

**Mikromechanische Charakterisierung
multifunktionaler NIPU-Materialien und
NIPU-(Nano)Komposite**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Stephan Weyand
aus Weiskirchen (Saarland)

Tag der mündlichen Prüfung: 06. März 2020

Hauptreferent:

Prof. Dr. Oliver Kraft

Korreferent:

Prof. Dr. Ruth Schwaiger



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Der Klimawandel und die damit verbundene Notwendigkeit zur Reduktion von CO₂-Emissionen, die drohende Verknappung fossiler Ressourcen sowie das gestiegene Umweltbewusstsein beim Verbraucher bringen neue Impulse in der Kunststoffentwicklung. Hierbei geht der Trend weg von einer fossilbasierten Rohstoffbasis hin zu „grünen“ und klimaneutralen Produkten mit geringem ökologischen Fußabdruck.

Im Hinblick auf nachhaltige Entwicklungen bietet die isocyanatfreie Polyurethanchemie einen eleganten Zugang zu kohlendioxidneutralen Materialien. Zwar ist die Synthese von isocyanatfreien Polyurethanen (*engl. non-isocyanate polyurethanes*, NIPU) durch die Härtung von polyfunktionalen cyclischen Carbonaten mit aliphatischen Aminen lange bekannt, hat diese heute aufgrund der aktuellen Anforderungen und der Suche nach grünen Produkten neue Aktualität erlangt. Ihre Besonderheit liegt dabei auf der chemischen Fixierung von CO₂ zur Bildung der cyclischen Carbonatmonomere.

In der vorliegenden Arbeit werden neuartige NIPU-Systeme und NIPU-Hybridbeschichtungen mit Hilfe von fortschrittlichen Nanoindentationsmethoden untersucht, um ein vertieftes Verständnis über die Wechselbeziehungen zwischen den strukturellen Parametern und den ablaufenden mikromechanischen Prozessen auf der lokalen Ebene zu erhalten. Es wird gezeigt, dass das Eigenschaftsprofil der Materialien entscheidend von der Struktur und Funktionalität der NIPU-Bausteine geprägt wird und über diese Parameter maßgeschneidert werden kann. Weiterhin wird anhand mikroskaliger Dehnratenwechselversuche die Rolle neu entwickelter Hybridcarbonate auf das Verformungsverhalten bewertet sowie unter Verwendung eines Hochtemperatur-Indentationssetups deren Einfluss auf die Relaxationsdynamik der Hybridbeschichtungen untersucht.

Abstract

Climate change and the associated need to reduce CO₂ emissions, the impending scarcity of fossil resources, and increased consumer awareness of the environment are giving new impetus to plastics development. The trend is moving away from a fossil-based raw material basis towards “green” and climate-neutral products and processes with a reduced carbon footprint.

In terms of sustainable development, isocyanate-free polyurethane chemistry provides elegant access to carbon dioxide-neutral materials. Although the synthesis of so called non-isocyanate polyurethanes (NIPU) by the curing of polyfunctional cyclic carbonates with aliphatic amines has long been known, it has now become more relevant due to the current requirements and the search for greener products. Their specific characteristic lies in the chemical fixation of CO₂ to form the cyclic carbonate monomers.

In this work, novel NIPU systems and NIPU hybrid coatings are investigated by advanced nanoindentation methods to gain a deeper understanding of the interrelationships between the main structural motifs and ongoing micro-mechanical processes at the local scale. It is shown that the property profile of NIPU materials is decisively influenced by the structure and functionality of the molecular building blocks and can be tailored by these parameters. Furthermore, the role of newly developed multifunctional hybrid cyclic carbonates on the deformation behavior is evaluated on the basis of nanoindentation strain rate jump tests, and their influence on the relaxation dynamics of the hybrid coatings is illustrated by using a high-temperature nanoindentation setup.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM) des Karlsruher Instituts für Technologie. Die außergewöhnlich freundschaftliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Aus diesem Grund möchte ich mich herzlich bei allen Institutsmitgliedern für ihre Unterstützung und die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Oliver Kraft danke ich für das Angebot des Promotionsthemas sowie für die Übernahme des Hauptreferats und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Ruth Schwaiger für die Betreuung dieser Arbeit, ihre unermüdliche Hilfe und die vielen guten Ideen, die meine Arbeit zusätzlich vorangebracht haben. Der mir gewährte wissenschaftliche Freiraum sowie die Möglichkeit meine Ergebnisse weltweit vorzustellen haben erheblich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Zudem möchte ich mich für die kritische Durchsicht und das umfangreiche Korrekturlesen bedanken.

Der Baden-Württemberg Stiftung danke ich für die Finanzierung meiner Promotion im Rahmen des grünPUR-Projekts (BioMatS-02). In diesem Zusammenhang möchte ich besonders meinen Kooperationspartnern Dr. Hannes Blattmann, Dr. Vitalij Schimpf, Burkhardt Pössel (FMF Freiburg) und Tim Kampowski (Plant Biomechanics Group, Freiburg) für die tolle Zusammenarbeit danken. Dr. Hannes Blattmann und Dr. Vitalij Schimpf möchte ich gerne meinen speziellen Dank aussprechen. Ohne die Bereitstellung geeigneter Proben, die zügige Umsetzung individueller Wünsche sowie die hilfreichen Einblicke in die NIPU-Synthese wäre diese Arbeit erst gar nicht möglich gewesen.

Meinem ehemaligen Büronachbarn, Thomas Kreuter möchte ich besonders für die Herstellung der Mikrodrucksäulen danken sowie für die vielen

humorvollen Gespräche über das alltägliche Leben. Herrn Ewald Ernst gilt ebenso mein Dank für die handfeste Unterstützung bei diversen kleineren und größeren Arbeiten. Zudem möchte ich mich bei Frau Jana Herzog für die Unterstützung bei allerlei organisatorischen Dingen und die netten Gespräche zwischendurch bedanken. Allen weiteren kleinen und großen Helfern, die an dieser Stelle nicht namentlich genannt sind gilt ebenfalls mein besonderer Dank.

Ein besonders großes Dankeschön gilt, neben allen Kolleginnen und Kollegen des IAM-WBM, Thomas Kreuter, Jin Wang, Dr. Karsten Woll, Oleg Birkholz und Tobias Neuhauser. Vor allem danke ich euch für die vielen außerdienstlichen Momente, die immer für eine Ablenkung von Arbeit und Stress gesorgt haben. Danke!

Neben all meinen Freunden gilt ein besonders herzlicher Dank meiner Mutter Monika für die nicht zu unterschätzende Unterstützung während meines gesamten Studiums und der kompletten Zeit, in welcher diese Arbeit entstanden ist. Zu guter Letzt bedanke ich mich von ganzem Herzen bei meiner Frau Valerie für ihre unendliche Geduld, ihr großes Verständnis und die riesige Unterstützung, die sie mir entgegengebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Aufbau und Struktur	5
2.2 Lineare Viskoelastizität - Dynamisch mechanische Prozesse	7
2.3 Polymerdynamik	10
2.3.1 Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur	10
2.3.2 Der Glasübergang - strukturelle Relaxation	12
2.3.3 Sekundäre Relaxationen	14
2.4 Crazing und nanostrukturell initiierte Verformungsprozesse	16
2.4.1 Crazing	17
2.4.2 Schertransformation	19
2.5 Mikroskalige Charakterisierung viskoelastischer Materialien	22
3 Von klassischen Polyurethanen zu biobasierten Polyhydroxyurethanen	27
3.1 Synthese isocyanatfreier Polyhydroxyurethane durch Polyaddition	29
3.2 Biobasierte Polyhydroxyurethan-Netzwerke	32
3.3 Anorganisch-organische Polyhydroxyurethane und strukturähnliche Polymere	35

4 Experimentelle Methoden	39
4.1 Nanoindentation	39
4.1.1 Lokale Charakterisierung viskoelastischer Materialparameter	42
4.1.2 Lokale Dehnratenabhängigkeit	45
4.1.3 Hochtemperaturindentation	48
4.2 Mikroskalige Ritzexperimente und topographische Untersuchungen	51
4.3 Mikrodruckversuche	54
4.3.1 Probenpräparation	55
4.3.2 Durchführung und Auswertung	57
5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ausgewählter Polyhydroxyurethane	59
5.1 Einleitung	59
5.2 Materialsysteme und Probenherstellung	60
5.2.1 Probengeometrie	61
5.2.2 Biobasierte PHU-Duroplaste	62
5.2.3 Neuartige PHU-Materialien auf Basis von Polyethylenimin	63
5.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	65
5.3.1 Abgrenzung des linear-viskoelastischen Regimes	65
5.3.2 Einfluss der Amin- und Carbonatstruktur	68
5.3.3 Einfluss der Molekülfunktionalität	73
5.4 Diskussion	76
5.4.1 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	76
5.4.2 Verformungsinduzierte Versteifung	82
5.5 Schlussfolgerungen	87
6 Bewertung der Schadenstoleranz innovativer Hybridbeschichtungen	89
6.1 Einleitung	89

6.2 PHU-Hybridbeschichtungen	91
6.3 Charakterisierung der Kratzbeständigkeit	94
6.3.1 Einfluss der Ritzgeschwindigkeit und Hybridbausteine	94
6.3.2 Verformungs- und Schädigungsmorphologie in der Ritzfurche	100
6.4 Verformungs- und Schädigungsverhalten	105
6.4.1 Dehnratenabhängige Verformung und Aktivierungsvolumen	105
6.4.2 Mikrodruckversuche	110
6.5 Diskussion	118
6.5.1 Bewertung der Kratzbeständigkeit	118
6.5.2 Verformungsverhalten und -mechanismen	122
6.5.3 Schädigungsverhalten	134
6.6 Schlussfolgerungen	136
7 Thermomechanische Experimente auf der Mikroskala	139
7.1 Einleitung	139
7.2 Thermomechanik von PHU-Hybriden	141
7.2.1 Zeit-Temperatur-Superposition	141
7.2.2 Einfluss der Hybridbausteine	149
7.3 Diskussion	153
7.3.1 Verhalten auf der Mikro- und Makroskala	154
7.3.2 Relaxationsdynamik am Glasübergang	159
7.4 Schlussfolgerungen	165
8 Zusammenfassung	167
Literatur	171
Abbildungsverzeichnis	201
Tabellenverzeichnis	204

Anhang	205
A Helium-Ionen-Mikroskopie	205
B SRIM-Simulationen	209

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Wichtige Abkürzungen

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
NIPU	isocyanatfreie Polyurethane, <i>engl. non-isocyanate polyurethane</i>
PU	Polyurethan
PHU	Polyhydroxyurethan
IPDA	Isophorondiamin
HMDA	Hexamethylendiamin
DDA	Diaminododecan
TMPGC	carbonatisierter Trimethylolpropanpolyglycidylether
PGC	carbonatisierter Pentaerythritpolyglycidylether
PEI	Polyetylenimin
PC	Propylencarbonat
CSO	carbonatisiertes Sojabohnenöl, <i>engl. carbonated soy bean oil</i>
CLO	carbonatisiertes Leinsamenöl, <i>engl. carbonated linseed oil</i>
POSS	Polyedrische oligomere Silsesquioxane
WLF	Williams-Landel-Ferry
STZ	Schertransformationszone

CSM	Kontinuierliche Kontaktsteifigkeitsmessung, <i>engl. continuous stiffness measurement</i>
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
AFM	Rasterkraftmikroskopie, <i>engl. atomic force microscopy</i>
FIB	fokussierter Ionenstrahl, <i>engl. focused ion beam</i>
SE	Sekundärelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
HIM	Helium-Ionen-Mikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, <i>engl. differential scanning calorimetry</i>
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
HN	Havriliak-Negami

Wichtige Symbole

E^*	komplexer Elastizitätsmodul
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
$\tan \delta$	Verlustfaktor
δ	Phasenverschiebung
$\sigma(t)$	zeitabhängige Spannung
$\varepsilon(t)$	zeitabhängige Dehnung
ε_{tech}	technische Dehnung
ω	Anregungskreisfrequenz
a_T	horizontaler Verschiebungsfaktor
b_T	vertikaler Verschiebungsfaktor
f	Messfrequenz
T	Temperatur
T_{Ref}	Referenztemperatur

C_1^g, C_2^g	universelle WLF-Konstanten
C_1, C_2	materialspezifische WLF-Konstanten
T_g	Glasübergangstemperatur
s^{-1}	Einheit der Dehnrate
τ	Scherspannung
γ^T	Schubdehnung
Ω_f	Volumen einer plastischen Scherzone
k_B	Boltzmann-Konstante
V^*	Scheraktivierungsvolumen
$\dot{\gamma}$	effektive Scherrate
d	Durchmesser
F_t	oszillatorische Kraftschwingung
F_0	Kraftamplitude
$z(t)$	zeitabhängiges Verschiebungssignal
$z(0)$	Wegamplitude
K_f	Rahmensteifigkeit
K_c	Kontaktsteifigkeit
D_c	Kontaktdämpfung
K_i	Federkonstante
D_i	Dämpfungskoeffizient
ν	Poissonzahl
$\dot{\epsilon}$	Dehnrate
h	Eindringtiefe, Verschiebung
\dot{h}	Änderung der Eindringtiefe / Verschiebung pro Zeit
P	Last
\dot{P}	Lastrate
F_A	Auflagekraft
F_{max}	Maximalkraft
F_N	Normalkraft
η	elastisches Rückfedervermögen

KAPITEL 1

Einleitung und Motivation

Die wachsende Weltbevölkerung und damit verbundene Verknappung fossiler Ressourcen, zunehmende Umweltbelastungen sowie das gestiegene öffentliche Bewusstsein für Nachhaltigkeit treiben die industrielle Entwicklung biobasierter Innovationen in den verschiedensten Industriezweigen. Dabei zählt die Kunststoffindustrie, mit einer zu erwartenden Produktionskapazität von etwa 400 Mio. Tonnen im Jahre 2020 [1], zu einem der wichtigsten Bereiche für die Einführung innovativer Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen oder biobasierten Prozessen. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung und um den heutigen technologischen Ansprüchen gerecht zu werden, sind in der Polymer-Chemie in den letzten Jahren viele Anstrengungen unternommen worden. Ziel dabei ist es häufig, alternative Kohlenstoffquellen für die Herstellung von Basismolekülen zu entdecken und ökonomisch effiziente Synthese- und Prozessstrategien unter Einbeziehung der Konzepte der *Grünen Chemie* [2] zu etablieren.

Isocyanatfrei hergestellte Polyurethane (*engl. non-isocyanate-polyurethanes*, NIPU) eröffnen den Zugang zu einer völlig neuartigen Polymerklasse, deren Synthese aus Biorohstoffen und Kohlendioxid möglich ist, ohne den Einsatz toxischer Zwischenstufen erforderlich zu machen. Obwohl die

isocyanatfreie Darstellung von Polyurethanen lange bekannt [3] und aus technologischer Sicht hochattraktiv ist, wurde das Anwendungspotential von NIPU-Materialien bisher noch nicht vollständig erschlossen. Dabei steht bereits heutzutage ein modulares Baukastensystem zur Verfügung, um aus wenigen molekularen Bausteinen eine große Vielfalt an NIPU-Materialien zu synthetisieren. Neueste Entwicklungen gehen mittlerweile dahin, NIPUs mit anorganisch-organischen Nanobausteinen zu verknüpfen, um Materialien mit neuartigen strukturellen und physikalischen Eigenschaften zu schaffen und somit weitere technische Anwendungsfelder, wie z.B. in der Lack- und Beschichtungstechnologie, zu erschließen.

Eine Grundvoraussetzung für die Erweiterung potentieller Einsatzgebiete sowie für die gezielte Weiterentwicklung dieser Polymerklasse stellt ein exaktes Wissen der Zusammenhänge zwischen den strukturellen Parametern und der unter dem jeweiligen Belastungszustand ablaufenden mikromechanischen Prozesse und Mechanismen dar. NIPU-Materialien zeichnen sich trotz der relativ einfachen chemischen Synthesebausteine durch komplexe molekulare und supramolekulare Strukturen aus. Typische Beispiele für letztere sind NIPU-Nanoverbundmaterialien bzw. NIPU-Hybride. Dabei stellt sich insbesondere im Hinblick auf die strukturelle Vielfalt und Komplexität die Frage, ob die ablaufenden mikromechanischen Prozesse in ähnlich komplexer Art und Weise das Materialverhalten bestimmen. Es reicht daher im Allgemeinen nicht aus die Materialeigenschaften auf der makroskopischen Größenskala zu kennen. Vielmehr müssen die orts aufgelösten Eigenschaften auf der (Sub)Mikrometerskala analysiert und mit der Struktur korreliert werden. Hieraus leitet sich unmittelbar die Notwendigkeit ab, NIPU-Materialien unter Verwendung moderner Charakterisierungsmethoden zu bewerten, die eine erhöhte Werkstoffinformation im Vergleich mit konventionellen Methoden liefern. Dies ist aus der Literatur so bisher nicht bekannt und könnte völlig neuartige Einblicke in die Mikromechanik von isocyanatfrei hergestellten Polyurethanen ermöglichen.

Der Fokus der vorliegenden Dissertation richtet sich daher gezielt auf die mikromechanische Charakterisierung isocyanatfrei hergestellter Polyhydroxyurethane (PHU) – eine der technologisch bedeutendsten NIPU-Klassen – sowie neu entwickelter PHU-Hybridmaterialien. Dabei hat die Beschreibung der grundlegenden Effekte und Mechanismen in Abhängigkeit von der molekularen Struktur der chemischen Bausteine und insbesondere von der Polymertopologie mit Hilfe fortschrittlicher Nanoindentationsmethoden den ersten Meilenstein dieser Arbeit dargestellt. Als Werkstoffsysteme für die Untersuchungen wurden sowohl bekannte PHU-Duroplaste [4], als auch neu entwickelte Modellsysteme auf Basis hyperververzweigter Molekulararchitekturen herangezogen. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet und damit auch aus technologischer Sicht wertvolle Informationen für neue NIPU-Entwicklungen gewonnen.

Eine weitere Zielstellung bestand darin, die Schadenstoleranz neu entwickelter PHU-Hybridbeschichtungen grundlegend zu untersuchen und die tribologischen Mikrovorgänge mit den ablaufenden Schädigungsprozessen zu verknüpfen. Von besonderem Interesse war dabei die Frage, inwiefern die Einbringung von neu entwickelten anorganisch-organischen Hybridcarbonaten die Kratzbeständigkeit der Beschichtungen beeinflusst. Zur Klärung dieser Frage wurden mikroskalige Ritzexperimente durchgeführt, um insbesondere das Rückfederungsverhalten der Hybridbeschichtungen näher zu betrachten. Ergänzend dazu erfolgte eine detaillierte Bewertung der ablaufenden Verformungs- und Schädigungsprozesse und der damit verbundenen Mechanismen sowohl auf Basis lokaler Dehnratenwechselversuche als auch durch mikroskalige Druckversuche. Außerdem haben hochauflösende Analysen mit Hilfe der Helium-Ionen-Mikroskopie und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zum Verständnis der elementaren Prozesse sowie deren Beeinflussung infolge der strukturellen Änderung vom rein organischen Polymer hin zum Hybridmaterial beigetragen.

Aufgrund des hohen Entwicklungspotentials von PHU-Hybriden wurde darüber hinaus der Einfluss einer thermo-mechanischen Beanspruchung auf das lokale Materialverhalten, insbesondere auf die viskoelastischen Kennwerte, charakterisiert. Mit der Implementierung einer laserbasierten Hochtemperatureinheit in den Funktionsaufbau des Nanoindenters wurde die Charakterisierung der zeitabhängigen Materialeigenschaften bei erhöhten Temperaturen auch in Abhängigkeit vom Anteil der anorganischen Komponente realisiert.

Die vorliegende Arbeit liefert demzufolge einen wesentlichen Beitrag zur mikromechanischen Charakterisierung neu entwickelter (Hybrid)-Polyhydroxyurethane und schafft somit die Basis für ein skalenübergreifendes Verständnis der Materialeigenschaften.

KAPITEL 2

Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Aufbau und Struktur

Der grundlegende Aufbau von Polymeren besteht aus makromolekularen, organischen Verbindungen, die entweder synthetisch oder durch Umsetzung von Naturstoffen gewonnen werden können. Diese Makromoleküle sind im einfachsten Fall durch die fortgesetzte kovalente Bindung gleichartiger Polymerelemente, den sogenannten Monomeren, aufgebaut [5]. Die Morphologie des Polymersystems und dessen Eigenschaften werden wesentlich durch den chemischen Aufbau der an der Strukturbildung beteiligten Molekül- bzw. Polymerketten geprägt. Beispielsweise können diese linearer Natur sein oder mehrere Substituenten unterschiedlicher Größe aufweisen, deren Anordnung entlang der Hauptkette die Taktizität* bestimmt. Bedingt durch die hohe Flexibilität der Polymerketten nehmen diese thermodynamisch begünstigte Zustände in Form von Knäueln ein, die sich wiederum untereinander vielfältig durchdringen und auf der globalen Ebene eine

*) Unter Taktizität versteht man gemäß IUPAC-Nomenklatur [6] die Regelmäßigkeit, mit der die konfigurativen Repetiereinheiten in der Hauptkette eines Makromoleküls aufeinanderfolgen

amorphe Struktur ausbilden. Dabei kann jedoch auf der lokalen Ebene die Mikrokonformation der Molekülketten eine Vielzahl unterschiedlicher Anordnungsmöglichkeiten einnehmen, wie anhand von Abbildung 2.1 gezeigt. Trotz der chemischen Einheitlichkeit, bezogen auf die Grundbausteine der Polymerkette, können sich unterschiedliche Ordnungszustände innerhalb der Polymerstruktur ausbilden. Unter diesem Aspekt lassen sich geordnete kristalline Strukturbereiche eingliedern, wobei deren Ausbildung insbesondere durch die Taktizität der Polymerkette bestimmt wird [7]. Die Kristallisation läuft allerdings nur selten vollständig ab, wodurch der molekulare Aufbau des Polymers durch die Anordnung von amorphen und kristallinen Gebieten geprägt wird. Dieser Zustand wird als teilkristallin bezeichnet.

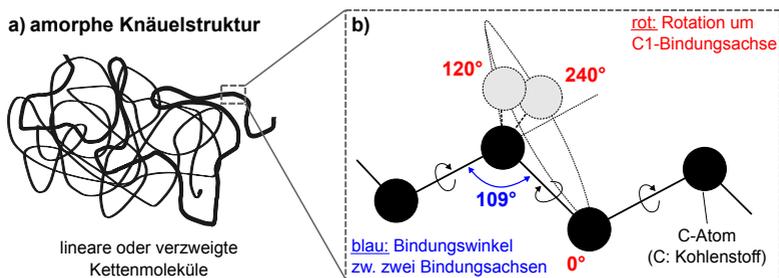


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Polymerknäuels auf der globalen und lokalen Strukturebene. **a)** Auf der globalen Ebene wird die makromolekulare Struktur amorpher Polymere durch die willkürliche Anordnung der Polymerketten geprägt. Es sind keine regelmäßigen Abstände oder bevorzugte Orientierungen der Ketten zu erkennen. **b)** Die lokale Strukturebene (sog. Primärstruktur) beschreibt hingegen den strukturellen Aufbau der Polymerkette (Typ und Anordnung der enthaltenen Atome, Art der Verknüpfung) sowie die Konformation bestimmter chemischer Gruppen. Unterschiedliche Konformationen (Anordnungsmöglichkeiten) in einem Molekül entstehen dabei durch die Rotation um die Bindungsachsen des Polymergerüsts, wie anhand der möglichen Winkelstellungen (rot) gekennzeichnet wird. In Anlehnung an [7].

Werden hingegen die einzelnen Kettenmoleküle miteinander verknüpft spricht man von einem „Polymernetzwerk“. Die Ausbildung des Netzwerks

kann sowohl durch chemische Bindungen zwischen den Polymerketten als auch durch physikalische Wechselwirkungen, wie Verschlaufungen (vgl. Abbildung 2.1) verursacht werden. Durch die intermolekulare Verknüpfung der Ketten hin zu einem einzigen zusammenhängenden Makromolekül verändert sich deren makroskopisches Verhalten signifikant. Dabei kann die Generierung der chemischen Verknüpfungsstellen beispielsweise über sogenannte Vernetzter initiiert werden. Zu den wohl bekanntesten Vertretern kovalent gebundener Netzwerke zählen Elastomere (weitmaschig vernetzt) oder hochvernetzte Duroplaste. Diese technologisch bedeutsamen Polymerklassen wurden bisher intensiv untersucht [8]. Dem stehen wesentlich weniger systematische Arbeiten zu isocyanatfreien Duroplasten gegenüber.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten mikromechanischen Charakterisierungsmethoden (siehe Kapitel 4) sollen die Zusammenhänge zwischen der molekularen sowie topologischen Struktur der betrachteten Polymersysteme und die damit verbundenen Änderungen der Materialeigenschaften aufklären. Unter anderem kommt der Untersuchung der ablaufenden Verformungsprozesse als Reaktion auf einen externen Stimulus eine zentrale Bedeutung zu.

2.2 Lineare Viskoelastizität - Dynamisch mechanische Prozesse

Im Bereich kleiner Spannungen und Fließgeschwindigkeiten wird das mechanische Verhalten von elastischen Festkörpern und Flüssigkeiten durch die linearen Gesetze von Hooke bzw. Newton beschrieben [9]. Bei Polymeren bestimmen sowohl Festkörper- als auch Flüssigkeitseigenschaften in komplexer Art und Weise das grundlegende Materialverhalten. Sie zählen daher zur Gruppe der viskoelastischen Stoffe und nehmen eine Sonderstellung zwischen den beiden Grenzfällen, ideal elastisch bzw. ideal viskos ein. Es existieren eine Vielzahl phänomenologischer Theorien (z.B. das

Rouse-Modell [10]) und Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens. Zu den bekanntesten zählen sicherlich das Maxwell oder das Kelvin-Voigt Modell [11]. Hier versucht man durch die Kombination von Feder-Dämpfer-Elementen die Gesetze von Hooke und Newton so zu verknüpfen, dass das reale Verhalten viskoelastischer Medien in guter Näherung wiedergegeben wird. Dabei werden die Moduln als zeit- bzw. frequenzabhängige Funktionen definiert.

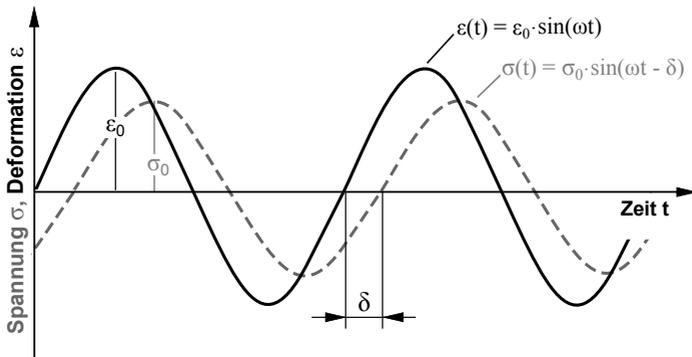


Abbildung 2.2: Materialantwort eines viskoelastischen Materials bei einer sinusförmigen periodischen Anregung. Die vorgegebene Funktion der Deformation $\epsilon(t)$ und die resultierende Spannungsantwort $\sigma(t)$ weisen zwar die gleiche Frequenz auf, sind aber um den Phasenwinkel δ gegeneinander verschoben; nach [9].

Wird ein viskoelastisches Material einer harmonischen (sinusförmigen) Beanspruchung unterworfen, reagiert es innerhalb der viskoelastischen Linearitätsgrenzen mit einem zwar zeitlich verzögerten, aber weiterhin sinusförmigen Antwortsignal gleicher Frequenz. Dabei gilt die lineare Viskoelastizität exakt nur für den Bereich kleiner Beanspruchungen. In Abbildung 2.2 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Als Antwort auf eine harmonische Verformung

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

erhält man das zeitverzögerte Spannungssignal

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t - \delta) \quad (2.2)$$

mit der Verformungsamplitude ε_0 , der Spannungsamplitude σ_0 und der Kreisfrequenz ω der Schwingung. Die zeitliche Verzögerung, als Konsequenz intrinsischer Verlustprozesse, wird durch den Phasenwinkel δ ausgedrückt. Dieser stellt ein Maß für die Dämpfung dar und kann zur weiteren Berechnung spezifischer Materialkennwerte genutzt werden. Hierfür wird das Spannungssignal gemäß Gleichung 2.2 unter Anwendung des Additionstheorems[†] folgendermaßen umgeformt [9]:

$$\sigma(t) = \underbrace{\sigma_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t)}_{\text{gespeicherter Anteil}} - \underbrace{\sigma_0 \cdot \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t)}_{\text{dissipierter Anteil}} \quad (2.3)$$

Der erste Term in Gleichung 2.3 repräsentiert den Anteil, der in Phase mit der Deformation ist ($\delta = 0$), während der zweite Term gegenüber der Deformation eine Phasenverschiebung von 90° aufweist. Eine Vereinfachung dieser Beschreibung gelingt mit deren Überführung in den komplexen Zahlenraum. Mit $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t)}$ und $\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}$ lässt sich der komplexe Elastizitätsmodul E^* wie folgt definieren [12]:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}}{\varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t)}} = |E^*| \cdot e^{i\delta} = E' + iE'' \quad (2.4)$$

Nach dieser Definition wird E' als frequenzabhängiger Speichermodul (Realteil) bezeichnet und kann als ein Maß für die Elastizität eines Materials verstanden werden, während der Verlustmodul E'' (Imaginärteil) die irreversibel dissipierten Anteile während einer Belastungsperiode charakterisiert. Eine weitere wichtige Kenngröße stellt der Verlustfaktor $\tan \delta$ dar, der das

[†]) Formal kann dies durch das Umformen von Gleichung 2.2 mit $\sin(\omega t - \delta) = \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t) - \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t)$ geschehen

Dämpfungsverhalten eines Materials widerspiegelt. Nach Gleichung 2.5 beschreibt dieser das Verhältnis der beiden frequenzabhängigen Moduln. Dominieren die elastischen Eigenschaften das Materialverhalten, so ist $\tan \delta < 1$. Bestimmen hingegen die viskosen Anteile die Stoffeigenschaften, so ist $\tan \delta > 1$.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (2.5)$$

2.3 Polymerdynamik

2.3.1 Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur

Grundsätzlich basiert die Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Materialeigenschaften auf den gleichen elementaren Mechanismen wie deren Zeitabhängigkeit. Jeder molekulare Bewegungs- bzw. Umlagerungsprozess benötigt bis zur Einstellung des Gleichgewichtes eine gewisse Zeit, die wiederum stark von der Temperatur abhängig ist. Ein Anstieg der Temperatur führt zu einer beschleunigten Gleichgewichtsbildung aufgrund thermisch aktivierter Umlagerungsprozesse. Andererseits verschieben sich viskoelastische Zustandsbereiche, wie z.B. der Glasübergangsbereich, zu höheren Temperaturen hin, wenn kurze Belastungszeiten bzw. hohe Messfrequenzen gewählt werden. Ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur nur die Geschwindigkeit der molekularen Prozesse und nicht deren Art oder Anzahl, bleibt die Gestalt der viskoelastischen Kennwertfunktionen entlang der logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse erhalten [13]. Man bezeichnet ein solches Material als „thermorheologisch einfach“, da alle Relaxationsprozesse die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Auf Grundlage dessen ist es möglich, den begrenzten experimentell zugänglichen Bereich unter Anwendung des sogenannten Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips zu erweitern. Die große Bedeutung des Prinzips ist darin begründet, dass bereits bei geringfügiger Änderung einer Eingangsgröße (Temperatur) ein breites Spektrum einer anderen Eingangsgröße (Frequenz) zugänglich wird.

Abbildung 2.3 soll dies anhand eines schematischen Beispiels verdeutlichen.

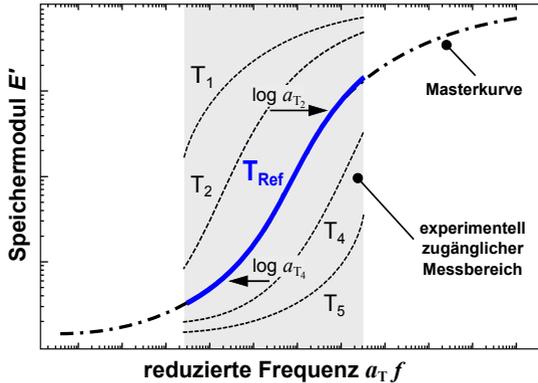


Abbildung 2.3: Konstruktion einer Masterkurve mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips bei der Referenztemperatur T_{Ref} . Die temperaturabhängigen Funktionswerte des Speichermoduls E' werden durch horizontale Verschiebung entlang der logarithmischen Frequenzachse um den Faktor a_T mit der Bezugsisothermen bei T_{Ref} überlagert. Nach der Verschiebungs-Operation erhält man die sogenannte Masterkurve als Funktion der reduzierten Frequenz $a_T f$. Der Parameter f steht für die jeweilige Messfrequenz. Der experimentell eingeschränkte Messbereich erweitert sich dadurch um mehrere Frequenzdekaden. Das analoge Vorgehen gilt für den Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$.

Die Kurvenschar in Abbildung 2.3 zeigt die temperaturabhängigen Funktionswerte von E' innerhalb des experimentell zugänglichen Mess- bzw. Frequenzbereiches (graue Markierung). Nach Auswahl der Referenztemperatur T_{Ref} werden diese durch Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Frequenzachse mit der Bezugsisothermen bei T_{Ref} zur Deckung gebracht. Dadurch wird es beispielsweise möglich, das Frequenzspektrum der Polymerdynamik über den experimentell zugänglichen Messbereich hinaus zu erfassen. Für Referenztemperaturen innerhalb des Glasübergangsbereiches kann auf den empirischen Verschiebungsansatz von Williams, Landel und

Ferry [14] zur mathematischen Beschreibung der temperaturabhängigen, horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T zurückgegriffen werden:

$$\log(a_T(T, T_{Ref})) = -\frac{C_1 \cdot (T - T_{Ref})}{C_2 + (T - T_{Ref})}, \quad (2.6)$$

wobei T die Messtemperatur repräsentiert. C_1 und C_2 sind polymerspezifische Konstanten, deren Werte von T_{Ref} abhängen. Wählt man die Glasübergangstemperatur als T_{Ref} so können die universellen WLF-Konstanten $C_1^g = 17,44$ und $C_2^g = 51,6$ K [14] in erster Näherung herangezogen werden. Die universellen Konstanten erlauben es sehr rasch, bei bekannter Glasübergangstemperatur, den korrekten Verschiebungsfaktor zu bestimmen.

Zusätzlich zur horizontalen Verschiebungs-Operation ist bei den meisten praktischen Messungen eine geringe Vertikalverschiebung der Kennwertisothermen um den Faktor b_T notwendig. Dieser resultiert aus temperaturabhängigen Dichteänderungen des Polymers und ist definiert als [15]:

$$b_T = \frac{\rho_{Ref} \cdot T_{Ref}}{\rho \cdot T}, \quad (2.7)$$

wobei ρ der Dichte des Polymers bei T und ρ_{Ref} der Dichte des Polymers bei T_{Ref} entspricht. Nach horizontaler und vertikaler Verschiebung der experimentellen Kennwertisothermen um die Faktoren a_T und b_T erhält man die sogenannte Masterkurve als Funktion der reduzierten Frequenz $a_T f$ (vgl. Abbildung 2.3). Der Parameter f steht für die jeweilige Messfrequenz.

2.3.2 Der Glasübergang - strukturelle Relaxation

Beim Erstarren einer glasbildenden Flüssigkeit oder einer Polymerschmelze aus dem flüssigen bzw. geschmolzenen Zustand in einen steifen und relativ spröden, glasartigen Zustand durchlaufen diese Substanzen den sogenannten Glasübergang. Dieser erstreckt sich über einen bestimmten Temperaturbereich, innerhalb dessen die Viskosität und damit verbunden die charakteristische Relaxationszeit des Systems kontinuierlich um meh-

rere Größenordnungen zunehmen. In makromolekularen Substanzen ist diese Relaxationszeit mit der Zeitantwort kooperativer (langreichweitiger) Umlagerungen der Kettensegmente verbunden. Man nennt diesen Relaxationsprozess auch Segmentrelaxation oder α -Prozess. Der Einfachheit halber wird der Glasübergangsbereich durch einen einzigen Wert dargestellt, der als Glasübergangstemperatur T_g definiert wird. Allerdings ist diese Definition eher unscharf, was im Folgenden kurz erläutert wird.

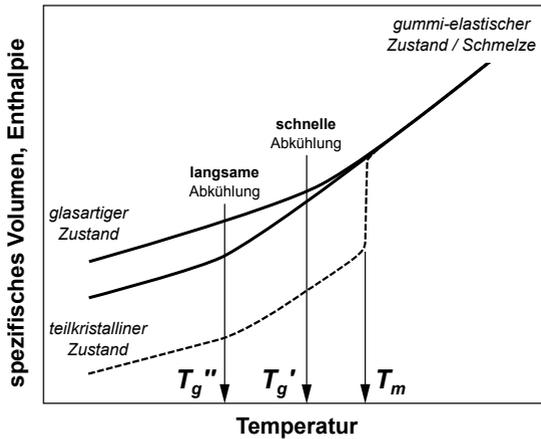


Abbildung 2.4: Allgemeine Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens oder der Enthalpie für ein amorphes und teilkristallines Polymer. Die vertikalen Linien bezeichnen die Glasübergangstemperaturen T_g' und T_g'' für unterschiedliche Abkühlraten sowie die Schmelztemperatur T_m der kristallinen Phase.

Die Physik des Glasübergangs ist bis heute noch nicht vollständig verstanden. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt kann beim Glasübergang keine diskontinuierliche Änderung der Enthalpie oder des spezifischen Volumens als Funktion der Temperatur, im Gegensatz zur Kristallisation, beobachtet werden. Aktuelle Modellvorstellungen verbinden diese kontinuierliche Änderung mit einem dynamisch heterogenen System, d.h. die charakteristi-

sche Relaxationszeit des Übergangs wird aus vielen Einzelprozessen – die auch miteinander koppeln können – zusammengesetzt und beruht nicht auf einem einzigen Prozess [16]. Allgemein wird davon ausgegangen, dass am Glasübergang weder ein Phasenübergang erster noch einer zweiter Ordnung vorliegt. Zudem wird T_g von der Heiz- bzw. Abkühlrate, der Vorbehandlung als auch von der verwendeten Messmethodik beeinflusst und stellt demnach keine materialspezifische Größe dar. Dies deutet stark auf kinetische Aspekte hin, weshalb neben der rein thermodynamischen Betrachtung [17] auch kinetische Theorien [18, 19] zur Beschreibung des Glasübergangs diskutiert werden.

2.3.3 Sekundäre Relaxationen

Zusätzlich zum Glasübergang können in dynamisch-mechanischen Experimenten an Polymeren weitere Relaxationsmoden beobachtet werden. Diese sogenannten Sekundärrelaxationen werden nach steigender Frequenz bzw. mit abnehmender Temperatur dem griechischen Alphabet nach benannt (β -, γ -Relaxation etc.).

Während der α -Prozess die kooperative Reorientierung von Kettensegmenten widerspiegelt, verhalten sich Sekundärrelaxationen wie lokalisierte Einzelprozesse im Glaszustand. Eine Vielzahl an experimentellen Untersuchungen wurde in der Vergangenheit durchgeführt, um den molekularen Ursprung dieser Relaxationsmoden zu verstehen [20–22]. Beispielsweise wird in Polymeren die β -Relaxation oftmals mit der Bewegung von nur einer Seitengruppe oder einer kleinen molekularen Einheit in Verbindung gebracht. Es gibt jedoch auch Polymere bei denen die sekundäre Relaxation eine kleine Bewegung eines Teils der Wiederholungseinheit an der Hauptkette beinhaltet [22]. Zudem wurde erkannt, dass β -Relaxationen sowohl von intramolekularen als auch von intermolekularen Freiheitsgraden herrühren können und maßgeblich von der thermodynamischen Geschichte des Materials beeinflusst werden [23, 24].

In Polymeren wird der β -Relaxationsmode, im Vergleich zu anderen Relaxationsmoden oftmals eine besondere Bedeutung im Hinblick auf das Materialverhalten beigemessen und innerhalb der Literatur kontrovers diskutiert [25–31]. Es ist bekannt, dass Polymere ein ausgeprägtes zeitabhängiges mechanisches Verhalten zeigen. Im Allgemeinen nimmt die für die plastische Verformung erforderliche Fließspannung mit abnehmender Temperatur oder zunehmender Dehnrates zu. Allerdings zeigten bereits frühe mechanische Tests einen signifikanten Übergang in der Dehnratenabhängigkeit des Materialverhaltens für eine Vielzahl glasartiger Polymere [29–31].

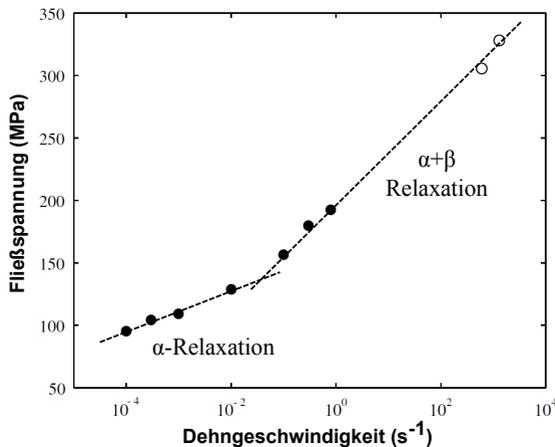


Abbildung 2.5: Ratenabhängigkeit der Fließspannung in Polymethylmethacrylat (PMMA) ermittelt über einen weiten Dehnratenbereich von $10^{-5} s^{-1}$ – $10^4 s^{-1}$ auf Basis von quasi-statischen Zugversuchen (geschlossene Kreise) sowie hochdynamischen Experimenten mittels einer Split-Hopkinson-Bar (offene Kreise). Der beobachtete „Knick“ oberhalb von $10^{-2} s^{-1}$ wird mit der Restriktion von β -Relaxationsprozessen in Verbindung gebracht [27].

Abbildung 2.5 zeigt exemplarisch die dehnratenabhängige Fließspannung von amorphem Polymethylmethacrylat über einen weiten Dehnratenbereich von $10^{-5} s^{-1}$ – $10^4 s^{-1}$. Oberhalb der Übergangsschwelle bei $10^{-2} s^{-1}$ weist

das Polymer eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der Dehnrage auf. Verschiedene Autoren interpretierten dieses Verhalten in Bezug auf die Ree-Eyring-Theorie [30, 32]. Im Rahmen dieser Theorie wird das mechanische Verhalten von Polymeren durch mehrere aktivierte Prozesse erklärt, die jeweils mit einem bestimmten (nicht näher bezeichneten) Freiheitsgrad der Polymerketten verbunden sind. Die Übergangsschwelle sowie der Grad der Dehnratenempfindlichkeit vor und nach dem Übergang sind dabei für das jeweilige Polymer einzigartig. Auf Basis dessen wurde in den darauffolgenden Jahren eine Korrelation zwischen dem beobachteten Übergang und sekundären Relaxationserscheinungen postuliert. Dabei wird angenommen, dass oberhalb der Übergangsschwelle neben dem α -Prozess auch sekundäre β -Prozesse zur Initiierung plastischer Fließprozesse aktiviert werden müssen [27–29]. Im Gegensatz dazu berichtet eine Studie an Polyester-Copolymer-Gläsern [33], dass die Aktivierung von sekundären β -Prozessen die Wechselwirkungen zwischen den Ketten verringert und damit die Energiebarrieren zum Abgleiten der Ketten reduziert, wenn eine äußere Belastung ausgeübt wird. Nach Auffassung der Autoren kann dieser Effekt mit einer „Schmierung“ auf molekularer Ebene verglichen werden.

2.4 Crazing und nanostrukturell initiierte Verformungsprozesse

In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick über ausgewählte Fließ- bzw. Verformungsprozesse gegeben, wobei sich die Darstellungen ausschließlich auf amorphe, glasartige Polymersysteme beschränken. Von besonderem Interesse sind hierbei die Bildung von Crazes bzw. crazeartigen Deformationszonen sowie nanostrukturell initiierte Fließprozesse in Form sogenannter Schertransformationszonen (STZ), dem Fließdefekt in amorphen Materialien [34].

2.4.1 Crazing

Kennzeichnend für das Phänomen des sog. Crazing ist die Ausbildung rissartiger Deformationszonen (*engl. Craze*), deren Wachstum senkrecht zur Hauptspannungsrichtung verläuft. Im Gegensatz zu Rissen tragen sie jedoch Last, da ihre Rissflanken von plastisch stark verstretchtem Polymermaterial, den sogenannten Craze fibrillen, überbrückt werden. Die grundlegenden Mechanismen der Crazekeimbildung sind bisher jedoch noch immer nicht vollständig verstanden [35]. Der heutzutage allgemein gültige Mechanismus der Craze-Einleitung und -Bildung kann wie folgt beschrieben werden: Die Craze-Einleitung erfolgt nur in örtlichen Dilatationsfeldern, wobei alle Gebiete einer Spannungskonzentration als potentielle Nukleationsquellen dienen können. Dabei unterscheidet man zwischen extrinsischen Crazes, die z.B. ausgehend von Oberflächenkerben wachsen, und intrinsischen Crazes, die ihren Ursprung an nanostrukturellen Heterogenitäten oder Mikroporen im Materialinneren haben [36].

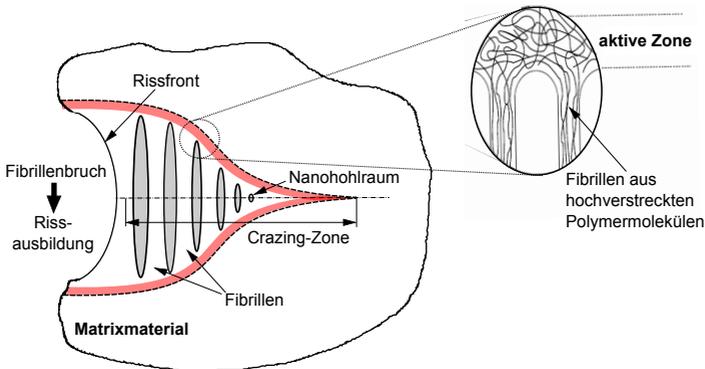


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Craze-Mechanismus und der charakteristischen Strukturdetails. Die Detaildarstellung verdeutlicht das Craze-Wachstum am Übergang der polymeren Matrix hin zum Craze, welches durch das Herausziehen von Fibrillen in der sogenannten aktiven Zone verursacht wird [37].

Abbildung 2.6 zeigt beispielhaft den Mechanismus der intrinsischen Craze-Bildung. Ausgehend von einer lokalen plastischen Deformation kommt es zur Hohlrumbaubildung gefolgt von der Fibrillierung des Polymermaterials. Bei der Fibrillenbildung werden die Makromoleküle aus der sogenannten aktiven Zone herausgezogen und Craze-Fibrillen von wenigen Nanometern bis zu einigen 10 nm gebildet. Dabei kann die sich einstellende Fibrillendicke durch experimentelle Parameter beeinflusst werden [38]. Ebenso wird der Prozess der Craze-Initiierung u.a. von topologischen Faktoren, wie der Verlaufs- bzw. Vernetzungsdichte mitbestimmt oder gänzlich unterdrückt [39, 40]. Das Längenwachstum vollzieht sich über weitere Hohlrumbaubildung bzw. Verstreckung und endet in der Überleitung zum Riss entlang des Craze. Eine Rissinitiierung kann dabei im Craze selbst erfolgen, indem stark verstreckte Craze-Fibrillen nach Überschreiten des maximalen Streckverhältnisses reißen. Der Rissfortschritt innerhalb des Craze läuft durch sukzessives Überspannen und Zerreißen der Fibrillen ab, wie Abbildung 2.7 in einem Craze in Polystyrol zeigt.

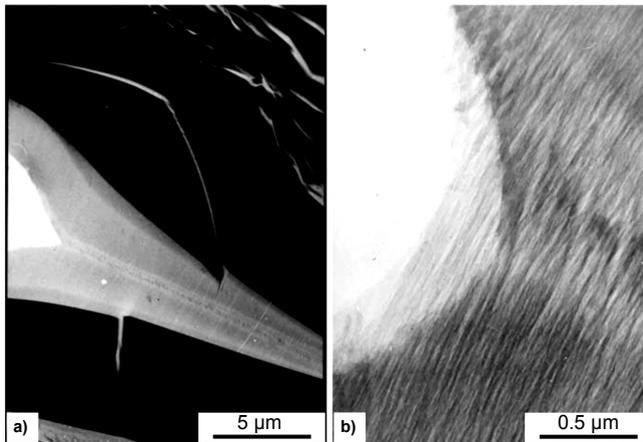


Abbildung 2.7: In-situ Experiment im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Charakterisierung des Rissausbreitungsmechanismus in Polystyrol. **a)** Übersichtsaufnahme der Rissausbreitung innerhalb eines Craze (von links nach rechts, Dehnungsrichtung senkrecht zur Aufnahme), **b)** Risseinleitung und -fortschritt finden im Craze durch nacheinander erfolgendes Überspannen und Zerreißen der Fibrillen statt [41].

2.4.2 Schertransformation

Die Schwierigkeit das Phänomen der plastischen Verformung in nicht-kristallinen Festkörpern zu beschreiben, ist darauf zurückzuführen, dass die Konzepte der Kristallplastizität nicht auf Materialien angewendet werden können, die keine weitreichende Fernordnung aufweisen. Durch die regellose Struktur der Moleküle in amorphen Polymeren stehen, im Gegensatz zu kristallinen Festkörper keine mobilen Defekte als Hauptträger der Plastizität, analog zu Versetzungen in Metallen, zur Verfügung [42]. Ebenso wenig besitzen amorphe Festkörper einen zu den Versetzungsquellen bei Kristallen äquivalenten Mechanismus.

Während anfängliche Theorien mit der Vorstellung verbunden waren, dass der grundlegende Plastizitätsmechanismus von glasartigen Polymeren durch die intramolekulare Kettenflexibilität gesteuert wird [43], basieren gegen-

wärtige Modellvorstellungen auf kooperativen Umordnungsprozessen von atomaren oder molekularen Clustern [42, 44, 45]. Eines der heutzutage allgemein akzeptierten Modelle zur Beschreibung dieser Prozesse ist das von Argon vorgeschlagene Konzept der Schertransformation [46, 47]. Obwohl dieses Konzept ursprünglich für metallische Gläser entwickelt wurde, werden Schertransformationen als Grundeinheit der plastischen Verformung sowohl in kovalent gebundenen Gläsern [48] als auch in glasartigen Polymeren anerkannt [49–51].

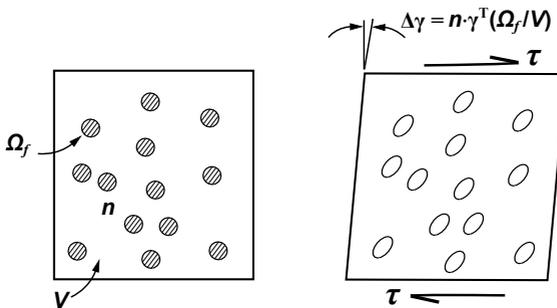


Abbildung 2.8: Modellvorstellung zur Beschreibung der Plastizität innerhalb eines repräsentativen Volumenelements auf Basis multipler Schertransformationen (entnommen aus [42]). Beim Anlegen einer Scherspannung τ löst diese im betrachteten Materialvolumen V multiple Schertransformationen n in den Volumenelementen Ω_f aus. Das Gesamtsystem wird dadurch in den verspannten Endzustand überführt, der durch eine Gesamtscherung $\Delta\gamma$ charakterisiert ist.

Dabei findet die irreversible Umlagerung nur in den Schertransformationszonen (STZ) statt, während sich die umgebende Matrix rein elastisch verformt. Eine Schertransformation kann als ein diskretes, irreversibles Ereignis zur Spannungsrelaxation angesehen werden, die im Gegensatz zu Versetzungen in Kristallen, immobil und in ihren Keimbildungsstellen fixiert vorliegen. Obwohl die genauen Abhängigkeiten zwischen der Aktivierung von STZ und der atomaren Nahordnung noch recht unklar sind, werden strukturelle Fluktuationen als potentielle Keimpunkte für STZ

angesehen. Beim Anlegen einer äußeren Spannung werden Schertransformationen daher bevorzugt an Stellen im Material stattfinden, die ein großes freies Volumen aufweisen und somit weich auf Scherung reagieren [42]. In Abbildung 2.8 ist dieses Szenario für das Materialvolumen V dargestellt. Innerhalb des Materialvolumens befinden sich schubweiche Domänen des Volumens Ω_f die als potentielle Keimpunkte für eine Schertransformation in Frage kommen. Unter einer hinreichend großen Scherspannung τ , werden innerhalb von Ω_f Scherprozesse ausgelöst. Die Gesamtdeformation des Materialvolumens V wird von einer Vielzahl Volumenelemente ($n \cdot \Omega_f/V$) getragen, welche dabei eine Schubdehnung γ^T erfahren. Dadurch erfährt das Gesamtsystem eine permanente Formänderung, welche durch die Gesamtscherung $\Delta\gamma$ charakterisiert ist. Dabei erfolgt die Überführung vom Ausgangszustand in den verspannten Zustand entweder durch eine rein mechanische Überwindung von sogenannten Aktivierungsbarrieren oder aber bei geringeren Spannungen mit Hilfe von thermischer Aktivierung. Berücksichtigt man, dass die Schertransformation sowohl in Richtung der angelegten Scherspannung τ als auch die Umkehrtransformation möglich ist, ergibt sich die effektive Scherrate $\dot{\gamma}$ zu

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\gamma^T \Omega_f \tau}{2k_B T}\right), \quad (2.8)$$

wobei $\dot{\gamma}_0$ ein vorexponentieller Faktor, τ die anliegende Scherspannung, T die Temperatur in Kelvin und k_B die Boltzmann-Konstante darstellen sowie ΔG die Aktivierungsenergie einer Schertransformation charakterisiert. Der Faktor 2 im Nenner der hyperbolischen Funktion dient der Berücksichtigung der Umkehrtransformation [52].

Die Verknüpfung von Gleichung 2.8 mit experimentell zugänglichen Größen ermöglicht die Bestimmung thermischer Aktivierungsparameter, die weitere Rückschlüsse auf den aktivierten Verformungsmechanismus erlauben. Einer der wichtigsten Aktivierungsparameter stellt das Scheraktivierungsvolumen V^* dar. Für hinreichend große Spannungen kann in Glei-

chung 2.8 die Näherung $\sinh(x) \approx 1/2 \cdot \exp(x)$ verwendet werden. Durch Logarithmieren und Umstellen vereinfacht sich die Ratengleichung zu

$$\ln(\dot{\gamma}) = \frac{\gamma^T \Omega_f}{2k_B T} \tau + A_1, \quad (2.9)$$

mit $A_1 = \ln \dot{\gamma}/2 - \Delta G/k_B T$. Nach Gleichung 2.9 kann V^* aus der Ableitung des natürlichen Logarithmus der Scherrate $\dot{\gamma}$ nach der anliegenden Scherspannung τ bestimmt werden. Folglich ergibt sich V^* nach Gleichung 2.10 zu [42, 53]

$$V^* \approx \gamma^T \Omega_f = 2k_B T \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau}. \quad (2.10)$$

2.5 Mikroskalige Charakterisierung viskoelastischer Materialien

In den letzten zehn Jahren ist die Nachfrage nach mikroskaligen Testverfahren und deren Anwendbarkeit auf viskoelastische Materialien deutlich gestiegen. Zu den Bereichen, die diese Nachfrage forcieren, gehören beispielsweise natürliche und synthetische Biomaterialien, funktionalisierte Polymeroberflächen, Fotolacke für die Nanoimprint-Lithographie, Festkörperelektrolyte in Dünnschichtbatterien, hochentwickelte technische Thermoplaste oder Hydrogele, um nur einige zu nennen [54–64]. Weiterhin rückt die temperaturabhängige Charakterisierung lokaler Materialeigenschaften immer stärker in den Fokus der wissenschaftlichen Gemeinschaft.

Seit ihrer Markteinführung hat die Nanoindentation entscheidend zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur, ihren Defekten und dem mechanischen Verhalten für die unterschiedlichsten Materialklassen beigetragen. Während der letzten 30 Jahre hat jedoch die Aktivität, die der Untersuchung von Metallen oder Keramiken gewidmet wurde, die Aktivität viskoelastischer Materialien deutlich übertroffen [65]. In diesem Zusammenhang eröffnete die Entwicklung und Einführung von dynamischen Nanoindentationsmethoden (siehe Unterabschnitt 4.1.1) neue und

vielfältige Möglichkeiten das komplexe Eigenschaftsprofil viskoelastischer Materialien auf der Mikroskala zu untersuchen. Das Potential der dynamischen Nanoindentation wurde bereits in frühen Studien von Loubet et al. [66] aufgezeigt. Sie führten frequenzabhängige Indentationsexperimente an Polyethylen niedriger Dichte bei zwei verschiedenen Temperaturen durch. Die resultierenden Ergebnisse zeigten, dass die quantitative Erfassung der lokalen viskoelastischen Eigenschaften unter Verwendung dynamischer Indentationsmethoden möglich ist und standen zudem in gutem Einklang mit literaturbekannten Erkenntnissen auf Basis makroskopischer Testverfahren. Seitdem wurden verhältnismäßig wenige Arbeiten zur Bestimmung lokaler viskoelastischer Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen veröffentlicht (u.a. [67–70]). Ein Großteil der nachfolgenden Studien fokussierte sich ausschließlich auf Raumtemperaturexperimente [71–74]. Unter Verwendung von abgeflachten Diamantspitzen wurden beispielsweise die viskoelastischen Kennwerte von plastifiziertem Polyvinylchlorid innerhalb eines Frequenzbereichs von 1 Hz–50 Hz untersucht und anhand von Vergleichsmessungen mittels dynamisch-mechanischer Analysen bewertet [75]. Die gewonnenen Resultate der mikroskaligen Charakterisierung zeigten eine gute Übereinstimmung mit den makroskaligen Referenzwerten auf Basis konventioneller dynamisch-mechanischer Analysen. Weiterführende Studien an verschiedenen Polyethylen-Typen [71] bestätigten das Potential dieser Messmethodik. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die lokalen viskoelastischen Kennwerte in direktem Zusammenhang mit dem Verzweigungsgrad des jeweiligen Polyethylen-Typs stehen. Verschiedene Polymerisationsverfahren führen teilweise zu dramatisch unterschiedlichen Eigenschaften, indem sie mehr oder weniger Kettenverzweigungen von der Hauptkette bewirken. Polyethylen hoher Dichte hat einen relativ geringen Verzweigungsgrad wodurch die Polymerketten dichter gepackt sind und folglich höhere intermolekulare Kräfte wirken. Makroskopisch resultiert dies in einem vergleichsweise hohen Speichermodul. Lineares Polyethylen niedriger Dichte weist demgegenüber wesentlich mehr Verzweigungen bzw. schwächere intermolekulare Wechselwirkungen auf, gekennzeichnet durch

einen niedrigen Speichermodul. Die gewonnenen Resultate zeigten wiederum eine gute Übereinstimmung mit makroskopischen Werten auf Basis dynamisch-mechanischer Analysen. Die Verwendung von abgeflachten Diamantspitzen sichert zudem durch die gleichbleibende Kontaktfläche eine stationäre harmonische Bewegung während der Messung und ermöglicht die Evaluierung des linear-viskoelastischen Grenzbereichs [72, 75]. Nur unter diesen Bedingungen ist die gemessene Frequenzantwort der Probe eindeutig mit dem realen Materialverhalten verknüpft.

Die Auseinandersetzung mit kontaktmechanischen Phänomenen auf der Mikroskala stellt ein weiteres aktives Forschungsfeld dar. Insbesondere die Entwicklung funktionaler Polymerbeschichtungen sei in diesem Zusammenhang hervorzuheben. Das Hauptaugenmerk vieler mikrotribologischer Untersuchungen liegt darauf grundlegende Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften zu erfassen und für die Entwicklung neuer Beschichtungskonzepte mit verbesserter Kratzbeständigkeit gezielt zu nutzen [76–78]. Besonders attraktiv erscheint die Modifizierung der organischen Polymermatrix mit nano-, meso- oder mikroskaligen Füllstoffen. Verschiedene Studien [79–82] haben gezeigt, dass der Einsatz von nanoskaligen Siliziumverbindungen die Kratzbeständigkeit der so erhaltenen Beschichtungen steigert. Einerseits wird dieser Effekt auf einen Anstieg der Härte durch die Anwesenheit von segregierten Nanopartikeln an der äußeren Oberfläche der Beschichtung zurückgeführt [79], während andererseits mikroskalige Ritz- und Indentationsversuche an einem Acryl-Melamin-Klarlack ein verbessertes Rückfederungsverhalten mit steigendem Gehalt an silizium-basierten Käfigverbindungen (sog. polyedrische Oligosilsesquioxane (POSS), siehe Abschnitt 3.3) belegen [82]. Darüber hinaus deuteten bereits frühe Untersuchungen verschiedener Homopolymere darauf hin, dass das grundlegende Materialverhalten unter tribologischer Beanspruchung eng mit den Materialeigenschaften, wie z.B dem Elastizitätsmodul [83, 84] verbunden sind.

Neben der Nanoindentation und mikrotribologischen Untersuchungen haben sich in den letzten Jahrzehnten weitere Testmethoden zur Bestimmung der lokalen Werkstoffeigenschaften entwickelt. Viele davon, wie z.B. Mikrodruckversuche [85], sind heutzutage etabliert und für das Verständnis der ablaufenden Prozesse auf der Mikroskala unverzichtbar. Die Möglichkeit, Proben mittels fokussierter Ionenstrahlen herzustellen, hat dabei geholfen, in den Mikro- und sogar Submikrometerbereich vorzudringen. Während eine große Zahl an Studien den Mikrodruckversuch anwendet um mechanische Größeneffekte oder das Verformungsverhalten von Metallen auf der Mikroskala zu untersuchen [86–88], wird die Methode nur selten auf dem Gebiet der Polymermechanik angewandt. Erste Ergebnisse zu Druckversuchen an Ionenstrahlgefertigten Epoxy-Mikrosäulen wurden von Wang et al. [89] berichtet. Die getesteten Säulen wiesen Durchmesser im Bereich von 5 μm bis zu 700 nm und Aspektverhältnisse von $\sim 3 : 1$ bis $\sim 4 : 1$ auf. Die systematische Reduzierung ihrer Größe vom Mikrometer- auf den Submikrometer-Maßstab war mit einer Zunahme der Streckgrenze und Bruchfestigkeit verbunden, wobei der Einfluss einer steifen Randschicht bedingt durch die Probenfertigung ausgeschlossen wurde. Den Größeneffekt schrieben die Autoren einer Änderung der Bindungsverhältnisse im Submikrometerbereich zu. Mit abnehmendem Säulendurchmesser nimmt der Anteil an schwachen Bindungen innerhalb des Polymernetzwerks ab, was zu einem Anstieg der Streckgrenze und Bruchfestigkeit führt.

KAPITEL 3

Von klassischen Polyurethanen zu biobasierten Polyhydroxyurethanen

Seit den 1940 - 50er Jahren hat der Einsatz von Polyurethanen z.B. in Form von Schaumstoffen, Elastomeren oder Beschichtungen für eine Vielzahl von Anwendungen deutlich zugenommen [90]. Die konventionelle Synthese von Polyurethanen verläuft über die Reaktion zweier Komponenten: Isocyanate und Polyole reagieren in einer Polyadditionsreaktion unter der Bildung der charakteristischen Urethan-Gruppe, wie in Abbildung 3.1 dargestellt [91, 92]. Weiterhin kann es bei der Bildung von Polyurethanen aus Isocyanaten und Polyolen zur Ausbildung von thermisch instabilen Allophanat-Einheiten kommen [93].

Die Polyurethanchemie ist vor allem eine Chemie der Isocyanate, da diese die bestimmende Gruppe der Reaktionspartner darstellen. Bedingt durch deren Toxizität fordert die Polyurethanherstellung einen hohen Sicherheitsaufwand. Im Allgemeinen werden Isocyanate durch die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen erhalten. Phosgen wiederum ist ein äußerst giftiger Stoff und darf industriell nur unter strengen Sicherheitsvorkehrungen genutzt werden.

3 Von klassischen Polyurethanen zu biobasierten Polyhydroxyurethanen

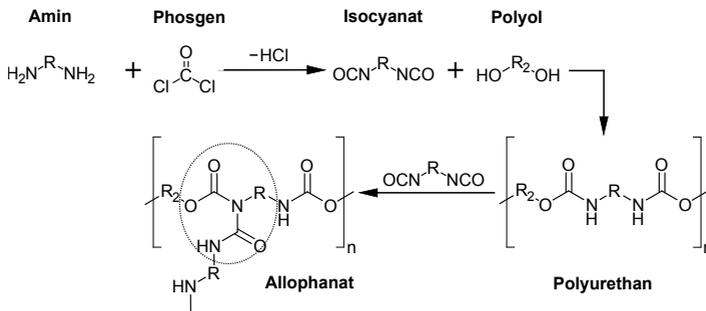


Abbildung 3.1: Herstellung von Isocyanaten und Weiterreaktion mit Polyolen zu Polyurethanen. Mögliche Nebenreaktion der Urethane mit Isocyanaten zu Allophanaten (übernommen aus [94]). Der Buchstabe R steht für einen organischen Rest.

Getrieben durch die Erschöpfung fossiler Rohstoffquellen, die gesellschaftlichen Sorgen über den globalen Klimawandel verknüpft mit dem Ziel der Reduzierung von umweltschädlichen und toxischen Substanzen, ist der Wechsel von einer fossilen zu einer erneuerbaren Rohstoffbasis von besonderem Interesse. In diesem Zusammenhang beschränkten sich die anfänglichen Fortschritte der Polyurethanforschung vorwiegend auf den Ersatz der Polyolkomponente durch Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Obwohl eine Fülle vielversprechender Polyolkomponenten (z.B. biobasierte Pflanzenöle und deren Derivate [95–97]) entwickelt wurden, können durch deren alleinige Anwendung die Nachteile des toxischen Isocyanats nicht eliminiert werden. Konfrontiert mit dieser Problematik hat die wissenschaftliche Gemeinschaft viele Jahre lang zur Entwicklung innovativer, isocyanantfreier Synthesestrategien, basierend auf den Prinzipien der *Grünen Chemie*, beigetragen [2, 98, 99].

3.1 Synthese isocyanatfreier Polyhydroxyurethane durch Polyaddition

Grundsätzlich kann die isocyanatfreie Herstellung von Polyurethanen (*engl.* non-isocyanate polyurethane, NIPU) durch Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen sowie durch die seltener angewandte Ringöffnungspolymerisation realisiert werden [98–100]. Im Sinne einer nachhaltigen und ressourcenschonenden Chemie zählt jedoch die Polyaddition von cyclischen Carbonaten mit Di- bzw. Polyaminen zu den attraktivsten und bestuntersuchten Syntheserouten. So wird die Zugabe von Lösungsmitteln überflüssig und unerwünschte Abspaltungsprodukte vermieden, wodurch diese Reaktionsart sowohl für lineare als auch für duroplastische Materialien besonders attraktiv erscheint. Weiterhin ist die einfache Zugänglichkeit der benötigten Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe positiv hervorzuheben [101]. Im Vergleich zur Polykondensation entstehen bei der Polyaddition sogenannte Polyhydroxyurethane (PHU), was auf die Ausbildung zusätzlicher Hydroxylgruppen zurückzuführen ist [102]. Aufgrund dieser strukturellen Charakteristik stellen PHUs eine interessante Alternative gegenüber strukturähnlichen, konventionellen Polyurethanen dar. Neben einer höheren thermischen Stabilität, bedingt durch die Abwesenheit von Allophanatgruppen wird insbesondere die Resistenz gegenüber organischen Lösungsmitteln erhöht [103, 104]. Andererseits steigt jedoch durch die Anwesenheit der zusätzlichen Hydroxylgruppen die Tendenz der Wasseraufnahme in PHUs [98, 105].

Abbildung 3.2 zeigt den oben genannten Additionsmechanismus hin zu isocyanatfreien Polyhydroxyurethanen. Zusätzlich werden mögliche Syntheserouten zur phosgenfreien Herstellung cyclischer Carbonate (sog. Fünfringcarbonate[‡]) aufgezeigt. Cyclische Carbonate, insbesondere Fünfringcarbo-

‡) Die Gewinnung von sechs-, sieben- und achtgliedrigen Carbonaten verläuft über mehrere Synthesestufen und ist bedeutend herausfordernder. Verglichen dazu sind fünfgliedrige Carbonate verhältnismäßig einfach aus biobasierten Ausgangsmaterialien zugänglich.

nate, nehmen in der isocyanatfreien Polyurethanchemie eine Schlüsselrolle ein. Für deren Herstellung werden natürlich vorkommende Synthesebausteine herangezogen, beispielsweise ungesättigte Verbindungen [96, 104, 106, 107], Diole und Epoxide [108, 109]. Die Besonderheit liegt dabei in der

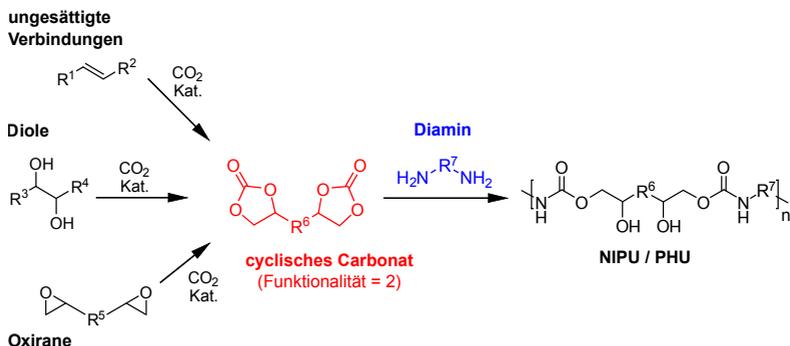
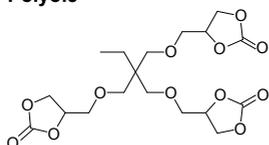


Abbildung 3.2: Übersicht gängiger Strategien zur phosgenfreien Synthese cyclischer Carbonate aus CO_2 und aktivierten Mehrfachbindungen, Diolen oder Oxiranen. Anschließende Weiterreaktion zu linearen, isocyanatfreien Polyhydroxyurethanen durch die Polyadditionsreaktion von cyclischen Carbonaten mit einer Funktionalität von zwei (rot) und Diaminen (blau).

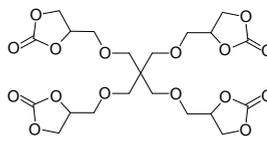
Carbonatsynthese selbst. Gemäß Abbildung 3.2 ist allen gezeigten Strategien die chemische Fixierung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) unter dem Einsatz geeigneter Katalysatoren gemein. Bereits 1943 wurde die erste Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO_2 patentiert [110]. Die stetige Neu- und Weiterentwicklung der verwendeten Katalysatorsysteme sowie die intensive Erforschung der ablaufenden Reaktionsmechanismen führten letztendlich zu einer Vielzahl heute verfügbarer Carbonatmonomere mit unterschiedlichen Molekülarchitekturen und -funktionalitäten [101, 109]. Abbildung 3.3 präsentiert eine Auswahl verfügbarer cyclischer Carbonate basierend auf nachwachsenden Rohstoffquellen für die Herstellung von Polyhydroxyurethanen. Neben ungesättigten Pflanzenölen auf Basis von Sojabohnen- und Leinsamenöl [104, 106, 107] lassen sich mehrfunk-

tionelle cyclische Carbonate aus biotechnologisch zugänglichen Polyolen, wie Trimethylolpropan und Pentaerythrit [4], synthetisieren. Ein Nachteil pflanzenölbasierter PHUs ist die potentiell ablaufende Aminolyse, welche zur Freisetzung niedermolekularer Nebenprodukte führt. Dies bewirkt eine erhöhte Wasseraufnahme und weichmachende Wirkung [98]. Eine weitere Zugangsmöglichkeit zu biobasierten Carbonatmonomeren eröffnet die Anwendung terpen-basierter Synthesebausteine, wie beispielsweise Limonen. Die Gruppe um Mühlaupt [111] etablierte erstmalig ein limonen-basiertes cyclisches Carbonat für die isocyanatfreie Polyurethanchemie. Limonen stellt eine besonders attraktive Alternative dar, da dessen Herstellung, im Vergleich zu Pflanzenölen, nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion steht. In Hinblick auf die Nachhaltigkeit eröffnen solche Carbonatmonomere die direkte Nutzung von CO₂ als chemischen Rohstoff sowie den Zugang zu Kunststoffen mit einer optimalen Ökobilanz.

Polyole

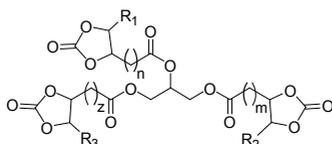


carbonatisierter Trimethylolpropan-glycidylether (TMPGC)



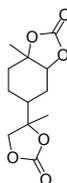
carbonatisierter Pentaerythrit-glycidylether (PGC)

Pflanzenöle



carbonatisiertes
Sojabohnenöl/Leinsamöl (CSO/CLO)

Terpene



Limonen-dicarbonat (LC)

Abbildung 3.3: Überblick biobasierter, cyclischer Carbonatemonomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die Herstellung von isocyanatfreien Polyhydroxyurethanen.

3.2 Biobasierte Polyhydroxyurethan-Netzwerke

Bisher ist die Verfügbarkeit biobasierter, duroplastischer Polyhydroxyurethane eher begrenzt. Geschuldet ist dieser Umstand der eingeschränkten Verfügbarkeit multifunktionaler Monomere, welche für deren Herstellung benötigt werden. Ist die Funktionalität einer der beiden Reaktionspartner größer zwei, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, entstehen vernetzte PHUs. Im Gegensatz zu der in Abbildung 3.2 dargestellten Syntheseroute (lineare PHUs) werden Polymere mit duroplastischen Eigenschaftsprofilen erhalten.

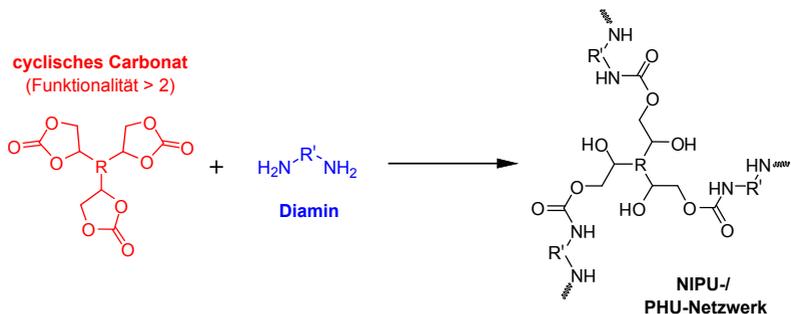


Abbildung 3.4: Syntheschema zur Herstellung von isocyanatfreien PHU-Duroplasten aus multifunktionalen, cyclischen Carbonaten (Carbonatfunktionalität > 2) und Diaminen (übernommen aus [112]).

Erste Beispiele für die erfolgreiche Synthese von PHU-Duroplasten basieren auf Pflanzenölcyanat. Durch die Umsetzung von carbonatisiertem Sojabohnenöl (siehe Abbildung 3.3) mit verschiedenen Aminhärtern wurden elastische PHU-Netzwerke mit Glasübergangstemperaturen um Raumtemperatur zugänglich [104, 106, 113]. Experimentelle Untersuchungen anhand quasistatischer Zugversuche und dynamisch-mechanischer Analysen zeigen, dass die Steifigkeit, Bruchdehnung und Glasübergangstemperatur der PHU-Materialien sowohl vom verwendeten Aminhärter als auch entschei-

dend von der durchschnittlichen Carbonatfunktionalität abhängen [104]. Diese steht in direktem Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad bzw. der Netzwerküte des duroplastischen PHU-Netzwerks.

Eine weitere Möglichkeit den Grad der Vernetzung zu steigern bietet die Nutzung mehrfunktioneller Amine [111]. Mit steigender Aminfunktionalität nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass sich eine ideale Netzwerkstruktur ausbilden kann. Experimentelle Befunde an limonen-basierten PHUs bestätigen diese Aussagen [111]. Trotz der geringen Reaktivität des Limonendicarbonats führte die Härtung mit verschiedenen, hochverzweigten Polyethyleniminen zu sehr steifen Materialien (E-Modul: 2400 MPa–4100 MPa) mit Glasübergangstemperaturen von bis zu 62 °C. Die geringe Bruchdehnung der erhaltenen Materialien wurde dabei auf die steife Geometrie des Limonendicarbonats zurückgeführt.

Aus den vorangegangenen Abschnitten wird ersichtlich, dass der Schwerpunkt vieler Forschungsaktivitäten vorwiegend auf der Synthese und strukturellen Charakterisierung neuer Carbonatkomponenten liegt [101, 114]. Im Gegensatz dazu erweiterten Blattmann et al. [115] durch die Entwicklung vollständig biobasierter, multifunktionaler Aminhärtner (sog. Aminoalkohole) die PHU-Chemie um einen neuartigen Aminbaustein. Im Vergleich zur Verwendung von konventionellen Diaminen als Härtungspartner können durch den Einsatz multifunktionaler Aminoalkohole verbesserte Materialeigenschaften erreicht werden. Positiv hervorzuheben sind limonenbasierte Aminoalkohole (siehe Tabelle 3.1), die sich insbesondere durch niedrige Quellungsgrade in Wasser (13 Gew.-% - 16 Gew.-%) auszeichnen [115].

Ergänzend sind in Tabelle 3.1 die Eigenschaftsprofile literaturbekannter PHU-Duroplasten auf Basis von biobasierten Synthesebausteinen zusammenfassend aufgelistet. Zudem wird am Beispiel limonenbasierter PHUs der Einfluss chemischer Verunreinigungen auf die Materialeigenschaften ersichtlich. Der direkte Vergleich strukturell äquivalenter PHUs verdeutlicht den Einfluss der chemischen Reinheit der Ausgangsstoffe (siehe Tabelle 3.1). Erste grundlegende Untersuchungen belegen, dass bereits durch

relativ geringe Anteile von hochreinem Limonendicarbonat ein Anstieg der Steifigkeit sowie eine deutliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur erzielt werden [111, 116].

Tabelle 3.1: Ausgewählte Materialeigenschaften literaturbekannter PHU-Duroplasten.

Carbonat	Amin	T _g (°C)	E-Modul (MPa)	ε _{Bruch} (%)	Arbeits- gruppe
Sojabohnenöl-carbonat	Ethylendiamin	38	k.A	90 ± 12	[104]
Leinsamöl-carbonat	Tetramethylen-diamin	45	300 ± 50	84 ± 30	[107]
Trimetylolpropan-glycidylether Carbonat	Hexamethylen-diamin	47	590 ± 170	21 ± 18	[4]
Limonen-dicarbonat	Polyethylenimin (Lupasol FG)	55	2400 ± 700	1 ± 1	[111]
		94	4370 ± 130	1.29 ± 0.12	[116]
Trimetylolpropan-glycidylether Carbonat	Limonenamino-alkohol	55	3400 ± 120	0.43 ± 0.05	[115]

Über alle Arbeiten hinweg zeigt sich, dass die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der PHUs entscheidend von ihren molekularen Bausteinen geprägt werden. Im Bereich der Polyhydroxyurethan-Chemie beschränkt sich die experimentelle Charakterisierung bisher jedoch vorwiegend auf die Anwendung konventioneller, makroskopischer Methoden (z.B. Zugversuch, dynamisch-mechanische Analysen). Ausführliche Studien zu den mechanischen Eigenschaften auf der Mikroskala sind bisher nur selten zu finden [54]. Dabei eröffnet die Anwendung mikromechanischer Methoden detaillierte Einblicke in materialspezifische Mechanismen, die das Verformungs- und Versagensverhalten wesentlich bestimmen.

3.3 Anorganisch-organische Polyhydroxyurethane und strukturähnliche Polymere

Wesentliche Fortschritte der Polymerchemie wurden in den letzten zwei Jahrzehnten durch die Entwicklung anorganisch-organischer Hybridmaterialien erreicht. Durch gezielte Synthese- und Prozessstrategien erfolgt die Verknüpfung von anorganischen mit organischen Baueinheiten auf molekularer Ebene [117]. In diesem Zusammenhang spielen polyedrische Oligosilsesquioxane (POSS) heutzutage eine bedeutende Rolle. Die erstmals von Scott [118] erwähnten molekularen, anorganisch-organischen NanoBausteine besitzen ein nahezu kubisches Molekülgerüst, bei der jeweils ein Siliziumatom jede Ecke besetzt und gezielt mit reaktiven oder unreaktiven Seitengruppen funktionalisiert werden kann. Während unreaktive Seitengruppen das Löslichkeits- und Mischbarkeitsverhalten beeinflussen, ermöglicht die weitere Modifizierung von reaktiven Seitengruppen den Zugang zu Hybridmaterialien mit einzigartigen molekularen Strukturen [119–121]. Der durchschnittliche Durchmesser eines POSS-Moleküls liegt bei 0,45 nm–0,53 nm [122].

Zahlreiche teils widersprüchliche Studien an POSS-basierten Nanokompositen haben bereits gezeigt, dass es durch den Einbau von POSS-Molekülen in organische Polymermatrizes zur signifikanten Beeinflussung der Materialeigenschaften sowie der Polymermorphologie und -dynamik kommen kann [123–139]. So wurden beispielsweise Polyurethansysteme mit funktionalisierten POSS-Hybridpartikeln vernetzt, um eine Hydrophobierung sowie eine Erhöhung der Glasübergangstemperaturen zu erreichen [130, 135]. Weiterhin zeigten POSS-modifizierte Epoxidsysteme zum Teil bereits bei relativ kleinen Anteilen der anorganischen Verbindungen eine verbesserte thermische Stabilität [124]. Im Gegensatz dazu kann die Einbringung von POSS-Molekülen auch zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur führen [129, 138]. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt lässt sich auf die kubische Molekülarchitektur der POSS-Käfige zurückführen. Deren intrinsische Porosität generiert zusätzliches freies Volumen innerhalb des

Netzwerks und erleichtert folglich die molekulare Beweglichkeit [140].

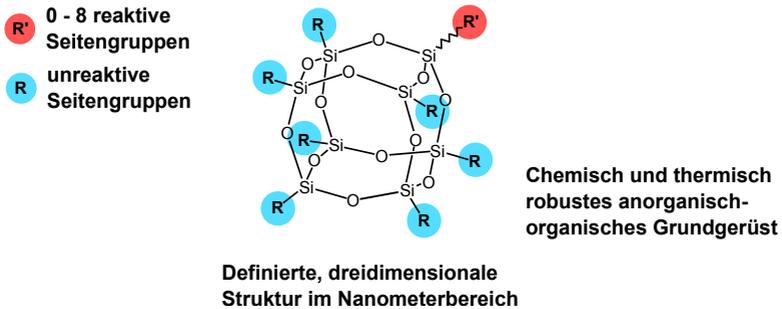


Abbildung 3.5: Molekulare anorganische Bausteine auf der Basis von Silizium. Allgemeine Struktur und grundlegende Eigenschaften von kubischen polyedrischen Oligosilsesquioxanen (POSS) am Beispiel einer T₈-POSS-Architektur gezeigt [141].

Andererseits weisen experimentelle Untersuchungen darauf hin, dass eine erhöhte Flexibilität der reaktiven Seitengruppen des anorganischen Kerns (vgl. Abbildung 3.5) die Beweglichkeit der Kettensegmente fördert und zu einer Verringerung der Glasübergangstemperatur führt [125, 129, 136].

Experimentelle Untersuchungen zeigen zudem, dass POSS-Moleküle und deren Derivate die Nanostrukturbildung [132] sowie das Verformungs- und Zähigkeitsverhalten [131, 133] beeinflussen. Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie und Kleinwinkelröntgenstreuung an Polyurethan-Hybridduroplasten konnte strukturelle Selbstorganisation sowie Nanophasenseparation auf verschiedenen Längenskalen identifiziert werden [132]. Während der Vernetzung sorgte die eintretende Phasenseparation für die Agglomeratbildung (7 nm–12 nm) einzelner POSS-Einheiten, welche sich wiederum zu nanoskaligen Domänen (30 nm–60 nm) zusammenschlossen. Diese Domänen bildeten letztendlich eine hierarchisch aufgebaute, supramolekulare Struktur [132]. Eine Zähigkeitssteigerung intrinsisch spröder Polymersysteme kann durch die Einarbeitung anorganischer POSS-Moleküle

erreicht werden [133]. Abbildung 3.6 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Aufnahme eines glycidylether-funktionalisierten POSS/Epoxidharzes und verdeutlicht die durch die POSS-Aggregate bedingte Verformungsmorphologie im Bereich einer Rissspitze. Die hohe Konzentration lokalisierter Nanohohlräume initiiert energieabsorbierende Fließprozesse innerhalb des spröden Matrixmaterials und dadurch bedingt eine effektive Verbesserung der Zähigkeit.

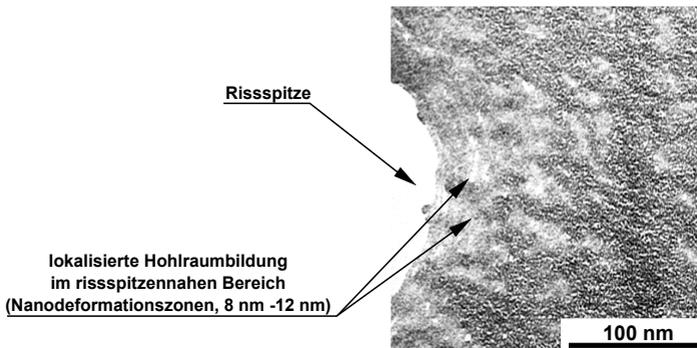


Abbildung 3.6: Nanohohlraumbildung an der Rissspitze eines mit glycidylether-funktionalisierten POSS/Epoxidharzes. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der repräsentativen Phasenmorphologie sowie die durch POSS-Aggregate initiierte Verformungsmorphologie. Als dominierender Verformungsmechanismus wurde eine ausgeprägte, an den POSS-Aggregaten lokalisierte Nanohohlraumbildung (8 nm–12 nm) identifiziert [133].

Im Bereich der Polyhydroxyurethan-Chemie beschränken sich erste Entwicklungen anorganisch-organischer Hybridmaterialien vorwiegend auf Silizium- und Zink-basierte Systeme [142, 143]. Dabei wird die anorganische Komponente als separater Partikel eingebracht, verbunden mit einer aufwendigen Modifizierung der Partikeloberflächen um eine Anbindung an die PHU-Matrix zu erreichen. Einen wesentlich eleganteren Zugang zu PHU-Hybridmaterialien ermöglichen neu entwickelte, gießfähige Silikate

in Form sogenannter POSS-Hybridcarbonate. Durch deren Entwicklung konnten schnellvernetzende PHU-Harze realisiert und erfolgreich zu PHU-Hybridmaterialien sowie transparenten Hybridbeschichtungen umgesetzt werden [144].

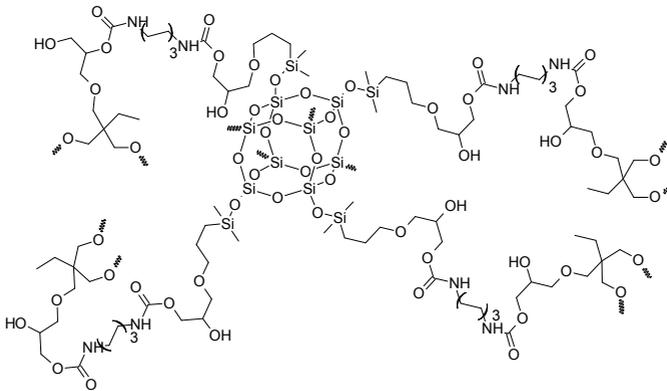


Abbildung 3.7: Strukturausschnitt eines anorganisch-organischen PHU-Hybridnetzwerks bestehend aus carbonatisiertem Trimethylolpropanpolyglycidylether (TMPGC), POSS-Hybridcarbonat und Hexamethyldiamin (HMDA) [145].

Abbildung 3.7 zeigt einen Strukturausschnitt eines solchen PHU-Hybridnetzwerks bestehend aus carbonatisiertem Trimethylolpropanpolyglycidylether (TMPGC), POSS-Hybridcarbonat und Hexamethyldiamin (HMDA) als Aminhärter. Erste grundlegende Untersuchungen zeigen, dass durch die gezielte Einstellung des POSS-Gehalts die mechanischen, thermischen als auch physikalischen Werkstoffeigenschaften signifikant beeinflusst werden. Mit zunehmenden POSS-Gehalt wurden eine Steigerung des E-Moduls und der Glasübergangstemperatur sowie eine Hydrophobierung der PHU-Hybride im Rahmen von Quellungstests beobachtet. Zudem wiesen POSS-Carbonat enthaltende Hybridbeschichtungen eine deutlich verbesserte Kratzbeständigkeit auf, was durch Glanzmessungen und elektronenmikroskopische Analysen bestätigt wurde [144].

KAPITEL 4

Experimentelle Methoden

Im Anschluss an die theoretische Beschreibung ausgewählter Aspekte der Polymerphysik und -mechanik sowie der isocyanatfreien Polyurethanchemie folgt nun die Einführung der verwendeten experimentellen Techniken. Dabei stehen zunächst die Grundlagen der dynamischen Nanoindentation im Vordergrund. Ausführlicher dargestellt werden die verwendeten Indentierungsmethoden sowie die Durchführung mikroskaliger Ritz- und Druckversuche. Die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme erfolgt dagegen direkt in den dazugehörigen Kapiteln gefolgt von der Vorstellung und Diskussion der entsprechenden Ergebnisse.

4.1 Nanoindentation

Die Nanoindentation hat sich seit ihrer Entwicklung zu einem universellen Werkzeug in der Materialcharakterisierung etabliert, um die mechanischen Eigenschaften komplexer Werkstoffe lokal auf kleiner Skala zu charakterisieren. Bei der konventionellen, quasistatischen Nanoindentation wird ein Prüfkörper bekannter Geometrie kontinuierlich in die zu untersuchende Probenoberfläche gedrückt und die Verschiebung des Prüfkörpers als Funktion der Kraft gemessen. Nach dem Belastungssegment folgt eine

geregelte Entlastung, wobei die Probe rein elastisch zurückfedert, so dass die Kontaktsteifigkeit aus dem elastischen Bereich der Entlastungskurve bestimmt werden kann. Neben der Härte als eine der wichtigsten Kenngrößen kann so unter Anwendung der elastischen Kontakttheorie [146] aus der Kontaktsteifigkeit der Elastizitätsmodul des Probenmaterials gemäß Oliver und Pharr [147] ermittelt werden. Während bei der quasistatischen Messung pro Indentierungsexperiment mit bestimmter Eindringtiefe lediglich ein Messwert für den Elastizitätsmodul und die Härte abgeleitet werden kann, ermöglicht die dynamische Kontaktsteifigkeitsbestimmung (*engl. Continuous Stiffness Measurement, CSM*) die Aufzeichnung tiefenabhängiger Modul- und Härtewerte sowie viskoelastischer Materialparameter. Dies wird durch Überlagerung einer sinusförmigen Kraftschwingung mit kleiner Amplitude und konstanter Frequenz auf das quasistatische Kraftsignal realisiert. Darüber hinaus ermöglichen fortschrittliche CSM-Messmethoden die Untersuchung von Dehnrateneffekten mit Hilfe sogenannter Dehnratenwechselversuche, bei denen die Indentierungsdehnraten während des Eindrucks stufenartig verändert wird [148].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Charakterisierung der lokalen Materialeigenschaften mit Hilfe eines lastgesteuerten Nanoindenters G200 (Keysight Technologies, Santa Rosa, USA) unter Verwendung der CSM-Option. Die Lastaufbringung erfolgt mit Hilfe einer elektromagnetischen Spule, während die Verschiebung über den Kapazitätsunterschied in einem Kondensator erfasst wird [149]. Der Fokus der experimentellen Untersuchungen lag insbesondere auf der Anwendung und Modifizierung fortschrittlicher Messmethoden zur Messung komplexer mechanischer Eigenschaften auf der Sub-Mikroskala. Neben der Bestimmung lokaler viskoelastischer Materialeigenschaften wurden Dehnratenwechselversuche genutzt, um detaillierte Einblicke in das Werkstoffverhalten ausgewählter PHU-Materialsysteme zu gewinnen. Beide Methoden und deren experimentelle Parameter werden ausführlich in Unterabschnitt 4.1.1 und Unterabschnitt 4.1.2 beschrieben. Weiterhin wird in Unterabschnitt 4.1.3 eine Laser-Heizoption vorgestellt,

welche zur Durchführung von Indentationsexperimenten bei erhöhten Temperaturen eingesetzt wurde.

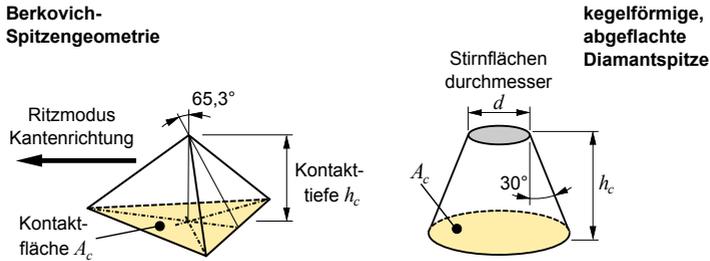


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spitzengeometrien zur Charakterisierung der lokalen Materialeigenschaften unter Verwendung fortschrittlicher Nanoindentationsmethoden. Aus Gründen der Vollständigkeit ist zusätzlich der Ritzmodus in „Kantenrichtung“ gekennzeichnet, welcher im Rahmen der mikroskaligen Ritzexperimente eingestellt wurde (siehe Abschnitt 4.2).

Als Prüfkörper wurden Diamantspitzen (Synton-MDP AG, Port, Schweiz) unterschiedlicher Geometrie gewählt: die sogenannte Berkovich-Spitze repräsentiert eine dreiseitige Pyramide mit einem halben Öffnungswinkel von $65,3^\circ$ und einem Spitzenradius $< 50 \text{ nm}$ [150]. Sie wurde für die Bestimmung der lokalen Härte und Elastizität sowie für die Dehnratenwechselfersuche (Unterabschnitt 4.1.2) eingesetzt. Die Spitzenkalibrierung erfolgte vor jeder Messreihe durch Referenzeindrücke an amorphem Quarzglas (E-Modul = 74 GPa ; Poissonzahl = $0,188$). Die mikroskalige Charakterisierung viskoelastischer Kennwerte (Unterabschnitt 4.1.1) erfolgte unter Verwendung einer kegelförmigen (60°), abgeflachten Diamantspitze mit einem Stirnflächendurchmesser von $20 \mu\text{m}$ für sehr steife Materialien und $50 \mu\text{m}$ bzw. $100 \mu\text{m}$ für elastische bzw. elastomerartige PHU-Materialien. Abbildung 4.1 zeigt die verwendeten Spitzengeometrien und deren geometrischen Abmessungen. Aus Gründen der Vollständigkeit ist zusätzlich der Ritzmodus in „Kantenrichtung“ gekennzeichnet, welcher im Rahmen

der mikroskaligen Ritzexperimente eingestellt wurde (siehe Abschnitt 4.2). Alle Indentationsexperimente bestanden jeweils aus mindestens neun Eindrücken, wobei ein Abstand zwischen den individuellen Messstellen von dem 20-fachen der maximalen Eindringtiefe eingehalten wurde. Dadurch wurde eine Überschneidung der Messstellen und folglich eine Verfälschung der Messergebnisse vermieden.

4.1.1 Lokale Charakterisierung viskoelastischer Materialparameter

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte CSM-Methode [71] bedient sich der Tatsache, dass die Phasenverschiebung δ zwischen der überlagerten, oszillatorischen Kraftschwingung $F(t) = F_0 e^{i\omega t}$ mit kleiner Amplitude und der aufgenommenen Antwort des Verschiebungssignals $z(t) = z_0 e^{i\omega t - \delta}$ ein Maß für die Viskoelastizität des Materials darstellt. Dabei wird, wie in Abbildung 4.2 a) illustriert, eine abgeflachte Diamantspitze mit der Probenoberfläche in Kontakt und auf eine vordefinierte Eindringtiefe gebracht, um die vollständige Ausbildung des Kontaktes zwischen Probe und Diamantspitze sicherzustellen. Der Wert der Eindringtiefe wurde so gewählt, dass die Einhaltung der linearen Elastizitätsgrenzen nicht verletzt wurde (siehe Unterabschnitt 5.3.1). Im Anschluss daran folgt ein Stabilisierungssegment mit dem Ziel die Eindringtiefe konstant zu halten und zeitabhängige Effekte (intrinsische Relaxationsprozesse) abzubauen. Die aufgebrachte Kraft wird dabei solange geregelt bis die Änderung der Eindringtiefe sich innerhalb eines definierten Toleranzbandes bewegt und das System sich nahezu im Gleichgewicht befindet. Während der anschließenden frequenzabhängigen Charakterisierung erfolgt die eigentliche Erfassung des viskoelastischen Materialverhaltens, wobei die Beschreibung der zeitabhängigen Zusammenhänge durch den komplexen Elastizitätsmodul (siehe Abschnitt 2.2) erfolgt. Der Prüfkörper (kegelförmige, abgeflachte Diamantspitze), der in Kontakt mit einer viskoelastischen Probe steht, kann als rheologische Schaltung aus Feder- und Dämpferelementen modelliert und entsprechend des Ersatz-

schaltbildes in Abbildung 4.2 b) als gedämpfter, harmonischer Oszillator verstanden werden.

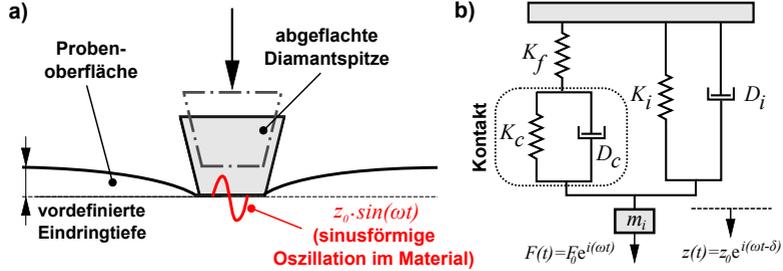


Abbildung 4.2: a) Schematische Darstellung der Bedingungen im Kontaktbereich während der frequenzabhängigen Charakterisierung des viskoelastischen Materialverhaltens. b) Ersatzschaltbild für die dynamische Kontaktsteifigkeitsbestimmung mit Hilfe der CSM-Option, nach [151].

Die Elemente K_f und K_i des Gesamtsystems repräsentieren die Rahmensteifigkeit sowie die Federkonstante der Feder, welche den Prüfkörper abstützt. Analog stellt D_i den Dämpfungskoeffizienten des Gesamtsystems dar.

Die Lösung des Gesamtsystems nach Abbildung 4.2 b) wurde unter anderem von Hay et al. [151] beschrieben. Demnach berechnet sich die Kontaktsteifigkeit K_c aus

$$K_c = \frac{K_f \left[\frac{F_0}{z_0} \cos(\delta) - (K_i - m_i \omega^2) \right]}{K_f - \left[\frac{F_0}{z_0} \cos(\delta) - (K_i - m_i \omega^2) \right]}. \quad (4.1)$$

Gilt nun $K_f \gg K_c$, wie im Falle der Indentierung an weichen Polymeren, kann der Einfluss der Rahmenverformung auf das Gesamtergebnis vernachlässigt werden. Gleichung 4.1 reduziert sich zu

$$K_c = \frac{F_0}{z_0} \cos(\delta) + m_i \omega^2 - K_i. \quad (4.2)$$

Analog gilt für die Kontaktdämpfung $D_c \omega$

$$D_c \omega = \frac{F_0}{z_0} \sin(\delta) - D_i \omega. \quad (4.3)$$

Vor dem Experiment wird die Anregungsfrequenz ω und Wegamplitude der Schwingung z_0 vom Benutzer vorgegeben. Weiterhin werden die Werte für $K_i - m_i \omega^2$ (m_i ist die Schwungmasse der Indenterspitze) und $D_i \omega$ vor der Messung in Abhängigkeit von der Testfrequenz bei kontaktfreier Oszillation in Luft ermittelt und in das Messsystem implementiert [75]. Gleichung 4.2 und Gleichung 4.3 kann dann herangezogen werden, um aus den gemessenen Werten der Kraft- und Wegamplituden sowie der Phasenverschiebung die Kontaktsteifigkeit bzw. -dämpfung zu berechnen. Aus diesen Größen wird abschließend gemäß der Lösung von Sneddon [146] auf die Werte des Speichermoduls

$$E' = (1 - \nu^2) \frac{K_c}{d} \quad (4.4)$$

und des Verlustmoduls geschlossen

$$E'' = (1 - \nu^2) \frac{D_c \omega}{d}, \quad (4.5)$$

wobei ν und d die Poissonzahl der Probe beziehungsweise den Stirnflächendurchmesser der Indenterspitze repräsentieren. Weiterhin kann der dimensionslose Verlustfaktor $\tan \delta$ aus dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul gemäß Gleichung 4.6 bestimmt werden.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{D_c \omega}{K_c} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.1 fasst abschließend in einer Übersicht die experimentellen Messparameter zusammen, welche im Rahmen der mikroskaligen Charakterisierung des viskoelastischen Materialverhaltens für ausgewählte PHU-Duroplasten sowie PHU-Hybridmaterialien verwendet wurden.

Tabelle 4.1: Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung der viskoelastischen Materialparameter mit Hilfe frequenzabhängiger Nanoindentationsmethoden.

Messmethode		Continuous Stiffness Measurement (CSM)
Frequenzbereich	(Hz)	1 - 45
Anzahl der Frequenzen		8
vordefinierte Eindringtiefe	(μm)	3
Spitzengeometrie		abgeflachte Diamantspitze
Stirnflächendurchmesser, d	(μm)	20 (für steife, glasartige PHU) 50, 100 (für elastomerartige PHU)
Wegamplitude, z_0 (Oszillation im Material)	(nm)	30
Toleranzbereich zur Stabilisierung der Eindringtiefe	(nm)	20

4.1.2 Lokale Dehnratenabhängigkeit

Zur Untersuchung der lokalen Dehnratenabhängigkeit ausgewählter PHU und PHU-Hybridmaterialien wurden, wie auch in makroskopischen Druckversuchen üblich und bewährt, Indentierungsdehnratenwechselversuche (*engl. Strain-Rate Jump Tests*) mit Hilfe eines Nanoindenter G200 durchgeführt. Als Prüfkörper diente eine Berkovich-Spitze (Abbildung 4.1). Die Besonderheit der genannten Methodik besteht darin, dass die Indentierungsdehnraten während des Eindrucks stufenartig verändert wird. Die gezielte Implementierung einer solchen Messmethode in die Messumgebung des Nanoindenter G200 sowie deren Verifizierung wurden erstmalig von Maier et al. [148] beschrieben. Detaillierte Informationen zur Methode finden sich in der entsprechenden Publikation [148]. Im Folgenden werden die gewählten experimentellen Parameter sowie die daraus resultierende Versuchsführung kurz vorgestellt.

Nach Lucas und Oliver [152] kann der mathematische Zusammenhang zwischen der Indentierungsdehnrate \dot{P}/P und der wahren Dehnrate $\dot{\epsilon}$ wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{P}}{P} - \frac{\dot{H}}{H} \right). \quad (4.7)$$

In dieser Gleichung steht h für die Eindringtiefe, \dot{h} für die Änderung der Eindringtiefe pro Zeit und P bzw. \dot{P} für die Last bzw. Lastrate. H symbolisiert die Härte und \dot{H} die Änderung des Härtewertes während der Indentation. Im Falle eines homogenen Materials mit konstanter Härte ($\dot{H} = 0$), bedeutet dies, dass die Indentierungsdehnrate direkt über den Quotienten \dot{P}/P eingestellt und geregelt werden kann [152], wodurch eine Versuchsdurchführung sowohl mit konstanter also auch wechselnder Indentierungsdehnrate ermöglicht wird. Nachfolgend beziehen sich alle weiteren Erläuterungen auf die wahre Dehnrate $\dot{\epsilon}$.

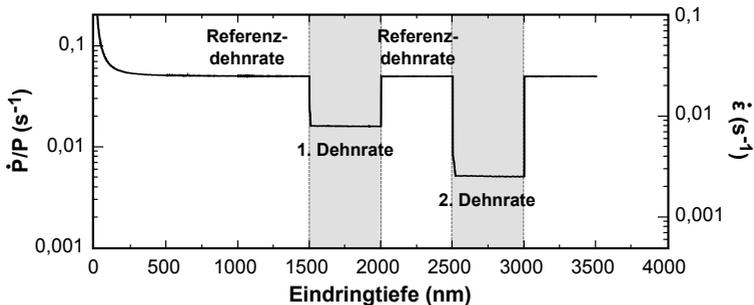


Abbildung 4.3: Versuchsführung der Indentierungsdehnratenwechselversuche am Beispiel des ersten Dehnratenprofils (vgl. Tabelle 4.2).

Mit Hilfe von Abbildung 4.3 soll die Versuchsführung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, näher vorgestellt werden. Das Dehnratenprofil eines Indentierungsexperiments mit wechselnder Dehn-

rate wurde wie folgt gestaltet: nach einem anfänglichen Belastungssegment mit einer Eindringtiefe von 1500 nm und einer Referenzdehnrate von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, folgt ein sprunghafter Wechsel zu einer niedrigeren Dehnrate von $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Nach weiteren 500 nm Eindringtiefe erfolgt wieder der abrupte Wechsel zum anfänglichen Referenzwert, bevor der letzte Dehnratensprung von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer Eindringtiefe von 2500 nm auf eine Dehnrate von $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ vollzogen wird. Um einen breiteren Dehnratenbereich abzudecken wurde ein zweites Dehnratenprofil mit höheren Dehnraten genutzt, wobei die Eindringtiefen der jeweiligen Sprünge unverändert blieben. Die entsprechenden Daten können Tabelle 4.2 entnommen werden. Pro Dehnratenprofil wurden mindestens sechs individuelle Indentationsexperimente durchgeführt.

Tabelle 4.2: Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung des ratenabhängigen Materialverhaltens mit Hilfe von Indentierungsdehnratenwechsellversuchen. Die blau hervorgehobenen Werte entsprechen der gewählten Referenzdehnrate des jeweiligen Dehnratenprofils.

Eindringtiefe (nm)	Dehnrate $\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	
	Dehnratenprofil 1	Dehnratenprofil 2
0 - 1500	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
1500 - 2000	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
2000 - 2500	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
2500 - 3000	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
3000 - 3500	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$

4.1.3 Hochtemperaturindentation

Trotz der Verfügbarkeit kommerzieller Lösungen stellt die Nanoindentation bei erhöhten Temperaturen noch längst kein etabliertes Standardverfahren dar [153] und ist oftmals mit technischen Herausforderungen verbunden, die es zu verstehen und beherrschen gilt. Neben möglicher Beeinflussung bzw. Schädigung der sensiblen Messelektronik sowie Oxidationsschäden und Degradation des Eindringkörpers [154], stellt die erhöhte thermische Drift den primären Grenzfaktor für Hochtemperatur-Indentationsexperimente dar. Eine Minimierung der thermischen Driftrate kann erreicht werden, wenn Temperaturgradienten innerhalb des Systems eliminiert werden und die Temperaturen des Eindringkörpers und der Probe genau aufeinander abgestimmt sind [153].

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit viskoelastischer Materialeigenschaften (vgl. Unterabschnitt 4.1.1) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein laserbeheiztes Hochtemperatursetup (HT-Setup) der Firma SURFACE systems+technologies GmbH & Co. KG [155] für den Nanoindenter G200 eingesetzt. Die Temperaturführung der Probenplattform und Indenterspitze erfolgt bei diesem Setup über zwei voneinander unabhängige Heiz- und Regelkreisläufe. Der grundlegende Aufbau des HT-Setups ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt und wird im Folgenden kurz erläutert. Die Temperaturführung der Indenterspitze wird über eine Glasfaser und zwei Thermoelemente (Typ K) realisiert, welche bei der Installation des HT-Setups durch den Schaft des Messkopfs geführt und mit der dazugehörigen Laserquelle (4 W, 808 nm Wellenlänge) bzw. mit dem Regelcontroller kontaktiert werden. Im vorliegenden Fall wurde eine abgeflachte, kegelförmige Saphirspitze mit einem Stirnflächendurchmesser von 10 μm verwendet (vgl. Abbildung 4.1). Zum Schutz vor möglichen Temperatureinflüssen wird eine wassergekühlte Kupfer-Abschirmung unterhalb des Messkopfs angeschraubt. Die Probenplattform enthält ein lichtdurchlässiges Quarzfenster, auf dem die Probe fixiert und über eine zweite Laserquelle (45 W, 938 nm Wellenlänge) lokal geheizt wird. Der Laserstrahl wird dabei mit Hilfe einer

Spiegelanordnung auf die Unterseite der fixierten Probe gelenkt. Zusätzliche Kühlleitungen in der Probenplattform, welche mittels flexibler Schläuche an den externen Kühlwasserkreislauf angebunden sind, verhindern das Aufheizen der angrenzenden Komponenten. Zur Fixierung des Probenmaterials auf dem Quarzfenster wurde ein Hochtemperaturkleber auf Graphitbasis (*Resbond 931C*, Polytec PT, Karlsbad, Deutschland) eingesetzt. Dieser liegt in Form einer Paste vor (Keramikbinder gefüllt mit Graphitpartikeln) und härtet bei Raumtemperatur zu einer formschlüssigen Verbindung aus. Neben seiner hohen Temperaturbeständigkeit, guten Wärmeleitfähigkeit und geringen thermischen Ausdehnung besitzt der Klebstoff hervorragende Absorptionseigenschaften im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts.

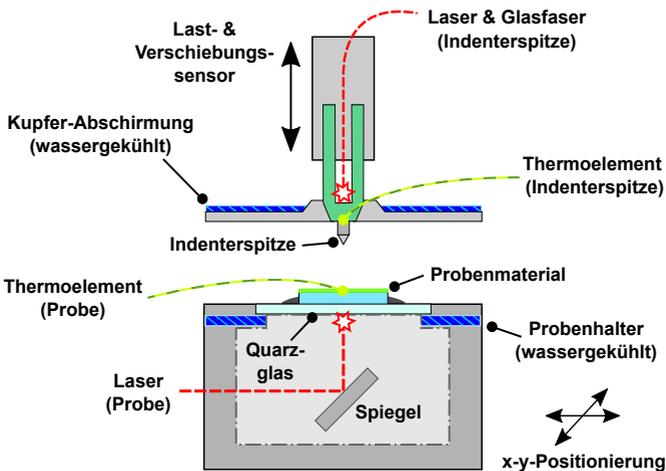


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des laserbeheizten Hochtemperatursetups in leicht modifizierter Form (nach [153]). Für die Anwendung des HT-Setups auf Polymere wurde das Thermoelement der Probenplattform direkt und auf der zu untersuchenden Probenoberfläche fixiert. Gegenüber der ursprünglichen Anordnung (Thermoelement auf der Probenunterseite) konnte somit die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Polymeren kompensiert werden. Die PID-Regelparameter wurden in einem iterativen Prozess entsprechend angepasst.

Bedingt durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Polymere kann es demnach zu Temperaturunterschieden zwischen der Probenunterseite und der Probenoberfläche kommen. Da die Nanoindentation ein oberflächensensitives Messverfahren darstellt wurde ein externes Thermo-
element auf der Probenoberfläche positioniert (vgl. Abbildung 4.4). Durch diesen Eingriff war es jedoch notwendig die Regelparameter der Temperatursteuerung in einem iterativen Prozess anzupassen, da das System die Wärmeverluste über die Probendicke ausgleichen muss.

Tabelle 4.3: Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung der viskoelastischen Materialparameter im Temperaturbereich von 23 °C–100 °C mit Hilfe frequenzabhängiger Nanoindentationsmethoden.

Messmethode		Continuous Stiffness Measurement (CSM)
Frequenzbereich	(Hz)	1 - 45
Anzahl der Frequenzen		8
vordefinierte Eindringtiefe	(μm)	3
Spitzengeometrie		abgeflachte Saphirspitze (modifiziert mit Thermoelement Typ-K)
Stirnflächendurchmesser, d	(μm)	10
Wegamplitude, z_0 (Oszillation im Material)	(nm)	30
Toleranzbereich zur Stabilisierung der Eindringtiefe	(nm)	20
Heizrate	(°C/min)	5 (Probenplattform & Indenterspitze)
PID-Regelparameter		P: 48, I:22 , D: 0 (Probenplattform) P: 68, I:11 , D: 0 (Indenterspitze)

4.2 Mikroskalige Ritzexperimente und topographische Untersuchungen

Experimentell wurde die Bewertung der Kratzbeständigkeit durch die Anwendung von mikroskaligen Ritzexperimenten mit Hilfe eines modifizierten Nanoindenter XP (MTS, USA) realisiert. Für die Ritzversuche diente eine Berkovich-Spitze als Eindringkörper, welche im Ritzmodus „Kantenrichtung“ (siehe Abbildung 4.1) verwendet wurde. Jeweils sechs individuelle Ritzexperimente pro Probe wurden durchgeführt. Der Mindestabstand zwischen den einzelnen Tests betrug $200\ \mu\text{m}$. Alle Versuche erfolgten bei Raumtemperatur.

Der grundlegende Versuchsablauf eines Ritzexperiments ist in vier individuelle Segmente unterteilt, wobei das erste und letzte Segment mit einem Annäherungs- bzw. Entlastungssegment verknüpft sind. Das Annäherungssegment dient dabei der Oberflächenfindung. Hierbei wird der Eindringkörper mit einer Geschwindigkeit von $10\ \text{nm s}^{-1}$ auf die Probenoberfläche abgesenkt, wobei sich die Kontaktfindung in einem sprunghaften Anstieg der Systemsteifigkeit äußert und den Kraft- und Wegnullpunkt definiert. Abbildung 4.5 a) zeigt beispielhaft den Ablauf eines Ritzexperiments anhand von Kraft- und Wegverläufen. Die einzelnen Segmente sind voneinander farblich differenziert und werden nachfolgend detailliert beschrieben. Ergänzend dazu wird in Abbildung 4.5 b) die resultierende Morphologie der Ritzfurche anhand einer lasermikroskopischen Aufnahme aufgezeigt.

- **Pre-Scan Segment (Ziffer 1)**

Nach der Kontaktfindung erfolgt die Erfassung der ursprünglichen Oberflächentopographie. Hierbei wird die Berkovich-Spitze als Taster genutzt, um einen Oberflächenscan unter einer sehr geringen Auflagekraft F_A von $1\ \mu\text{N}$ durchzuführen. Dieser erstreckt sich über eine Distanz l von $280\ \mu\text{m}$ ohne die Probenoberfläche mechanisch anzugreifen. Die Verfahrensbewegung erfolgt automatisch über die Positioniereinheit des Nanoindenter XP. Daraus resultierende Nullniveaudaten dienen dazu, eine eventuelle

Oberflächenneigung zu detektieren und später die gemessenen Eindringtiefen des Ritzexperimentes zu korrigieren. Die Probe wird abschließend zur Ausgangsposition zurückbewegt.

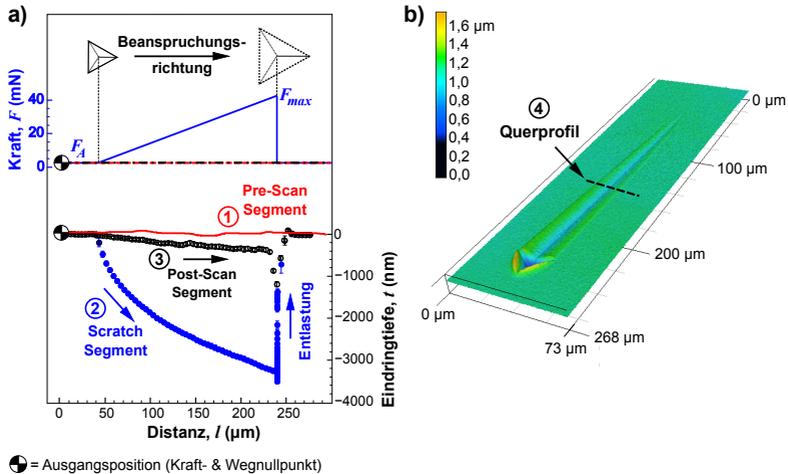


Abbildung 4.5: Versuchsführung der mikroskaligen Ritzexperimente zur Charakterisierung und Bewertung der Schadenstoleranz der Beschichtungen. **a)** Lastprofil eines progressiven Ritzexperimentes (oben) und daraus resultierende Messdaten in Form von Weg-Eindring-Kennlinien (unten). Die einzelnen Segmente wurden farblich gekennzeichnet. **b)** Lasermikroskopische Aufnahme der verbleibenden Ritzfurche nach einem Ritzexperiment mit progressiver Belastung. Zusätzlich wurde die Position des Querprofils bei einer Normalkraft von 20 mN schematisch eingezeichnet.

• Scratch Segment (Ziffer 2)

Im Anschluss an das erste Segment beginnt der eigentliche Ritzvorgang an der Position $l = 50 \mu\text{m}$. Die Berkovich-Spitze dringt dabei mit steigender Normalkraft bei verschiedenen Ritzgeschwindigkeiten ($1 \mu\text{m s}^{-1}$, $10 \mu\text{m s}^{-1}$, $30 \mu\text{m s}^{-1}$, $50 \mu\text{m s}^{-1}$) bis zur vordefinierten Maximallast F_{max} von 40 mN in das Material ein. Es folgt eine Entlastung bis zur Auflagekraft F_A und anschließender Rückführung der Probe zur Ausgangs-

position. Die effektive Ritzlänge beträgt $200\ \mu\text{m}$. Während des Ritzvorgangs erfolgt die kontinuierliche Erfassung der Eindringtiefe mit einer Abtastrate von 5 Hz.

- **Post-Scan Segment (Ziffer 3)**

Von der Ausgangsposition wird, analog zum Pre-Scan Segment, ein zweiter Oberflächenscan durchgeführt. Dieser Scan startet ab der Position $l = 50\ \mu\text{m}$ in der Ritzfurche. Die daraus resultierende verbleibende Ritztiefe gibt Aufschluss über die elastische Rückfederung des Materials sowie über mögliche Schädigungen innerhalb der Ritzfurche in Ritzrichtung. Das Segment endet wiederum mit der Entlastung bis zur Auflagekraft **ohne** die Ausgangsposition des Experiments anzusteuern.

- **Querprofil der Ritzfurche (Ziffer 4)**

Ausgehend von der Endposition des Post-Scan Segments verfährt die Positioniereinheit des Nanoindenter XP diagonal zur Ritzfurche an die Position, an der der Eindringkörper während des Ritzvorgangs eine Normalkraft von 20 mN erreicht hat. Analog zum Pre-Scan Segment erfolgt die Messung des Querprofils der Ritzfurche normal zur Beanspruchungsrichtung (siehe Abbildung 4.5 b)). Das Ritzexperiment endet abschließend mit einem vollständigen Entlasten und Zurückziehen der Berkovich-Spitze von der Probenoberfläche.

Durch die Verwendung von Kräften im Millinewton-Bereich werden Ritzspuren erzeugt, deren Betrachtung mit Hilfe der klassischen optischen Mikroskopie nur begrenzt möglich ist. Vor allem die geometrische Auswertung der Ritzfurche sowie deren Verformungsmorphologie sind aber gerade auf dieser Größenskala von besonderem Interesse. In der vorliegenden Arbeit erfolgten deshalb alle topographischen Untersuchungen unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops (*engl. atomic force microscopy*, AFM) vom Typ *DualScope95* (Semilab Germany GmbH, Braunschweig, Deutschland) [156]. Durch die Integration des AFM in den Funktionsaufbau des Nanoindenter XP (MTS, USA) konnte die zu untersuchende Oberflä-

che mit hoher Genauigkeit unter der AFM-Scannereinheit positioniert und unmittelbar nach dem Ritzexperiment gescannt werden. Das Grundprinzip beruht dabei auf der wechselwirkenden Kraft zwischen der AFM-Spitze, die sich am Ende einer Blattfeder (*engl. Cantilever*) befindet, und der Probenoberfläche. Für die topographischen Untersuchungen wurde das *DuScope95* im sogenannten AC-Modus (Nichtkontaktmodus) betrieben. Bei diesem Modus wird die rechteckige Blattfeder mit ihrer Resonanzfrequenz angeregt, was zu einer kontinuierlichen Oszillation führt. Die resultierende periodische Auslenkung wird über ein Laser-Detektions-System gemessen [156]. Die verwendete Blattfeder besteht aus monolithischem Silizium von 160 μm Länge mit einer Federkonstante von 42 N m^{-1} und einer Resonanzfrequenz von 285 kHz. Die tetraederförmige Spitze am Ende der Blattfeder weist eine Höhe von 10 μm –15 μm und einen Spitzenradius von weniger als 10 nm auf. Bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche, wechselwirkt diese mit den Atomen der Oberfläche wodurch eine Dämpfung und Phasenverschiebung der Blattfederoszillation hervorgerufen wird. Die Oszillationsänderung wird über das Laser-Detektions-System erfasst und enthält die entsprechende Information der Oberflächentopographie. Durch die zusätzliche meanderförmige Scanbewegung der Blattfeder in der x-y-Ebene kann das dreidimensionale Topographiebild der Probenoberfläche berechnet werden. Dabei wurde eine Abtastrate von 1 Hz gewählt.

4.3 Mikrodruckversuche

Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen molekularer bzw. supramolekularer Struktur und den grundlegenden Verformungsmechanismen wurden erstmalig Mikrodruckversuche an ausgewählten PHU und PHU-Hybridmaterialien (siehe Abschnitt 6.2) durchgeführt. Im Folgenden werden die Präparation der Mikrodrucksäulen mittels fokussiertem Ionenstrahl (*engl. Focused Ion Beam, FIB*) sowie die Durchführung der Versuche vorgestellt.

4.3.1 Probenpräparation

Die Wechselwirkung eines fokussierten Ionenstrahls, typischerweise Galliumionen (Ga^+ -Ionen), mit der abzubildenden Materialoberfläche löst eine Reihe an Sekundärprozessen aus. Diese erlauben, analog zum Rasterelektronenmikroskop (REM), die Abbildung der Probenoberfläche mittels Sekundärelektronen sowie durch geeignete Wahl der Strahlparameter eine präzise Strukturierung (bzw. gezielte Schädigung) der Oberfläche.

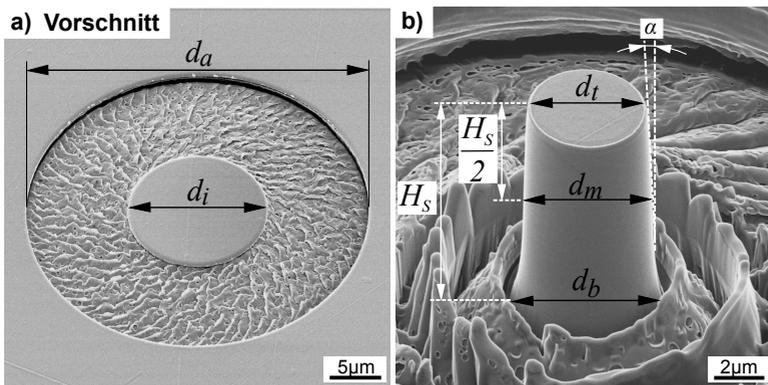


Abbildung 4.6: Mikrosäulenpräparation mit Hilfe eines fokussierten Galliumionenstrahls. **a)** Vorschnitt der Säulengeometrie nach den ersten Rasterdurchläufen. Im Zuge weiterer Rasterdurchläufe entsteht ein einheitliches Tiefenprofil charakterisiert durch den Außendurchmesser d_a und Innendurchmesser d_i . **b)** Darstellung der charakteristischen Größen für die Auswertung der Mikrodruckversuche am Beispiel einer Mikrodrucksäule des Materialsystems TMPGC+IPDA (abgebildet unter einem Kippwinkel $\alpha = 40^\circ$): Durchmesser des Säulenkopfes d_t , mittlerer Säulendurchmesser d_m , Durchmesser an der Basis der Säule d_b und Säulenhöhe H_s .

Dieser ioneninduzierte Materialabtrag („Sputtern“) bildet die Grundlage für die Herstellung mikroskaliger Probengeometrien. Dabei ist die Menge des abgetragenen Materials sowohl von der gewählten Beschleunigungsspannung und Stromstärke des Ionenstrahls als auch von materialspezifischen Pa-

rametern abhängig. In dieser Arbeit wurde ein Zweistrahlgerät (FIB/REM) vom Typ Scios (FEI, Eindhoven, Niederlande) verwendet. Die Präparation der Mikrodrucksäulen gliederte sich in drei Sputterschritte bei konstanter Beschleunigungsspannung von 30 kV. Anhand von Abbildung 4.6 wird der mehrstufige Prozess verdeutlicht. Hier wird zunächst mit einem Ionenstrom von 5 nA und in mehreren Rasterdurchläufen (*engl. multi pass*) ein einheitliches Tiefenprofil mit einem Außendurchmesser d_a von 35 μm und einem Innendurchmesser d_i von 13 μm erzeugt (Abbildung 4.6 a), gefolgt vom zweiten Schritt zur weiteren Formgebung der Säule. Dabei kommen Ionenströme von 1 nA zum Einsatz. Abschließend erfolgt das Fertigschneiden in einem Rasterdurchlauf (*engl. single pass*) bei einem Ionenstrom von 300 pA (Abbildung 4.6 b)). Der Ionenstrahl wird dabei kreisförmig von außen nach innen geführt. Die Herstellung der Mikrodrucksäulen erfolgte durch Herrn Thomas Kreuter (Karlsruher Institut für Technologie).

Tabelle 4.4: Übersicht der charakteristischen Größen für die Auswertung der Mikrodruckversuche. Säulenummer, mittlerer Säulendurchmesser d_m , Aspektverhältnis und Kegelwinkel α für die Säulen der Materialsysteme TMPGC+IPDA und 100 mol-% POSS-GC+IPDA.

TMPGC+IPDA				100 mol-% POSS-GC+IPDA			
Säulen Nr.	mittlerer Säulendurchmesser, d_m (μm)	Aspektverhältnis (-)	Kegelwinkel, α ($^\circ$)	Säulen Nr.	mittlerer Säulendurchmesser, d_m (μm)	Aspektverhältnis (-)	Kegelwinkel, α ($^\circ$)
1	5,50	2,06	1,27	1	6,14	2,11	2,17
2	6,33	1,85	2,75	2	6,27	2,04	2,44
3	6,25	2,12	3,31	3	6,24	2,05	2,72
4	6,57	2,02	1,67	4	6,20	2,06	2,09
5	6,25	1,97	2,62	5	6,05	2,21	2,15
6	6,17	1,81	1,09	6	6,25	1,88	2,28
7	5,97	1,91	3,36	7	6,25	1,98	2,03
8	4,13	1,95	3,01	8	6,11	2,06	2,00
9	4,38	2,24	2,79	9	6,21	2,11	2,18
10	2,97	2,73	1,05	10	6,30	1,84	1,82

Das Aspektverhältnis aus Säulenhöhe H_S und mittlerem Säulendurchmesser d_m sowie der Kegelwinkel α der Säulenflanke, wie in Abbildung 4.6 b) dargestellt, sind in Tabelle 4.4 für die untersuchten PHU-Materialsysteme aufgelistet.

4.3.2 Durchführung und Auswertung

Die mikroskaligen Druckversuche wurden an ausgewählten PHU und PHU-Hybridmaterialien unter Verwendung einer kegelförmigen, abgeflachten Diamantspitze (Abbildung 4.1) mit einem Stirnflächendurchmesser von $15\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Insgesamt wurden zwei Messreihen bestehend aus jeweils zehn Mikrodrucksäulen durchgeführt, wobei das Aspektverhältnis der getesteten Mikrodrucksäulen fertigungsbedingt leicht variiert (siehe Tabelle 4.4). Die grundlegende Versuchsführung gliedert sich dabei in ein anfängliches Annäherungssegment zur Kontaktfindung, gefolgt von einem Belastungs- und Entlastungssegment, wobei die Last und Verschiebung vom Nanoindenter G200 kontinuierlich erfasst werden. Als Abbruchkriterium für die Belastung wurde eine Maximalverschiebung von $1500\ \text{nm}$ vorgegeben. Die Kompression aller getesteten Säulen erfolgte mit einer konstanten Verschiebungsrates von $25\ \text{nm s}^{-1}$. Aus der gemessenen Kraft F und dem mittleren Säulendurchmesser d_m kann gemäß

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d_m^2}, \quad (4.8)$$

die technische Spannung berechnet werden. Zur Bestimmung der technischen Dehnung wurde zunächst der Durchmesser an der Basis der Säule d_b ermittelt (siehe Abbildung 4.6 b)). Da neben der Säulenverformung auch das elastische Einsinken des Substrats unterhalb der Säule gemessen wird, wurden die gemessenen Verschiebungswerte Δh gemäß der Korrektur nach Sneddon bereinigt [86, 146]. Daraus folgt

$$\Delta h_{Sn} = \Delta h - \frac{(1 - \nu_s^2)F}{E_s d_b}, \quad (4.9)$$

wobei der Elastizitätsmodul E_s und die Querkontraktionszahl ν_s des Substrats in die Korrektur mit einfließen. Im Rahmen dieser Arbeit werden für E_s die ermittelten Werte aus den Indentationsexperimenten gemäß Abbildung 5.4 herangezogen. ν_s orientiert sich an literaturbekannten Werten von strukturähnlichen Polymeren [157, 158] und wurde mit 0,35 angenommen. Weiterhin wird eine Verformung der abgeflachten Diamantspitze aufgrund ihrer intrinsischen Steifigkeit ($E_{Diamant} = 1141$ GPa, $\nu_{Diamant} = 0,07$ [147]) vernachlässigt. Abschließend wurde aus den korrigierten Verschiebungswerten Δh_{Sn} die technische Dehnung ε der Säule nach Gleichung 4.10 bestimmt.

$$\varepsilon = \frac{\Delta h_{Sn}}{h} \quad (4.10)$$

KAPITEL 5

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ausgewählter Polyhydroxyurethane

5.1 Einleitung

Unter den polymeren Werkstoffen sind Polyurethane 68 Jahre nach den bahnbrechenden Fortschritten von Otto Bayer [92] für ihre hervorragende Vielseitigkeit bekannt. Entsprechend vielfältig ist die Palette des kommerziellen Anwendungsspektrums: weiche offenzellige Polsterschaumstoffe oder geschlossenzellige Dämmschaumstoffe, Formteile, Polyurethan-Fasern, Beschichtungen, Lacke und Klebstoffe, Dichtungsmassen, Funktions-Polyurethane und Materialien für die Medizintechnik, um nur eine kleine Auswahl zu nennen [159].

Die industrielle Herstellung von konventionellen Polyurethanen (PUs) erfordert als Zwischenprodukt hochgiftige und in der Regel erdölbasierte Isocyanate (siehe Kapitel 3). Sowohl im Hinblick auf nachhaltige Entwicklungen als auch aktuelle Anforderungen in der Lack- und Bauchemie sowie der Medizintechnik besteht ein erheblicher Bedarf an „grünen“ Polyurethanen. Eine mögliche Alternative zu isocyanatbasierten, konventionellen PUs stellen isocyanatfrei hergestellte Polyurethane (*engl. non-isocyanate*

polyurethanes, NIPU) dar, die ohne toxische Isocyanat-Zwischenstufen aus nachwachsenden Rohstoffquellen und Kohlendioxid zugänglich sind [98]. Zwar ist deren Synthese durch Härtung von polyfunktionellen cyclischen Carbonaten mit aliphatischen Aminen lange bekannt [160] und für das „Maßschneiden“ von Funktionspolymeren hochattraktiv, dennoch wurde dieses brachliegende Potenzial bisher nicht vollständig erschlossen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die genaue Kenntnis der grundlegenden Wechselbeziehungen zwischen der chemischen Struktur der Monomere und den resultierenden Materialeigenschaften für die weitere Entwicklung und Etablierung von isocyanatfreien Polyurethanen von zentraler Bedeutung.

Einen Meilenstein der vorliegenden Arbeit bildete deshalb die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bestehender sowie neu entwickelter Polyhydroxyurethane (PHU), einer der technologisch bedeutendsten NIPU-Klassen, in Abhängigkeit von der molekularen Struktur der Ausgangsmomere, der Molekülfunktionalität sowie der Polymertopologie mit Hilfe fortschrittlicher Nanoindentationsmethoden.

5.2 Materialsysteme und Probenherstellung

Da neben den verschiedenen experimentellen Methoden (vgl. Kapitel 4) auch eine Vielzahl unterschiedlicher Materialsysteme Gegenstand der Untersuchungen waren, sollen diese zunächst kurz eingeführt und deren Nomenklatur erklärt werden. Neben literaturbekannten PHU-Duroplasten werden erstmals Benchmarksysteme auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylenimin (PEI) charakterisiert. Letztere stellen ein neu entwickeltes Konzept dar, die Materialeigenschaften über Endgruppenfunktionalisierung „maßzuschneiden“ ohne die grundlegenden Synthesebausteine substituieren zu müssen.

Die Synthese und Probenherstellung erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt vom Institut für Makromolekulare Chemie der

Universität Freiburg. Auf die zugehörige Literatur wird an entsprechender Stelle verwiesen.

5.2.1 Probengeometrie

Abbildung 5.1 zeigt die gewählte Probengeometrie, welche im Rahmen dieses Projekts in Zusammenarbeit mit den Freiburger Kollegen erarbeitet wurde. Die Herstellung der tablettenförmigen Proben erfolgte durch Gießen der jeweiligen Reaktionsmischungen in eine vorgeheizte Silikon-Gussform, welche auf einer Glasplatte positioniert wurde. Trotz der Einfachheit des Verfahrens konnte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Probequalität, insbesondere der Oberflächengüte, erzielt werden. Eine nachträgliche Bearbeitung der Probenoberfläche, beispielsweise durch mechanisches Polieren, war nicht notwendig. Weiterhin zeichnen sich die so hergestellten Proben durch eine sehr hohe Planparallelität aus, wodurch etwaige Messfehler bedingt durch eine leichte Verkippung von Indenter- zu Probenebene minimiert werden.

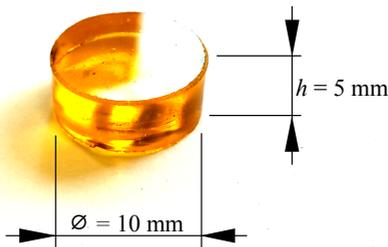
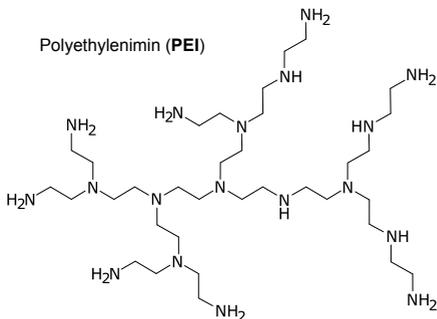
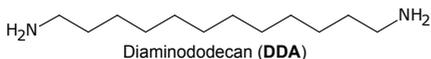
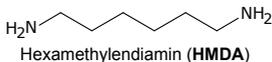
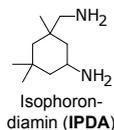


Abbildung 5.1: Tablettenförmige Probe des Referenzmaterialsystems TMPGC+HMDA nach der Aushärtung im Ofen. Die hohe Oberflächenqualität der Probe wird durch die Lichtreflexion deutlich.

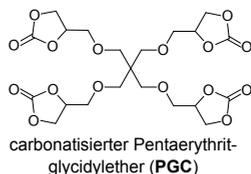
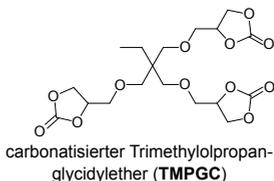
5.2.2 Biobasierte PHU-Duroplaste

Abbildung 5.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Monomere zur Darstellung der untersuchten Materialsysteme. Die cyclischen Carbonat-Vernetzer wurden in Anlehnung an [4] synthetisiert und bereitgestellt. Als Referenzsystem diente das PHU-Materialsystem auf Basis von Trimethylolpropanpolyglycidylether-basiertem Carbonat (TMPGC) und Hexamethylen-diamin (HMDA). Um den Einfluss der Kettenlänge und Molekülstruktur des verwendeten Aminhärterers auf die lokalen Materialeigenschaften zu untersuchen wurde TMPGC mit verschiedenen Aminen zu PHU-Duroplasten umgesetzt. Darüber hinaus wurde vom Referenzsystem ausgehend der Einfluss der Carbonatfunktionalität analysiert. Hierzu wurde HMDA mit einem höher funktionellen Pentaerythrit-basiertem Polycarbonat (PGC) vernetzt.

Aminhärter



Carbonat-Vernetzer



Reaktivverdünner

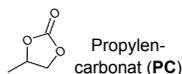


Abbildung 5.2: Chemische Strukturen der verwendeten Synthesebausteine zur Herstellung von PHU-Duroplasten. In Anlehnung an [54].

Alle PHU-Proben wurden dabei nach der selben Vorgehensweise hergestellt: Die cyclischen Carbonate wurden bei 80 °C mit dem jeweiligen Aminhärter gemischt und anschließend 30 – 60 s mechanisch gerührt und homogenisiert. Nach dem Homogenisieren wurden die so erhaltenen Reaktionsmischungen in Silikonformen gegossen und gehärtet. Die Härtung erfolgte in einem zweistufigen Prozess: Die Proben härteten zuerst bei 80 °C für 14 h und wurden anschließend ohne Abkühlung für weitere 4 h bei 100 °C gehärtet. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte im geschlossenen Ofen, um einerseits einen langsamen und reproduzierbaren Prozess zu gewährleisten und andererseits um Eigenspannungen durch rasche Abkühlbedingungen zu vermeiden.

5.2.3 Neuartige PHU-Materialien auf Basis von Polyethylenimin

Die Synthese und Probenherstellung der untersuchten Benchmarksysteme auf Basis des hyperverzweigten Polyethylenimins (PEI) basiert auf den Arbeiten von Vitalij Schimpf (Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg) und wird nachfolgend kurz eingeführt. Detaillierte Informationen hinsichtlich der Synthesebedingungen können in [54] und [161] entnommen werden. Propylencarbonat (PC) wurde als Comonomer gewählt, um die Endgruppenfunktionalität des PEI kontrollieren zu können (siehe Abbildung 5.2). Durch Anfertigen von Carbonatmischungen aus PGC und niedermolekularem PC werden niederviskose Reaktionsmischungen erhalten, die schon bei Raumtemperatur angefertigt werden können. Nach entsprechender Homogenisierung der Carbonatmischung mit dem Aminhärter PEI erfolgte die Vernetzung im Ofen durch einen zweistufigen Härtungszyklus analog zu Unterabschnitt 5.2.2. Tabelle 5.1 fasst die wesentlichen Kennwerte der Materialsysteme zusammen und führt die verwendete Nomenklatur (nach [161]) innerhalb der vorliegenden Arbeit ein.

Tabelle 5.1: Kennwerte der Benchmarksysteme auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylenimin (PEI). In Anlehnung an [54] und [161].

Nomenklatur ^{a)}	Massenanteile (Gew.-%)			Amin-funktionalität	T _g ^{b)} (°C)
	PEI	PGC	PC		
PEI_PGC ^{2.5} -PC ^{6.7}	42,1	27,8	30,1	8.2	33
PEI_PGC ³ -PC ^{5.2}	40,9	32,4	26,7	8.2	37
PEI_PGC ^{3.5} -PC ^{4.7}	39,7	36,8	23,5	8.2	41
PEI_PGC ⁴ -PC ^{4.2}	28,7	40,9	20,4	8.2	47
PEI_PGC ⁵ -PC ^{3.2}	26,7	48,6	14,7	8.2	54

^{a)} Der Exponent kennzeichnet die Anzahl der verfügbaren primären Amingruppen [161].

^{b)} Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), 10 K min⁻¹, zweite Aufheizkurve. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) erfolgte durch Anlegen von Tangenten an die Wärmefluß-Temperatur-Kurve. Als T_g wird die Temperatur bei halber Stufenhöhe definiert [161].

5.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Durch die sogenannte „grüne Polyurethanchemie“ wird der Zugang zu völlig neuartigen Polyurethanen und molekularen Verbundwerkstoffen eröffnet, deren Synthese möglich ist, ohne den Einsatz toxischer Isocyanate erforderlich zu machen. Mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit etablierten modularen PHU-Baukastensystems (siehe Abbildung 5.2) wird aus wenigen Bausteinen eine große Vielfalt an PHU-Materialien zugänglich. In diesem Zusammenhang spielen die grundlegenden Wechselbeziehungen zwischen der chemischen Struktur der Bausteine, der Polymertopologie und dem damit verbundenen Eigenschaftsprofil eine entscheidende Rolle für die Entwicklung und Etablierung von isocyanatfreien Polyurethanen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bestehende als auch neu entwickelte PHU-Materialsysteme mit Hilfe fortschrittlicher Nanoindentationsmethoden (siehe Abschnitt 4.1) charakterisiert, um dadurch Aussagen über grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen treffen zu können. Weiterhin erlaubten die gewonnenen Ergebnisse erste Einblicke in das Verformungsverhalten von PHU-Duroplasten unter verschiedenen Belastungszuständen.

5.3.1 Abgrenzung des linear-viskoelastischen Regimes

Eine umfangreiche und vor allem vergleichbare Bewertung der viskoelastischen Werkstoffkennwerte erfordert die Erfassung von aussagekräftigen Messdaten die innerhalb des Gültigkeitsbereichs der linearen Viskoelastizität liegen. Untersucht man das linear-viskoelastische Materialverhalten anhand frequenzabhängiger Indentationsexperimente (siehe Unterabschnitt 4.1.1) bedeutet dies, dass eine zunehmende Verschiebung der abgeflachten Diamantspitze in das Material (gleichbedeutend mit einer Zunahme der aufgebrachten Last) oder eine Erhöhung der Wegamplitude der oszillatorischen Kraftschwingung z_0 keinen Einfluss auf die gemessenen Eigenschaften ausüben darf. Es ist daher unabdingbar eine Abgrenzung des linear-viskoelastischen Regimes im Vorfeld der weiteren Untersuchun-

gen durchzuführen. Dazu sollen im Folgenden ausgewählte Messdaten des Materialsystems PGC+HMDA herangezogen werden.

Abbildung 5.3 a) verdeutlicht den Einfluss einer zunehmenden Verschiebung auf das frequenzabhängige Verhalten des Speichermoduls E' und Verlustfaktors $\tan \delta$. Die Wegamplitude z_0 wurde für alle Messungen auf 50 nm eingestellt. Da der Verlustfaktor als das grundlegende Maß der Dämpfung in viskoelastischen Festkörpern betrachtet wird, werden die nachfolgenden Ergebnisse in Bezug auf E' und $\tan \delta$ dargestellt. Jeder Datenpunkt repräsentiert dabei den arithmetischen Mittelwert und die entsprechende Standardabweichung aus mindestens acht individuellen Indentationsexperimenten. Während eine Zunahme der Eindringtiefe von bis zu 5 μm über den Punkt des Erstkontakts hinaus nur geringe Auswirkungen auf den Verlauf von E' nimmt, kann ein deutlicher Anstieg der Funktionswerte bei 8 μm beobachtet werden. Vermutlich ist der beobachtete Anstieg auf die zusätzliche statische Dehnung zurückzuführen, wodurch die Annahmen der linearen Viskoelastizität verletzt werden. Es ist jedoch auch möglich, dass die Oberfläche der Probe in teilweisem Kontakt mit den konischen Seitenflächen der Diamantspitze steht (siehe Abbildung 4.1).

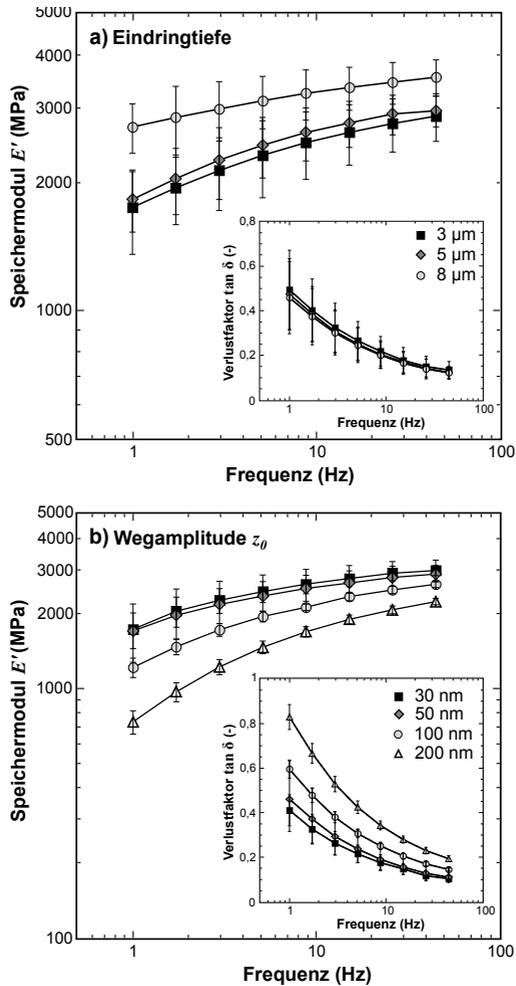


Abbildung 5.3: Einfluss von experimentellen Messparametern auf das viskoelastische Materialverhalten von PHU-Duroplasten am Beispiel des Speichermoduls E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgezeigt. **(a)** Einfluss der Eindringtiefe und **(b)** Einfluss der Wegamplitude z_0 als Funktion der Messfrequenz. Die Datenpunkte zeigen den Mittelwert aus mindestens 8 Tests, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

Die Tatsache, dass es nur zu einer geringen bis vernachlässigbaren Änderung des $\tan \delta$ kommt lässt die Schlussfolgerung zu, dass eine zusätzliche statische Dehnung in der Nähe des Kontakts zu einer proportionalen Erhöhung der Fähigkeit des Materials zur Energiespeicherung und -dissipation führt, so dass keine messbare Änderung der inneren Reibung ($\tan \delta$) des Materials auftritt. Zur Evaluierung des amplitudenabhängigen Materialverhaltens wurde eine zweite Versuchsreihe unter variierenden Wegamplituden durchgeführt. Analog zu Abbildung 5.3 a) zeigt Abbildung 5.3 b) die frequenzabhängigen Verläufe von E' und $\tan \delta$ als Funktion der Wegamplitude z_0 bei einer konstanten Verschiebung von $3 \mu\text{m}$. Sowohl das Niveau des Speichermoduls als auch des Verlustfaktors werden durch die Wegamplitude beeinflusst. Dabei kann bereits bei Amplituden von 50 nm ein messbarer Effekt auf die betrachteten Funktionswerte beobachtet werden. Der Anstieg des $\tan \delta$ bzw. die Abnahme von E' mit steigender Wegamplitude sind womöglich auf zunehmende Energieverluste während des Oszillationszyklus der Diamantspitze im Material zurückzuführen. Die experimentellen Beobachtungen bestätigen, dass bereits bei Wegamplituden größer als 50 nm die Bedingungen der Linearität von Spannung und Dehnung nicht mehr gegeben sind.

5.3.2 Einfluss der Amin- und Carbonatstruktur

Abbildung 5.4 stellt eine Zusammenfassung von ausgewerteten Messdaten dar, welche mit Hilfe von unterschiedlichen Nanoindentationsmethoden ermittelt wurden. Die damit verbundene Variation des Belastungszustands soll erweiterte Erkenntnisse über Zusammenhänge zwischen den strukturellen Parametern sowie an den jeweiligen Belastungszustand gekoppeltes Materialverhalten liefern und zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen dienen.

Hierfür wurde in einer ersten Versuchsreihe eine CSM-basierte Indentationsmethode (siehe Abschnitt 4.1) unter Verwendung einer Berkovich-Spitze als Prüfkörper genutzt. Die ausgewerteten Messdaten zeigen den Mittelwert

aus mindestens zwölf individuellen Indentationsexperimenten. Die Fehlerbalken repräsentieren die zugehörige Standardabweichung. Bei Betrachtung der PHU-Duroplasten aus den aliphatischen Diaminen DDA und HMDA sowie aus dem cycloaliphatischen IPDA zeichnen sich zwei Befunde ab, welche anhand der Verläufe der jeweiligen Elastizitätsmoduln in Abbildung 5.4 a) erläutert werden. Die Messdaten zeigen, dass mit der Länge der Alkylkette des Diamins eine signifikante Abnahme der Steifigkeit des Polymers einhergeht. Während das Referenzsystem aus TMPGC und dem kurzkettigen HMDA einen E-Modul im Bereich von ~ 1500 MPa aufweist, bricht dieser bei der Verwendung des langkettigen DDA auf ~ 200 MPa ein. Ein weiterer Effekt, der sich neben der Kettenlänge des Aminhärters signifikant auf die Steifigkeit auswirkt, ist die sterische Hinderung der Moleküle. Der direkte Vergleich des PHU-Systems TMPGC+IPDA mit dem Referenzsystem auf Basis des sterisch ungehinderten HDMA verdeutlicht diesen Befund. Die sterisch anspruchsvolle, cycloaliphatische Ringstruktur von IPDA führt zu einer signifikanten Versteifung des PHU-Netzwerks repräsentiert durch einen E-Modul von 4800 MPa. Wie ebenfalls aus Abbildung 5.4 a) hervorgeht, hängt die Steifigkeit der hergestellten PHU-Materialien entscheidend von der Carbonatfunktionalität ab. Die Substitution von TMPGC durch einen Carbonat-Vernetzer auf Basis von PGC führt zu einem Anstieg des E-Moduls von ~ 1500 MPa (Referenzsystem) auf über 2600 MPa. Der beobachtete Steifigkeitszuwachs steht in direktem Zusammenhang mit der höheren durchschnittlichen Carbonatfunktionalität von PGC gegenüber TMPGC und deutet auf eine Erhöhung des Vernetzungsgrades hin. Neben dem Einfluss der Amin- und Carbonatstruktur kann ein weiterer interessanter Effekt anhand der gezeigten Verläufe in Abbildung 5.4 a) identifiziert werden. Mit zunehmender Eindringtiefe steigen die Elastizitätsmoduln nahezu kontinuierlich an, d.h. während die Berkovich-Spitze in das Material eindringt, kommt es zu einer verformungsinduzierten Versteifung des PHU-Netzwerks. Allerdings scheint die Ausprägung dieses Effekts wiederum stark von den molekularen Bausteinen und dem damit verbundenen Eigenschaftsprofil abzuhängen. Dies wird besonders deutlich anhand der

Gegenüberstellung der PHU-Duroplasten auf Basis der Aminhärter HMDA und IPDA. Im Falle des IPDA-basierten PHU verhält sich der E-Modul, wie erwartet, konstant über die Eindringtiefe, während das HDMA-basierte Materialsystem einen ausgeprägten Versteifungseffekt zeigt.

Als repräsentative Größe zur Bewertung des lokalen, viskoelastischen Materialverhaltens wird der Verlustfaktor $\tan \delta$ herangezogen. Die Charakterisierung der viskoelastischen Kennwerte erfolgte unter Anwendung einer modifizierten, frequenzabhängigen Messmethodik (siehe Unterabschnitt 4.1.1) unter Berücksichtigung der linearen Elastizitätsgrenzen. Als Eindringkörper wurde eine abgeflachte Diamantspitze verwendet (Abbildung 4.1). Eine zusammenfassende Darstellung des Verlustfaktors $\tan \delta$ der untersuchten PHU-Duroplasten ist in Abbildung 5.4 b) als Funktion der Messfrequenz gezeigt. Analog zu den zuvor beschriebenen Abhängigkeiten wird auch das viskoelastische Verhalten der PHU-Duroplasten stark von ihren chemischen Bausteinen bestimmt. Das IPDA-basierte PHU-System weist sehr kleine $\tan \delta$ -Werte ohne eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit auf. Dies deutet auf ein linear-elastisches Materialverhalten hin und spiegelt die glasartige Dynamik des Polymers wider. Im Gegensatz dazu steht das DDA-basierte PHU-System. Die Verwendung des langkettigen, sterisch ungehinderten Amins führt zu sehr hohen $\tan \delta$ -Werten, d.h. das Material dissipiert während der sinusförmigen Anregung einen Großteil der eingebrachten Verformungsenergie innerhalb des betrachteten Frequenzbereiches. Der Verlauf der Messdaten mit einem ausgeprägten Maximum bei einer Frequenz von ~ 3 Hz weist zudem auf eine hohe molekulare Beweglichkeit hin und kann als ein starkes Indiz angesehen werden, dass die Glasübergangstemperatur des Polymers innerhalb des experimentellen Mess- bzw. Temperaturbereiches liegt. Die HMDA-basierten Materialsysteme auf Basis der Carbonat-Vernetzer TMPGC und PGC zeigen dagegen ein anderes Materialverhalten. Die gemessenen $\tan \delta$ -Werte bewegen sich im Bereich von 0,3 – 0,1 in Abhängigkeit von der jeweiligen Messfrequenz. Der Vergleich der gemessenen Frequenzabhängigkeiten gegenüber

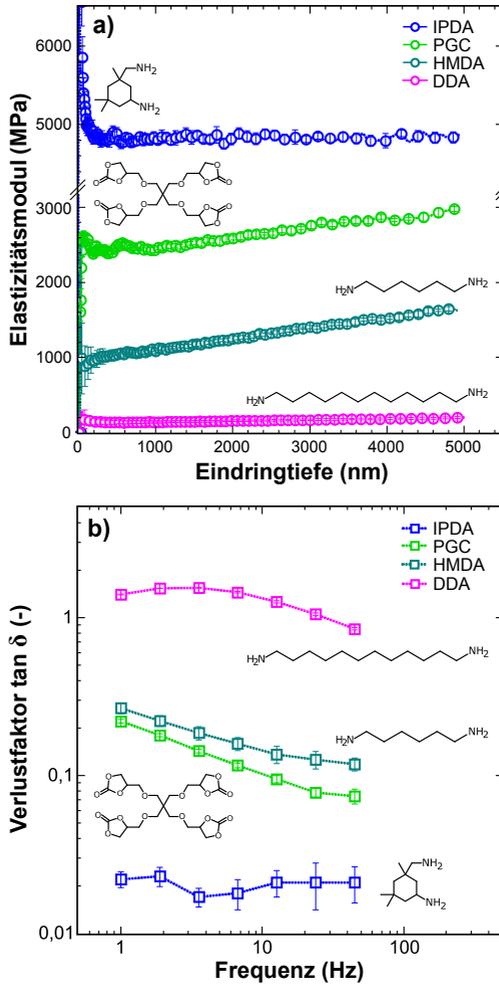
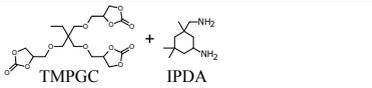
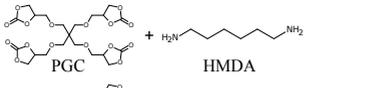
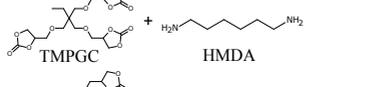
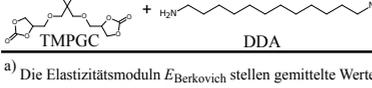


Abbildung 5.4: Einfluss verschiedener Diamin- und Carbonatstrukturen auf die lokalen, mechanischen und viskoelastischen Kennwerte ausgewählter PHU-Duroplasten. **a)** E-Modul als Funktion der Eindringtiefe (siehe Abschnitt 4.1), **b)** Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Messfrequenz (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Die Datenpunkte zeigen den Mittelwert aus mindestens 12 Tests, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. In Anlehnung an [54].

dem DDA-basierten PHU lässt weiterhin erkennen, dass die Kettenlänge des Aminhärters bzw. die Carbonatfunktionalität direkten Einfluss auf die molekulare Beweglichkeit des Polymernetzwerks und somit auf das viskoelastische Materialverhalten nehmen. Abschließend sind in Tabelle 5.2 die lokalen Materialkennwerte der untersuchten PHU-Duroplasten auf Basis der eingesetzten Indentationsmethoden aufgelistet. Anhand der chemischen Strukturen der beteiligten Reaktionspartner (Carbonat-Vernetzer und Aminhärtner) sollen nochmals die strukturellen Unterschiede der untersuchten Materialsysteme hervorgehoben werden.

Tabelle 5.2: Mittelwerte der gemessenen Elastizitätsmoduln $E_{\text{Berkovich}}$ mit Standardabweichung der untersuchten PHU-Duroplasten auf Basis von Berkovich-Indentationsexperimenten (siehe Abschnitt 4.1). Weiterhin sind die gemittelten Werte mit Standardabweichung des Speichermoduls E' , Verlustmoduls E'' und Verlustfaktors $\tan \delta$ gezeigt. Die mikroskalige Charakterisierung der viskoelastischen Kennwerte erfolgte mittels frequenzabhängiger Indentationsexperimente (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden ausschließlich die Messdaten herangezogen, welche bei einer Messfrequenz von 45 Hz ermittelt wurden. In Anlehnung an [54].

Chemische Struktur	$E_{\text{Berkovich}}^{\text{a)}$ (MPa)	E' (MPa)	E'' (MPa)	$\tan \delta$ (-)
 <p>TMPGC + IPDA</p>	4800 ± 72	4580 ± 105	78 ± 43	0,017 ± 0,02
 <p>PGC + HMDA</p>	2740 ± 41	2986 ± 69	222 ± 24	0,075 ± 0,01
 <p>TMPGC + HMDA</p>	1450 ± 38	1769 ± 14	207 ± 8,5	0,118 ± 0,01
 <p>TMPGC + DDA</p>	215 ± 15	359 ± 13	306 ± 6	0,85 ± 0,02

a) Die Elastizitätsmoduln $E_{\text{Berkovich}}$ stellen gemittelte Werte dar, die bei Eindringtiefen zwischen 2000 nm und 3000 nm im Rahmen der Berkovich-Indentationsexperimente (siehe Abschnitt 4.1) gemessen wurden.

5.3.3 Einfluss der Molekülfunktionalität

Durch Modifizierung des oktofunktionellen Polyethylenimin (PEI) mit monofunktionellem Propylencarbonat (PC) als Reaktivverdünner (siehe Unterabschnitt 5.2.3) sollte es möglich sein, die Molekülfunktionalität von PEI zu steuern und somit den Vernetzungsgrad der daraus resultierenden PHU-Materialien maßzuschneidern ohne die grundlegenden Synthesebausteine auszutauschen [54, 161]. Dieser neuartige Ansatz wird nachfolgend durch die systematische Variation der PEI-Funktionalität anhand einer Auswahl an Benchmarksystemen (siehe Tabelle 5.1) auf Basis des hyperverzweigten PEI näher untersucht. Hierzu werden wiederum viskoelastische Materialkennwerte, ermittelt aus frequenzabhängigen Nanoindentationsexperimenten (siehe Unterabschnitt 4.1.1), herangezogen.

Abbildung 5.5 a) zeigt den Speichermodul E' in Abhängigkeit vom jeweiligen PEI-Modifizierungsgrad im Frequenzbereich von 1 Hz–45 Hz. Neben den gezeigten Messdaten sollen die schematischen Detailzeichnungen den Einfluss der PEI-Funktionalität auf den Vernetzungsgrad des PHU-Netzwerks verdeutlichen. Generell kann eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Kennwerte für alle PEI-basierten PHU-Modifikationen beobachtet werden. Bei den höheren Frequenzen und folglich kürzeren Zeitspannen kann das Netzwerk der sinusförmigen Anregung nicht folgen. Mit Abnahme der Messfrequenz verhält sich das Material zunehmend elastischer, was sich in einem Abfall von E' zu kleineren Frequenzen hin widerspiegelt. Beispielsweise brechen die Funktionswerte von E' beim Materialsystem mit der niedrigsten PEI-Funktionalität (PEI-PGC^{2.5}-PC^{5.7}) deutlich von 296 MPa auf 20 MPa ein, während im Falle der höchsten PEI-Funktionalität (PEI-PGC⁵-PC^{3.2}) eine Abnahme von 4318 MPa auf 2757 MPa beobachtet werden kann. Neben der Beeinflussung der Frequenzabhängigkeit führt eine Erhöhung der PEI-Funktionalität zu einer signifikanten Steigerung der Netzwerksteifigkeit.

In Abbildung 5.5 b) ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ der untersuchten PHU-Modifikationen auf Basis von hyperverzweigtem PEI als Funktion der

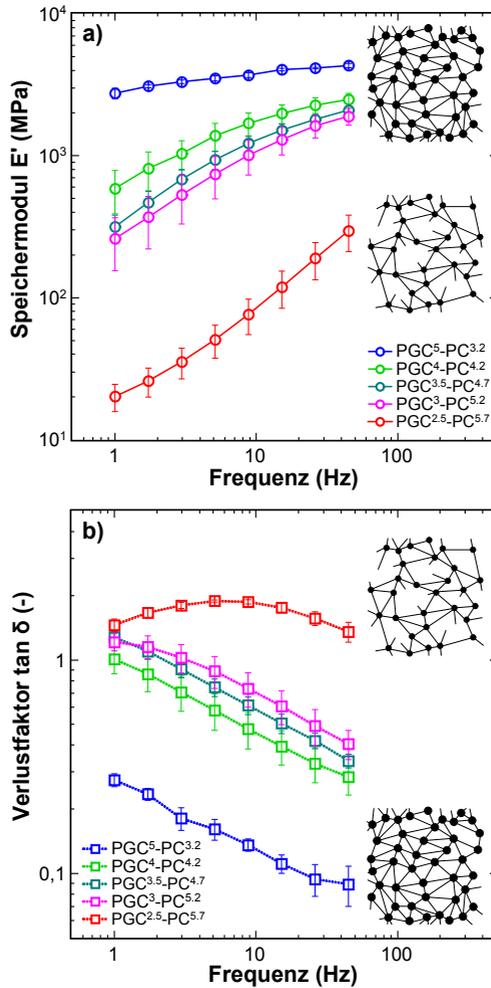


Abbildung 5.5: Einfluss der PEI-Molekülfunctionalität auf das viskoelastische Eigenschaftsprofil von PHU-Benchmarksystemen auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylennimin. (a) Speichermodul E' , und (b) Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Messfrequenz. Die schematischen Detailzeichnungen der Polymertopologie repräsentieren die Netzwerkgröße in Abhängigkeit der PEI-Molekülfunctionalität. Die Datenpunkte zeigen den Mittelwert aus mindestens 12 Tests, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. In Anlehnung an [54].

Messfrequenz zusammenfassend dargestellt. Verglichen mit den in Unterabschnitt 5.3.2 betrachteten diamminbasierten PHU-Duroplasten kann eine stärker ausgeprägte Frequenzabhängigkeit festgestellt werden, wobei die Höhe der $\tan \delta$ -Werte wiederum stark mit der jeweiligen PEI-Funktionalität korreliert. Demnach weist das PHU-System mit der niedrigsten PEI-Funktionalität die höchsten $\tan \delta$ -Werte mit einem ausgeprägten Maximum bei ~ 4 Hz auf. In Tabelle 5.3 sind die gemittelten viskoelastischen Kennwerte der vorliegenden PHU-Duroplasten mit den jeweiligen Standardabweichungen zusammengefasst. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden analog zu Tabelle 5.2 ausschließlich Messdaten genutzt, welche bei einer Messfrequenz von 45 Hz ermittelt wurden.

Tabelle 5.3: Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der untersuchten PHU-Duroplasten auf Basis von hypervernetztem PEI in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades. Die mikroskalige Charakterisierung der viskoelastischen Kennwerte erfolgte mit Hilfe von frequenzabhängigen Indentationsexperimenten (Unterabschnitt 4.1.1). Die aufgeführten Kennwerte repräsentieren ausgewählte Mittelwerte mit zugehöriger Standardabweichung, ermittelt bei einer Messfrequenz von 45 Hz. In Anlehnung an [54].

Probenbezeichnung	Polymer-topologie (schematisch)	E' (MPa)	E'' (MPa)	$\tan \delta$ (-)
PGC ^{2.5} -PC ^{5.7}		296 ± 85	399 ± 43	1,35 ± 0,14
PGC ³ -PC ^{5.2}		1899 ± 257	760 ± 84	0,40 ± 0,06
PGC ^{3.5} -PC ^{4.7}	steigende PEI-Funktionalität	2101 ± 146	714 ± 94	0,34 ± 0,03
PGC ⁴ -PC ^{4.2}		2495 ± 255	698 ± 85	0,28 ± 0,05
PGC ⁵ -PC ^{3.2}		4318 ± 151	388 ± 32	0,09 ± 0,02

5.4 Diskussion

Ziel der Nanoindentationsexperimente war es einen tieferen Einblick in die Gesetzmäßigkeiten des molekularen Aufbaus und dem daraus resultierenden Eigenschaftsprofil bestehender als auch neuartiger PHU-Materialien zu erarbeiten. Basierend auf den Arbeiten von Fleischer et al. [4], Blattmann et al. [115] und Schimpf et al. [161] wurden durch systematische Variation und Modifikation der verwendeten Synthesebausteine hinsichtlich ihrer Gestalt bzw. ihrer Funktionalität die möglichen Einflussgrößen untersucht. Nachfolgend werden die gewonnenen Erkenntnisse der mikroskaligen Charakterisierung unter Einbeziehung der aktuellen Literatur interpretiert und eingeordnet, um darauf aufbauend das polymerspezifische Verformungsverhalten zu klären.

5.4.1 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Anhand der duroplastischen PHU-Materialsysteme ausgehend von glycidyletherbasierten Carbonaten (TMPGC, PGC) und verschiedenen Aminhärttern (DDA, HMDA, IPDA) konnte die Abhängigkeit des Eigenschaftsprofils von der molekularen Struktur und Funktionalität der Reaktionspartner demonstriert werden. Die in Abbildung 5.4 gezeigten Ergebnisse der Indentationsexperimente belegen eine starke Abhängigkeit der erzielten Elastizitätsmoduln und $\tan \delta$ -Werte von der jeweiligen Carbonat-Komponente. Dabei stellt der Vernetzungsgrad des PHU-Netzwerks den entscheidenden Parameter dar. Dieser steht in direktem Zusammenhang mit der durchschnittlichen Funktionalität des verwendeten Carbonat-Vernetzers. PGC weist gegenüber dem cyclischen Carbonat des Referenzsystems, TMPGC, mehr Carbonatgruppen pro Molekül (vgl. Abbildung 3.3) und somit eine höhere Carbonatfunktionalität auf. Die höhere Anzahl an verfügbaren Carbonatgruppen zur Vernetzungsreaktion führt zu einer Erhöhung der kovalenten Bindungen zwischen den Molekülen (Vernetzungsstellen) einhergehend mit einer engmaschigeren Netzwerkstruktur. Dabei stellt jede Vernetzungsstelle ein Hindernis zur Verformung dar und trägt effektiv zur

Steifigkeit bei. Weiterhin schränkt die steigende Anzahl an Vernetzungsstellen die molekulare Beweglichkeit ein, wodurch die Funktionswerte des δ auf ein niedrigeres Niveau verschoben werden.

Dieser Befund steht im Einklang mit experimentellen Studien auf Basis von quasi-statischen Zugversuchen und dynamisch-mechanischen Analysen [4, 107, 115]. Tabelle 5.4 wird an dieser Stelle hinzugezogen, um anhand von ausgewählten Literaturbeispielen die Ergebnisse der mikroskaligen Charakterisierung (Abbildung 5.4) zu unterstreichen.

Tabelle 5.4: Literaturvergleich. Die Ermittlung der lokalen, viskoelastischen Kennwerte erfolgte mit Hilfe einer frequenzabhängigen Nanoindentationsmethode.

Carbonat	Amin	T_g^a (°C)	E-Modul (MPa)	E' (MPa)	$\tan \delta$ (MPa)	Referenz
CSO	IPDA	40	50 ± 10	-	-	[107]
CLO	IPDA	60	1460 ± 120	-	-	[107]
TMPGC	HMDA	47	1600 ± 200 ¹⁾	1769 ± 14 ²⁾	0,118 ± 0,01 ²⁾	[4] ¹⁾ [54] ²⁾
PGC	HMDA	56	2340 ± 130 ¹⁾	2986 ± 69 ²⁾	0,075 ± 0,01 ²⁾	

a) Dynamisch-mechanische Analyse (DMA), Messfrequenz 1 Hz, Temperaturbereich von -50 bis +100 °C, Auslenkung 0,1 %, $\tan \delta$ -Methode. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird aus dem Maximum des $\tan \delta$ -Peaks erhalten [4].

Die Bedeutung der Carbonatfunktionalität bestätigen unter anderem Arbeiten an pflanzenölbasierten PHU-Duroplasten auf Basis von carbonatisiertem Sojabohnenöl (*engl. carbonated soy bean oil*, CSO) und Leinsamenöl (*engl. carbonated linseed oil*, CLO) [107]. Durch die Verwendung des höher funktionellen CLO (durchschnittlich 5.6 Carbonatgruppen pro Molekül) und dessen Verknüpfung mit steifen Aminhärtern konnte im Vergleich zum CSO-basierten PHU (durchschnittlich 4.6 Carbonatgruppen pro Molekül) eine Steigerung des E-Moduls von 50 MPa auf 1460 MPa verbunden mit einer Erhöhung der T_g um 20 °C beobachtet werden. Die beobachteten Abhängigkeiten standen in direktem Zusammenhang mit der Carbonatfunk-

tionalität, welche von der Zusammensetzung der Pflanzenölquelle bestimmt wird. Die höhere Funktionalität von CLO verbunden mit einem geringen Anteil an gesättigten Fettsäuren, welche nicht an der Netzbildung teilnehmen, führte demnach zu einer höheren Netzdichte und sorgte für eine zusätzliche Erhöhung der Steifigkeit sowie der Glasübergangstemperatur T_g .

Die Gegenüberstellung in Tabelle 5.4 erlaubt es zudem, die Erkenntnisse dieser Versuchsreihe in einem skalenübergreifenden Vergleich zu Literaturwerten auf Basis von makroskaligen Charakterisierungsmethoden zu bewerten. Hierzu werden die PHU-Materialsysteme ausgehend von den glycidyletherbasierten Carbonaten TMPGC und PGC herangezogen. In beiden Fällen diente HMDA als Härterkomponente. Ergänzend dazu werden die aus einer Arbeit von Blattmann et al. [115] bestimmten Glasübergangstemperaturen und Elastizitätsmoduln als Referenzwerte hinzugezogen. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die gleichen Ausgangsverbindungen und Synthesvorschriften wie in [115] verwendet wurden sind die Ergebnisse sehr gut vergleichbar. Grundsätzlich stehen die Messwerte der mikroskaligen Charakterisierung (Vergleich Referenz [54] zu [115] in Tabelle 5.4) in guter Übereinstimmung zu den in der Literatur bestimmten Materialparametern auf Basis von quasi-statischen Zugversuchen und dynamisch-mechanischen Analysen und zeigen, dass die eingesetzte frequenzabhängige Indentationsmethode die Änderungen im molekularen Aufbau der untersuchten PHU-Duroplaste präzise widerspiegelt. Dies wird beispielsweise durch den Vergleich der mittels dynamisch-mechanischer Analyse bestimmten Glasübergangstemperaturen und der gemessenen $\tan \delta$ -Werte ersichtlich. Sehr gut kann die, durch das höher funktionelle PGC bedingte, Steigerung der T_g aus den $\tan \delta$ -Werten abgeleitet werden. Die Erhöhung um 6°C (DMA-Messung) resultiert in einer Abnahme der $\tan \delta$ -Werte von 0,118 (TMPGC-basiertes PHU) auf 0,075 (PGC-basiertes PHU) und bestätigt die Tendenz der makroskaligen Messungen. Vergleichbare Studien an duroplastischen Polyhydroxyurethanen konzentrieren sich bisher ausschließlich auf

die Anwendung von makroskopischen Charakterisierungsmethoden, wie u.a. in [4, 106, 111, 162] gezeigt. Dennoch deckt sich das demonstrierte Anwendungspotential der Nanoindentation mit den Aussagen anderer Autoren, wie sie beispielsweise im Rahmen von mikroskaligen Experimenten zur Charakterisierung der lokalen, viskoelastischen Kennwerte verschiedener Polyethylen-Typen [71] oder plastifiziertem Polyvinylchlorid [75] aufgezeigt wurden.

Neben der Carbonatfunktionalität belegen die Ergebnisse in Abbildung 5.4, dass die chemische Natur der Aminkomponente eine weitere entscheidende Strukturgröße darstellt. Die Ergebnisse zeigen, dass über die Länge des Diaminrückgrats die Materialeigenschaften maßgeblich beeinflusst werden. Bei den PHUs ausgehend vom glycidyletherbasierten Carbonat TMPGC kann mit zunehmender Länge des Aminrückgrats in der Reihenfolge HMDA (C_6 -Alkylkette) nach DDA (C_{12} -Alkylkette) eine deutliche Erniedrigung des E-Moduls und Zunahme der $\tan \delta$ -Werte identifiziert werden (vgl. Tabelle 5.2). Dieser Befund steht damit in guter Übereinstimmung zu den Erkenntnissen aus makroskopischen Experimenten an strukturverwandten PHU-Systemen [4, 104, 106]. Die beobachtete Abhängigkeit kann sich darüber erklären lassen, dass die Länge der Alkylkette den Abstand zwischen zwei Vernetzungsstellen bestimmt. Im konkreten Beispiel bedeutet dies, dass DDA die Maschenweite des PHU-Netzwerks vergrößert und folglich die Vernetzungsdichte innerhalb eines repräsentativen Volumenelements verringert wird. Die fehlenden Vernetzungsstellen tragen somit nicht mehr zur Steifigkeit des PHU-Netzwerks bei. Dieser Erklärungsansatz muss jedoch dahingehend erweitert werden, dass nicht nur die Länge des Aminrückgrats sondern auch die Molekülgeometrie maßgeblich das Materialverhalten mitbestimmt. Dies wird deutlich, wenn man die ermittelten $\tan \delta$ -Werte der duroplastischen PHU-Systeme ausgehend von IPDA und DDA vergleichend betrachtet. Die gezeigten Verläufe in Abbildung 5.4 b) sind dahingehend aufschlussreich, weil es möglich ist, anhand der Funktionswerte die molekulare Beweglichkeit und folglich den thermodynamischen

Zustand des Polymers zu bewerten. Im Falle des DDA-basierten PHU tritt im untersuchten Frequenzbereich ein deutliches Maximum auf. In der Regel treten solche Maxima am Glasübergang auf, da dort die Anregungsfrequenz mit der Eigenfrequenz der molekularen Bewegungsmoden übereinstimmt und der überwiegende Teil der eingebrachten Verformungsenergie in Form von Wärme dissipiert wird. Zusammen mit den geringen Steifigkeitswerten deuten die beobachteten Abhängigkeiten auf ein stark entropieelastisches Materialverhalten im untersuchten Frequenz- und Temperaturbereichs hin. Dagegen entspricht das Materialverhalten des IPDA-basierten PHU dem Verhalten eines linear-elastischen Festkörpers. Innerhalb des experimentellen Messfensters weist das Material keine ausgeprägte Energiedissipation ($\tan \delta \approx 0,01$) bzw. Frequenzabhängigkeit auf. Die unflexible Molekülgeometrie von IPDA wirkt hierbei als Hartsegment innerhalb des PHU-Netzwerks, wodurch eine zusätzliche Versteifung erzielt wird (vgl. Abbildung 5.4) allerdings auf Kosten der Kettenbeweglichkeit. Auf Grundlage dieser Erkenntnis kann die Substitution des sterisch ungehinderten DDA durch das sterisch anspruchsvolle IPDA mit einem Übergang vom entropieelastischen, gummiartigen Zustand in einen energieelastischen, glasartigen Zustand verstanden werden. Dieser Befund wird als Ausgangspunkt für die Interpretation der verformungsinduzierten Versteifung (Abbildung 5.4 a)) genutzt, um darauf aufbauend ein Erklärungsmodell für den besagten Effekt in Unterabschnitt 5.4.2 zu entwickeln.

Auffallend ist weiterhin, dass die ausgewerteten Messdaten in Abbildung 5.4 im Falle des IPDA-basierten PHU-Systems eine größere Streuung gegenüber den DDA- und HMDA-basierten Duroplasten aufweisen. Dies kann als Indiz für eine verminderte Netzwerküte bedingt durch die geringe Reaktivität von IPDA gewertet werden. Durch die stark sterisch gehinderte Struktur besteht die Möglichkeit einer unvollständigen Vernetzung, wodurch sich lokal mehr oder minder starke Inhomogenitäten im PHU-Netzwerk ausbilden können. Denkbar wären beispielsweise hohe Fluktuationen der lokalen Vernetzungsdichte (weit- und engmaschig vernetzte Bereiche) oder lose

Kettenenden die den idealen Aufbau stören und somit die mechanische Stabilität des Netzwerks beeinflussen. Unterstützt wird dieser Gedanke durch Erkenntnisse aus Quellungsversuchen an pflanzenölbasierten PHU-Duroplasten [94, 107]. Abhängig von der jeweiligen Vernetzungsdichte und der Affinität zum Quellungsmedium wird innerhalb des Netzwerks eine bestimmte Menge des Quellungsmediums eingelagert. Über die Massenzunahme und Volumenvergrößerung der Probe können dann qualitative Aussagen über die Netzwerkichten getroffen werden. Hierbei zeigten die IPDA gehärteten Pflanzenölcarbonate im Vergleich zu den HMDA gehärteten Pflanzenölcarbonate die höchste Gewichtszunahme, was auf eine schlechtere Netzwerküte hindeutet. Die unvollständige Netzwerkbildung wurde dabei auf die sterisch-gehinderte Aminogruppe am Cyclohexanring zurückgeführt. Die daraus resultierende geringe Reaktivität verlangsamt den Aufbau des Netzwerks gegenüber anderen Diaminen, wie beispielsweise HMDA [94].

Einen Schritt weiter geht das neu entwickelte Konzept auf Basis von hyperverzweigtem PEI (siehe Unterabschnitt 5.2.3), das die Steuerung der Materialeigenschaften über das Prinzip der Endgruppenfunktionalisierung ermöglichen soll. Die Messungen in Abbildung 5.5 zeigen, ähnlich wie die Untersuchungen zur Carbonatfunktionalität in Abbildung 5.4, einen deutlichen Steifigkeitszuwachs mit steigender Funktionalität der Härterkomponente. Ergänzend dazu kann neben einer sukzessiven Abnahme des Verlustfaktors $\tan \delta$, ein Übergang im frequenzabhängigen Materialverhalten beobachtet werden. Die beobachteten Abhängigkeiten der mikroskaligen Versuche decken sich mit experimentellen Studien an PHU-Duroplasten, welche durch Härtung von Limonendicarbonat mit verschiedenen Polyethylenimininen erhalten wurden [111]. Die Autoren beobachteten mit Hilfe von quasi-statischen Zugversuchen und DMA-Messungen einen direkten Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Aminfunktionalität von PEI und den resultierenden E-Moduln bzw. Glasübergangstemperaturen. Damit kann die Deutung der ersten Versuchsreihe (diaminbasierte PHU-

Duroplasten) in gleicher Weise auf diese Messungen angewendet werden. Eine höhere PEI-Funktionalität bedeutet, dass eine höhere Anzahl an primären Amingruppen zur Umsetzung mit PGC zur Verfügung stehen. Demzufolge steigt der Vernetzungsgrad bzw. die Netzwerkgröße an, wobei die Mobilität des Netzwerks zunehmend eingeschränkt wird. Letzteres konnte ergänzend zu den hier präsentierten Ergebnissen durch die differenzkalorimetrische Bestimmung der Glasübergangstemperaturen bestätigt werden [54]. Obwohl vergleichbare Steifigkeiten gegenüber den diaminbasierten Materialsystemen PGC+HMDA und TMPGC+HMDA beobachtet werden, verdeutlichen die ermittelten $\tan \delta$ -Werte sowie deren frequenzabhängiges Verhalten die ausgeprägt energiedissipative Natur von PEI-basierten PHUs. Erklärbar ist dies über die statistisch verzweigte, globulare Struktur von hyperverzweigtem PEI (siehe Abbildung 5.2), welches eine hohe Uneinheitlichkeit im molekularen Aufbau der Polymere hervorruft. Zudem nimmt durch die Blockierung von Aminfunktionalitäten durch den Reaktivverdünner PC der Anteil an Netzwerkinhomogenitäten in Form von losen Kettenenden zu. Die Fluktuation der Vernetzungsstellen und der losen Kettenenden sowie die damit verbundene inhomogene Verteilung innerhalb des Netzwerks können zusätzliches freies Volumen generieren und somit die molekulare Beweglichkeit begünstigen.

5.4.2 Verformungsinduzierte Versteifung

Wie bereits in Abschnitt 3.2 anhand des Literaturüberblicks angemerkt wurde, stützen sich die bisherigen Erkenntnisse über das mechanische Verhalten von PHUs vorwiegend auf experimentellen Studien ausgehend von makroskopischen Charakterisierungsmethoden (z.B. quasi-statische Zugversuche oder DMA) [4, 115, 163]. Dabei blieben grundlegende Betrachtungen hinsichtlich des Verformungsverhaltens weitestgehend unbeachtet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Indentierungsexperimente schließen eine Lücke in den mechanischen Analysen von PHUs in Bezug auf das materialspezifische Verformungsverhalten und die damit verbun-

denen Mechanismen. In diesem Zusammenhang wird noch einmal der in Abbildung 5.4 a) beobachtete verformungsinduzierte Versteifungseffekt aufgegriffen. Dieser eröffnet interessante Einblicke in die wirkenden Verformungsmechanismen, welche in den anschließenden Betrachtungen anhand einer Modellvorstellung interpretiert werden.

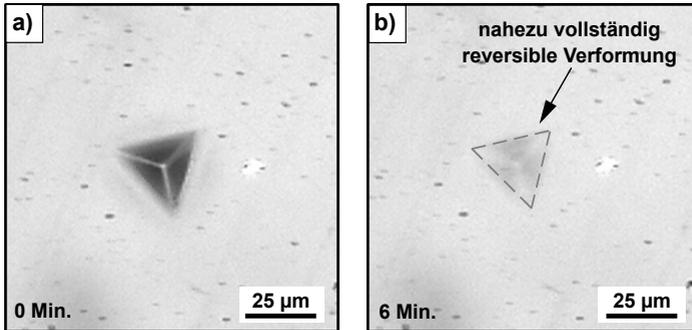


Abbildung 5.6: Lichtmikroskopische Aufnahme des resultierenden Berkovich-Eindrucks aus einem dehnratenkontrollierten Indentationsexperiment am Materialsystem PGC+HMDA. **a)** Unmittelbar nach dem Indentierungsvorgang, **b)** 6 Minuten nach dem Indentierungsvorgang. In Anlehnung an [54].

Die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Abbildung 5.4) ließ bereits vermuten, dass die Entropieelastizität einen besonderen Stellenwert in der Diskussion des Verformungsverhaltens einnimmt. Diese Tatsache beschränkt sich jedoch nicht nur auf das DDA-basierte PHU-System, wie in Unterabschnitt 5.4.1 angenommen, sondern stellt ein charakteristisches Merkmal der meisten hier vorliegenden PHU-Duroplasten dar. Bestätigt wird dies durch die in Abbildung 5.6 gezeigte lichtmikroskopische Aufnahme eines „verbleibenden“ Berkovich-Eindrucks am Beispiel des Materialsystems PGC+HMDA. Die nahezu vollständig reversible Verformung nach 6 Minuten, wie die Gegenüberstellung zeigt, kann als klarer Beleg für das ausgeprägte entropieelastische Verhalten verstanden und durch die

Betrachtung von topologischen sowie thermodynamischen Gesichtspunkten erklärt werden. Während des Indentierungsvorgangs wird das sich in einem Grundzustand befindliche Polymernetzwerk aus seinem entropisch günstigsten Zustand (Zustand maximaler Entropie) ausgelenkt. Folglich ist die Entropie des deformierten Netzwerks kleiner als die Entropie des Grundzustands. Beim Entlasten strebt das Netzwerk wieder den Zustand maximaler Entropie an, wobei entropisch-gesteuerte Rückstellkräfte für die vollständige Wiederherstellung der dem Grundzustand entsprechenden Makrokonformation sorgen. Verstärkt wird die Reversibilität der Verformung durch die hochvernetzte Struktur des PHU-Netzwerks, die verhindert, dass ein Abgleiten der Molekülketten stattfindet. Interessant erscheint auch die Tatsache, dass die reversible Verformung nicht instantan sondern mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung abläuft.

Aus dieser Erkenntnis heraus soll ein Deutungsversuch für den beobachteten Versteifungseffekt unternommen werden. In Abbildung 5.7 a) sind hierzu die tiefenabhängigen Elastizitätsmoduln der glycidyletherbasierten PHU-Duroplasten aus Abbildung 5.4 bezogen auf das IPDA-basierte System in einer normierten Darstellung zusammengefasst. Die Auftragung zeigt eine eindeutige Korrelation zwischen Materialsystem und Versteifungscharakteristik. Während das IPDA-basierte System erwartungsgemäß einen konstanten Verlauf des E-Moduls über die Eindringtiefe zeigt, weisen die Verläufe der restlichen Materialsysteme einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Steifigkeitszuwachs auf. Ein ähnliches Verhalten wurde beispielsweise im Zuge von Indentationsexperimenten an 10 μm -dicken Polyimidfilmen auf Siliziumsubstrat beobachtet [164]. Die kontinuierliche Zunahme des E-Moduls mit steigender Indentationstiefe konnte jedoch eindeutig als Substrat-Effekt identifiziert und entsprechend korrigiert werden. Im vorliegenden Fall kann ein solcher Substrat-Effekt aufgrund der Probedicke von mehreren Millimetern (vgl. Abbildung 5.1) jedoch ausgeschlossen werden.

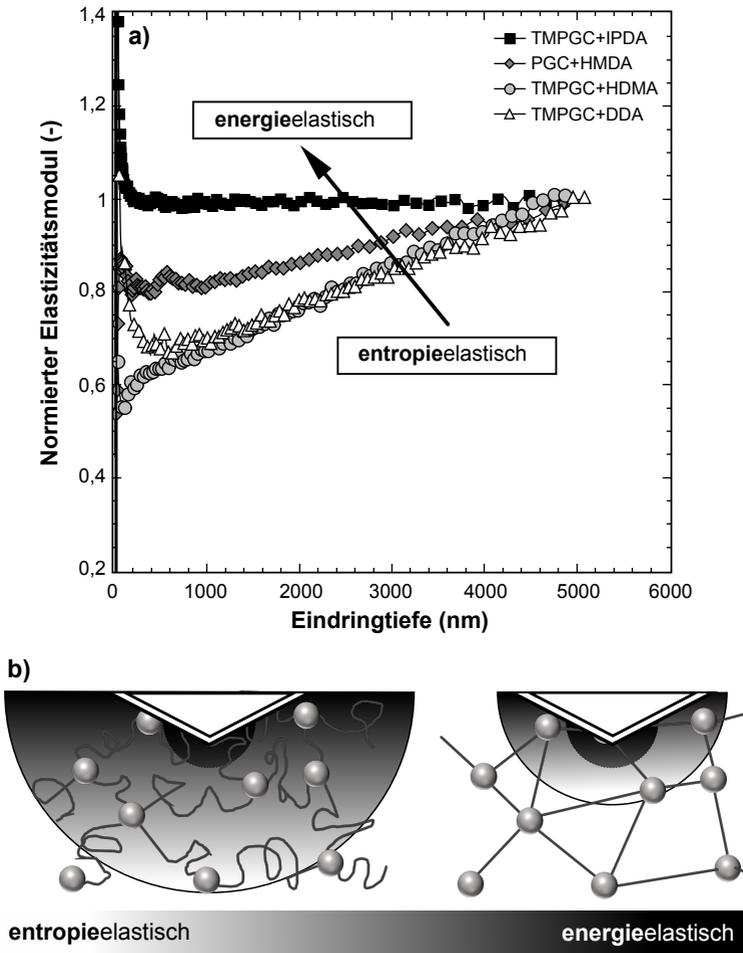


Abbildung 5.7: a) Tiefenabhängige Elastizitätsmoduln der PHU-Duroplasten ausgehend von den glycidyletherbasierten Carbonat-Vernetzern TMPGC und PGC sowie unterschiedlichen Aminhärtern (DDA, HMDA, IPDA) bezogen auf das IPDA-basierte Materialsystem in normierter Darstellung (in Anlehnung an [54]). b) Einfluss des thermodynamischen Zustands (entropie- vs. energieelastisch) auf die Reichweite des Spannungsfeldes mit zunehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers vom Typ Berkovich.

Im Sinne der eingangs erwähnten Modellvorstellung wird davon ausgegangen, dass die nahezu lineare Versteifung aus dem Zusammenspiel des thermodynamischen Zustands der untersuchten PHU-Duroplasten (siehe Unterabschnitt 5.4.1) und dem induzierten Spannungsfeld während des Indentierungsvorgangs resultiert. Aufgrund der Selbstähnlichkeit der Berkovich-Spitzengeometrie ergibt sich während des Indentierungsvorgangs eine konstante repräsentative Dehnung von $\sim 8\%$ [165]. Dies bedeutet, dass bereits nach wenigen Nanometern Eindringtiefe die Gesetzmäßigkeiten der linearen Viskoelastizität verletzt werden. Die Ausdehnung des elastischen Spannungsfeldes ist jedoch sehr weitreichend und nimmt mit steigender Eindringtiefe kontinuierlich zu, während sich der Bereich der Nichtlinearität sehr lokal vor der Indenterspitze konzentriert. Im Falle des entropieelastischen Zustands bildet das mobile Polymernetzwerk zusammen mit dem elastischen Spannungsfeld ein „aktives Volumen“, welches zur Kräfteweiterleitung befähigt ist und demzufolge immer mehr Kettensegmente einen effektiven Beitrag zur Steifigkeit des Netzwerks leisten. Die Verläufe in Abbildung 5.7 a) lassen zusammen mit den Erkenntnissen der vorangegangenen Abschnitte vermuten, dass mit dem Übergang vom entropieelastischen hin zum energieelastischen Zustand eine zunehmende Immobilisierung des Netzwerks stattfindet. Folglich nimmt die Größe des aktiven Volumens ab. Wie hoch der Versteifungseffekt ausfällt würde demnach entscheidend vom Grad der Immobilisierung gesteuert werden. Es wäre denkbar, dass die in Abbildung 5.6 beobachtete zeitliche Verzögerung der Rückverformung als ein erstes Indiz für die Immobilisierung verstanden werden kann. Im Zuge des Übergangs rücken zudem energieelastische Beiträge, die durch die verformungsbedingte Änderung von Bindungslängen und -winkeln in und zwischen den Monomeren stattfinden, immer stärker in den Vordergrund bis mit dem Erreichen des energieelastischen Zustands ein vollständiges „Einfrieren“ des Versteifungseffekts einhergeht. In Abbildung 5.7 b) ist anhand eines schematischen Ausschnitts der Indentierungsvorgang dargestellt, an dem die zuvor beschriebenen Einflussgrößen anschaulich zu verstehen sind.

Die präsentierte Modellvorstellung beruht in erster Linie auf thermodynamischen Überlegungen. Die Klärung der Frage inwiefern die chemische Natur der verwendeten Synthesebausteine den Effekt der verformungsinduzierten Versteifung unterstützt bleibt weiterhin völlig offen. Untersuchungen an selbstorganisierenden Monoschichten [166] lassen vermuten, dass kurz-kettige Aminstrukturen, wie DDA oder HMDA, konformationell relativ eingeschränkt sind und eher als starre, stäbchenförmige Strukturen innerhalb des Netzwerks fungieren. Im Vergleich zu knäueiförmigen Molekülen wäre es denkbar, dass diese als versteifungsaktive Elemente eine zentrale Rolle für die Kräfteweiterleitung innerhalb des Polymernetzwerks einnehmen.

5.5 Schlussfolgerungen

Rückblickend auf die im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Indentationsexperimente und der gezogenen Vergleiche zur Literatur haben sich die folgenden Erkenntnisse herauskristallisiert:

Die systematische Evaluierung des linear-viskoelastischen Bereichs zeigt, dass die Wegamplitude z_0 einen nicht vernachlässigbaren Einfluss während der frequenzabhängigen Charakterisierung ausübt und zu einer Verfälschung der Messdaten führt. Für die weiteren Untersuchungen im Laufe der Arbeit wird daher das Verhältnis von z_0 zur vordefinierten Verschiebung der Diamantspitze auf 1,0 % oder weniger begrenzt.

Analog zur klassischen Polyurethanchemie ermöglicht die gezielte Variation der grundlegenden PHU-Synthesebausteine die Steuerung des resultierenden Eigenschaftsprofils. Auf Basis der vorgestellten Indentationsergebnisse werden die Länge des Aminrückgrats, die Molekülgeometrie des Aminhärters und die Funktionalität des Carbonat-Vernetzers als entscheidende Parameter identifiziert. Zudem bestätigen die Indentationsexperimente an PEI-basierten Modellpolymeren, dass das Prinzip der Endgruppenfunktionalisierung eine weitere vielversprechende Strategie zur Einstellung des

Eigenschaftsprofils von PHU-Duroplasten darstellt. Wie anhand frequenzabhängiger Indentationsexperimente aufgezeigt, kann durch kontrollierte Topologieveränderungen das Eigenschaftsprofil maßgeschneidert werden. Insgesamt stehen die Erkenntnisse der mikroskaligen Charakterisierung im Einklang mit literaturbekannten Abhängigkeiten und verdeutlichen eindrucksvoll das Potential der Nanoindentation zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Der Effekt der verformungsinduzierten Versteifung eröffnet erstmals tiefere Einblicke in das Verformungsverhalten von PHU-Duroplasten, welches auf stark entropisch gesteuerte Mechanismen zurückzuführen ist. Dies belegt, dass der Entropieelastizität im Falle der hier untersuchten PHU-Systeme eine zentrale Rolle zukommt.

KAPITEL 6

Bewertung der Schadenstoleranz innovativer Hybridbeschichtungen

6.1 Einleitung

Im Zuge der Entwicklung von kratzfesten Polymerbeschichtungen hat der Einbau von nanoskaligen Strukturelementen zu einer beträchtlichen Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften geführt [76]. Auf diese Weise erhaltene nanoskalige Verbundmaterialien, aufgebracht als dünne, harte Kratzschuttschichten, die zudem durch ihre Transparenz optisch völlig unauffällig sind, veredeln das Bauteil und führen zu längerer Gebrauchsfähigkeit. Besonderes Interesse erlangten dabei polyedrische Oligosilsesquioxane (POSS) als nanoskalige Verstärkungskomponenten, die den Transfer physikalischer Eigenschaften anorganischer Materialien in organische Matrices erlauben [117].

Beispielsweise wurde anhand detaillierter Untersuchungen an UV-gehärteten Beschichtungen der Einfluss von Methacrylat-funktionalisiertem POSS auf die Kratzbeständigkeit der so erhaltenen Hybridsysteme aufgezeigt [167]. Die gehärteten Beschichtungen waren für sichtbares Licht vollständig transparent, was auf eine gleichmäßige Verteilung der anorganischen Phase

innerhalb des polymeren Netzwerks hindeutete. Darüber hinaus induzierten die anorganischen Nanobausteine, die in der Polymerbeschichtung dispergiert waren, eine Erhöhung der Bleistifthärte bei Füllstoffgraden ab 5 Gew.-% POSS. Zudem ließen Kraft-Eindringkurven aus progressiven Ritzexperimenten erkennen, dass der Einbau der nanoskaligen Verstärkungskomponenten zu einem erhöhten Widerstand gegenüber tribologischer Beanspruchung führte. Die Ergebnisse wurden den starken Wechselwirkungen zwischen der organischen Matrix und den anorganischen Teilchen aufgrund einer Copolymerisation zwischen den reaktiven Gruppen, die auf der POSS-Oberfläche vorhanden sind, und dem Harz zugeschrieben. Auf dem Gebiet der isocyanatfreien Polyurethanchemie sind bisher nur wenige vergleichbare Studien zu finden [144, 168]. Erst kürzlich wurde in [144] die Kratzbeständigkeit von POSS basierten PHU-Hybridbeschichtungen mit Hilfe von makroskopischen Charakterisierungsmethoden bewertet. Anhand von Glanzmessungen verbunden mit rasterelektronenmikroskopischen Analysen des Oberflächenzustands nach einer tribologischen Beanspruchung konnte dabei eine erhöhte Kratzbeständigkeit mit steigendem Gehalt an POSS-GC nachgewiesen werden. Eine tiefere Charakterisierung der verantwortlichen Mechanismen und Prozesse wurde von den Autoren jedoch nicht vorgenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige PHU-Hybridbeschichtungen hinsichtlich ihrer Schadenstoleranz bewertet. Lokale, aus mikroskaligen Ritz- und Indentierungsexperimenten sowie Mikrodruckversuchen gewonnene Ergebnisse wurden herangezogen, um daraus erstmals das grundlegende Verformungsverhalten dieser strukturell komplexen Hybridmaterialien näher zu beschreiben. Die zusätzliche Einbeziehung hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie und rasterkraftmikroskopischer Analysen ermöglichte zudem eine detaillierte Charakterisierung der Verformungs- und Schädigungsmechanismen sowie deren Änderung infolge der strukturellen Umwandlung vom rein organischen Polymer hin zum Hybridmaterial.

6.2 PHU-Hybridbeschichtungen

Die Synthese der PHU-Hybridmaterialien ist in [144] ausführlich beschrieben und wird im Folgenden kurz zusammengefasst: Als Ausgangsverbindung für die POSS-Carbonat-Synthese wurde ein polydisperser POSS-Polyglycidylether (Hybrid Plastics, EP0409) als Zwischenprodukt eingesetzt. Die POSS-basierten, cyclischen Carbonate (POSS-GC) wurden durch die chemische Fixierung von CO₂ (30 bar) bei 100 °C innerhalb von 24 h unter Verwendung von 1 Gew.-% Tetrabutylammoniumbromid als Katalysator erhalten.

Zur Herstellung der PHU-Hybridbeschichtungen wurde das gießfähige POSS-GC bei 60 °C sowohl mit verschiedenen Mengen an polyfunktionellem trimethylolpropan-basierten cyclischen Carbonaten (TMPGC) als auch direkt mit Isophorondiamin (IPDA) zur Härtung gebracht, wobei der gesamte Carbonatgehalt der cyclischen Carbonatmischung berücksichtigt wurde. Das stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgemisch wurde nach dem Rühren (ca. 20 s–60 s ohne weiteres externes Erhitzen) auf ein Glassubstrat aufgebracht und unter Verwendung einer Rakel mit fest einstellbarem Spalt als Beschichtung appliziert. Die Härtung erfolgte wiederum in einem zweistufigen Prozess analog zu Unterabschnitt 5.2.2. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Materialsysteme sowie deren Nomenklatur und fasst die wesentlichen Kennwerte zusammen. Bei dem Materialsystem 100 mol-% POSS-8GC (monodispers) handelt es sich um eine Massivprobe. Die Probe wurde im Rahmen der Arbeit genutzt, um den Einfluss unterschiedlicher POSS-Derivate auf das Verformungsverhalten von PHU-Hybrid näher zu untersuchen (siehe Abschnitt 6.4).

Tabelle 6.1: Kennwerte der untersuchten PHU-Hybridmaterialien nach [144].

Nomenklatur	Carbonat	POSS-Carbonat	x(POSS) (mol-%)	w(POSS) (Gew.-%)	Amin
0 mol-% POSS-GC (Referenz)	TMPGC	-	0	0	IPDA
40 mol-% POSS-GC	TMPGC	POSS-GC	40	22,2	IPDA
100 mol-% POSS-GC (polydispers)	-	POSS-GC	100	71,4	IPDA
100 mol-% POSS-8GC ^{a)} (monodispers)	-	POSS-8GC	100	76,5	IPDA

a) Das achtfach funktionalisierte POSS-8GC setzt sich, wie anhand von massenspektrometrischen Analysen (MALDI-TOF) gezeigt wurde, ausschließlich aus T_8 -POSS-Käfigen zusammen [144, 145].

Die Dicke der Beschichtungen wurde nach dem Härten anhand von Querschnitten im Helium-Ionen-Mikroskop (siehe Anhang A) bestimmt. Deren Präparation erfolgte manuell, indem das Glassubstrat auf der rückwärtigen Seite angeritzt und die Probe anschließend gebrochen wurde. Die Aufnahmen der Querschnitte senkrecht zu den Materialgrenzlinien sind in Abbildung 6.1 a) - c) gegenübergestellt. Die Schichtdicken der untersuchten Hybridbeschichtungen können der entsprechenden Abbildung entnommen werden. Es sind gemittelte Werte aus mindestens sechs individuellen Einzelmessungen mit der zugehörigen Standardabweichung angegeben. Aufgrund der manuellen Herstellung im Labor variieren die Schichtdicken in Abhängigkeit vom Gehalt an Hybridcarbonat zwischen $(250 \pm 2) \mu\text{m}$ (0 mol-% POSS-GC) und $(310 \pm 2) \mu\text{m}$ (40 mol-% POSS-GC) bzw. $(312 \pm 3) \mu\text{m}$ (100 mol-% POSS-GC). Trotz der Einfachheit des Herstellungsverfahrens konnten blasenfreie Beschichtungen mit hoher Gleichmäßigkeit erreicht werden.

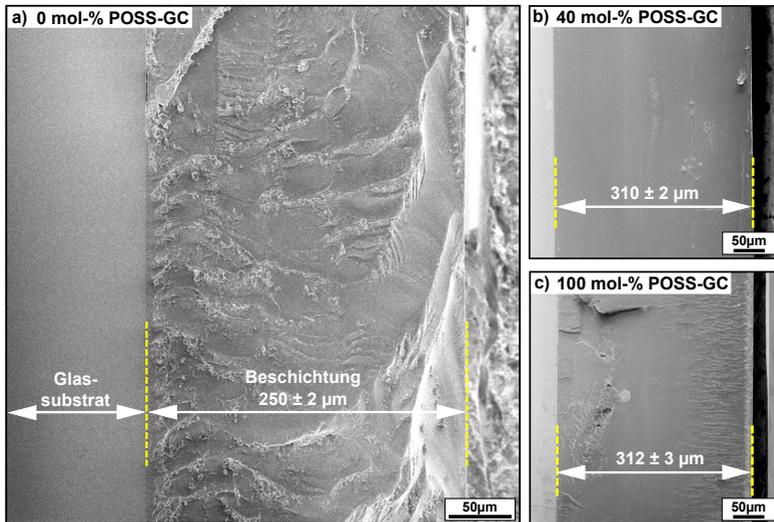


Abbildung 6.1: Helium-Ionen-mikroskopische Aufnahmen der manuell hergestellten PHU-Hybridbeschichtungen im Querschnitt senkrecht zu den Materialgrenzlinien (gelbe Markierungen). Die resultierenden Schichtdicken nach der Härtung können für das jeweilige Materialsystem der Abbildung entnommen werden. Es sind gemittelte Werte von mindestens sechs Messungen mit entsprechender Standardabweichung angegeben.

6.3 Charakterisierung der Kratzbeständigkeit

Der Hauptzweck der Einarbeitung von POSS-Nanostrukturen in die hier betrachteten PHU-Schichtsysteme bestand darin, die Härte und folglich die Schadenstoleranz der resultierenden Hybridbeschichtungen zu verbessern [144]. Zur Bewertung der Schadenstoleranz wurden daher, ausgehend von den experimentellen Grundlagen in Abschnitt 4.2, mikroskalige Ritzexperimente mit einer Berkovich-Spitze als Eindringkörper durchgeführt. Vervollständigt wurden die Untersuchungen durch Analysen der verbleibenden Ritzspuren mit Hilfe hochauflösender Mikroskopieverfahren. Diese eröffneten detaillierte Einblicke in die Verformungsprozesse innerhalb der Kontaktzone.

6.3.1 Einfluss der Ritzgeschwindigkeit und Hybridbausteine

Ein wesentlicher Vorteil der in dieser Arbeit durchgeführten mikrotribologischen Ritzexperimente mit Hilfe des Nanoindenter XP stellt die kontinuierliche Erfassung der Weg-Eindring-Kennlinie während der Ritzbelastung dar. Abrupte Versagensereignisse führen zu einer signifikanten Änderung der Kennlinien-Charakteristik und stellen ein einfaches Mittel zur Bestimmung sogenannter kritischer Versagenslasten dar. In der Literatur werden diese Versagenslasten oftmals zur Bewertung der Kratzbeständigkeit von Polymerbeschichtungen genutzt (u.a. in [81, 82]).

Abbildung 6.2 a) zeigt die Weg-Eindring-Kennlinien des Referenzsystems, die in einem Ritzexperiment unter progressiver Last bis $F_{max} = 40$ mN erfasst wurden. Um zusätzlich den Einfluss der Ritzgeschwindigkeit zu bewerten wurden die Versuche unter variierenden Ritzgeschwindigkeiten entsprechend der jeweiligen Farbkodierung durchgeführt. Die dargestellten Verläufe repräsentieren den Mittelwert aus sechs individuellen Einzelmessungen pro Ritzgeschwindigkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der ursprünglichen Oberflächentopographie verzichtet.

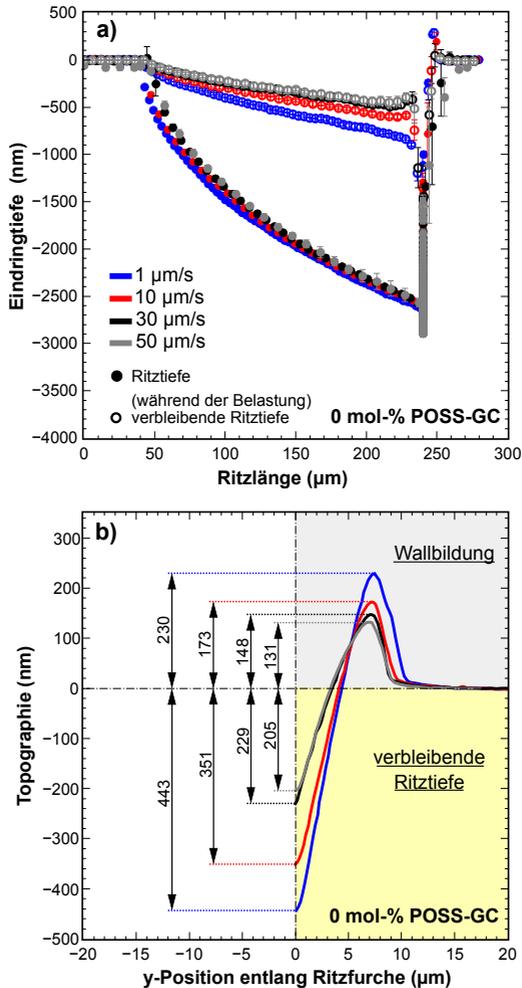


Abbildung 6.2: a) Einfluss der Ritzgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten des Referenzsystems TMPGC+IPDA. Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Eindringtiefe während der Belastungsphase, während die offenen Symbole die verbleibende Ritztiefe nach der Entlastung darstellen. Die gezeigten Weg-Eindring-Kurven basieren auf sechs individuellen Einzelmessungen pro Ritzgeschwindigkeit entsprechend der jeweiligen Farbkodierung, b) Querprofil der verbleibenden Ritzfurche als Funktion der Ritzgeschwindigkeit (Position des Querprofils bei einer Normalkraft von 20 mN).

Die Kennlinien der vollen Symbole stellen die Eindringkurven der Berkovich-Spitze während der Ritzbelastung dar. Diese können als ein Maß für den Verformungswiderstand der Beschichtung gegenüber der eindringenden Spitze angesehen werden. Nach dem Entlasten kommt es zur teilweisen Verformungsrückbildung der Beschichtung durch die spontane Freigabe von elastisch gespeicherten Verformungsanteilen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieser Effekt als elastische Rückfederung bezeichnet. Die Kennlinien der offenen Symbole repräsentieren demnach die verbleibende Ritztiefe nach der elastischen Rückfederung der Beschichtung. Die Überprüfung der Eindringkurven als auch der verbleibenden Ritztiefen verdeutlicht, dass unter den herrschenden Bedingungen keine abrupten Versagensereignisse der Beschichtung eintreten. Die Kurvenverläufe der Belastungsphase zeigen keinerlei Ausschläge, was auf eine homogene Verformung der Schicht hindeutet. Die Evaluierung kritischer Versagenslasten ist demzufolge nicht möglich. Mit steigender Ritzgeschwindigkeit kann zudem keine Änderung der maximalen Eindringtiefe beobachtet werden. Vielmehr weist die Beschichtung eine deutliche Abhängigkeit des elastischen Rückfederungsvermögens von der Ritzgeschwindigkeit auf. Je höher die Geschwindigkeit, desto geringer fällt die verbleibende Ritztiefe aus. Dieser Effekt wird nochmals in Abbildung 6.2 b) anhand von Querprofilen verdeutlicht. Die Erfassung der Querprofile erfolgte nach dem eigentlichen Ritzexperiment an dem Punkt, an dem der Eindringkörper (Berkovich-Spitze) während der Belastungsphase eine Normalkraft von 20 mN erreichte. Während für eine Ritzgeschwindigkeit von $1 \mu\text{m s}^{-1}$ (blaues Profil) die verbleibende Ritztiefe $443 \mu\text{m}$ beträgt, nimmt diese kontinuierlich ab und erreicht bei einer Ritzgeschwindigkeit von $50 \mu\text{m s}^{-1}$ einen Wert von $205 \mu\text{m}$. Der gleiche Effekt kann für die Wallbildung an der äußeren Grenze der Ritzfurche bestätigt werden.

Analog zu Abbildung 6.2 sind in Abbildung 6.3 a) und Abbildung 6.3 b) die Weg-Eindring-Kennlinien der Hybridbeschichtungen mit 40 mol-% POSS-GC bzw. 100 mol-% POSS-GC als Funktion der Ritzgeschwindigkeit

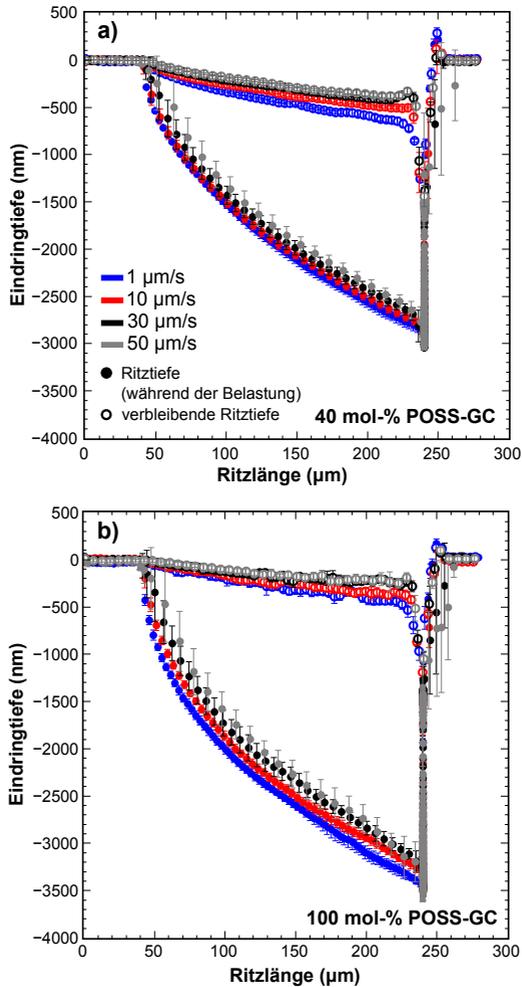


Abbildung 6.3: Einfluss der Ritzgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten der PHU-Hybridbeschichtungen mit **a)** 40 mol-% POSS-GC und **b)** 100 mol-% POSS-GC. Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Eindringtiefe während der Belastungsphase, während die offenen Symbole die verbleibende Ritztiefe nach der Entlastung darstellen. Die gezeigten Weg-Eindring-Kurven basieren auf sechs individuellen Einzelmessungen pro Ritzgeschwindigkeit entsprechend der jeweiligen Farbkodierung.

zusammengefasst. Der grundlegende Verlauf der Kennlinien ähnelt stark dem Referenzsystem. Wiederum können keine Versagensereignisse in Form von abrupten Änderungen der Kennlinien-Charakteristik erkannt werden. Im Falle der Hybridbeschichtung mit 100 mol-% POSS-GC kann jedoch eine deutlich höhere Streuung der Daten um den Mittelwert verzeichnet werden. Sowohl das elastische Rückfederungsvermögen als auch der Verformungswiderstand während der Belastung wird bei beiden Materialsystemen durch den Einbau der Hybridbausteine beeinflusst. Auf Basis der vorliegenden Messdaten soll dies anhand eines quantitativen Vergleichs nachfolgend gesondert betrachtet werden. Abbildung 6.4 a) veranschaulicht anhand von repräsentativen Weg-Eindring-Kennlinien des Referenzsystems und der Hybride den Einfluss des Modifizierungsgrades auf den Verformungswiderstand sowie auf das elastische Rückfederungsvermögen der Beschichtungen. Die gezeigten Kennlinien basieren auf den eingangs vorgestellten Ritzexperimenten bei einer Ritzgeschwindigkeit von $10 \mu\text{m s}^{-1}$. Im Gegensatz zu Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 entspricht die gewählte Farbkodierung dem jeweiligen POSS-GC Gehalt. Die Gegenüberstellung der Kennlinien macht deutlich, dass mit steigendem POSS-GC Gehalt der Verformungswiderstand sinkt. Während die maximale Eindringtiefe des Referenzsystems bei ungefähr $2,6 \mu\text{m}$ liegt, steigt diese auf $2,8 \mu\text{m}$ für das Hybridssystem mit 40 mol-% POSS-GC bzw. auf $3,4 \mu\text{m}$ für das hochgefüllte System mit 100 mol-% POSS-GC. Interessanterweise kann trotz der Abnahme des Verformungswiderstands ein verbessertes Rückfederungsvermögen der POSS-GC modifizierten Beschichtungen beobachtet werden. Abbildung 6.4 b) fasst die Entwicklung der verbleibenden Ritztiefe und des elastischen Rückfederungsvermögens als Funktion der Ritzgeschwindigkeit sowie des Modifizierungsgrades zusammen. Das elastische Rückfederungsvermögen η ist gemäß Gleichung 6.1 definiert als

$$\eta = \frac{h_s - h_r}{h_s} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

und basiert auf den Werten der Eindringtiefe h_s bzw. der verbleibenden Ritztiefe h_r am Punkt der maximalen Normalkraft (= 40 mN). Die Rest-eindringtiefe (volle Symbole) nimmt für alle PHU-Hybridbeschichtungen ab und stabilisiert sich schließlich mit zunehmender Ritzgeschwindigkeit. Der umgekehrte Trend kann für das elastische Rückfederungsvermögen identifiziert werden (offene Symbole). Zudem wird aus Abbildung 6.4 klar ersichtlich, dass durch den Einbau des nanoskaligen POSS-GC das Rückfederungsvermögen der Hybridbeschichtungen gegenüber dem Referenzsystem deutlich verbessert wird.

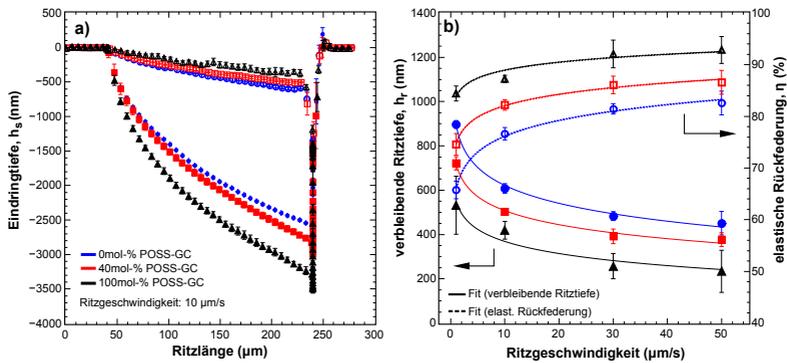


Abbildung 6.4: Einfluss der POSS-GC Modifizierung auf das mikrotribologische Verhalten der Hybridbeschichtungen unter progressiver Ritzbelastung. **a)** Weg-Eindring-Kennlinien als Funktion des Modifizierungsgrades. **b)** Quantitativer Vergleich der Eindringtiefe (geschlossene Symbole) und des elastischen Rückfederungsvermögens (offene Symbole) der Hybridbeschichtungen unter variierenden Ritzgeschwindigkeiten als Funktion des POSS-GC Gehalts.

6.3.2 Verformungs- und Schädigungsmorphologie in der Ritzfurche

Aus den bisherigen Betrachtungen konnten erste Erkenntnisse über das tribologische Verhalten der Schichtsysteme abgeleitet werden. Für eine umfassende Bewertung der Schadenstoleranz reicht dies jedoch nicht aus. Besonders der Grad und die Art der Oberflächenschädigung sowie damit verbundene Verformungserscheinungen liefern wertvolle Informationen über die ablaufenden Vorgänge innerhalb der Kontaktzone.

In diesem Zusammenhang wurde in einem ersten Schritt die komplexe Verformungsmorphologie der Ritzfurche mit Hilfe hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie (siehe Anhang A) näher analysiert. Abbildung 6.5 gibt einen Überblick über die Vielfalt an unterschiedlichen Verformungserscheinungen innerhalb der Kontaktzone anhand ausgewählter Detailaufnahmen des Referenzsystems TMPGC+IPDA. Abbildung 6.5 a) zeigt eine Übersichtsaufnahme des letzten Drittels der verbleibenden Ritzfurche (Ritzmodus Kantenrichtung, siehe Abbildung 4.1) des progressiven Ritzexperiments. Am Ende der Ritzfurche, d.h. am Punkt der maximalen Last, kann deutlich der verbleibende Eindruck der Berkovich-Geometrie erkannt werden. Als eines der interessantesten Merkmale der resultierenden Verformungsmorphologie kann die Oberflächenstruktur innerhalb der Ritzfurche angesehen werden. Wie Abbildung 6.5 b) verdeutlicht, wird die faltenartige Oberflächenmorphologie durch periodisch wiederkehrende Wellenmuster überlagert. Es handelt sich dabei um zwei parallel ablaufende Verformungsmodi während der Ritzbelastung, deren Ursprung vermutlich auf sogenannte Stick-Slip Effekte zurückzuführen ist [169]. Interessant erscheint auch die Tatsache, dass innerhalb der Ritzfurche weder Abplatzungserscheinungen bzw. Delamination noch Mikrorisse erkannt werden können.

Neben diesen periodischen Mustern kann eine erhebliche Wallbildung vor der Indenterspitze als auch an den Ritzflanken (Randbereiche der Ritzfurche) nachgewiesen werden. Die Analyse des Ritzendes eignet sich sehr gut zum Studium des Wallaufbaus, da hier deutlich wird, wie die Indenterspitze

mit dem noch unbeanspruchten Material wechselwirkt. Zu sehen ist in Abbildung 6.5 a) die durch diese Wechselwirkung beginnende Wallbildung. Beim Ritzmodus Kantengerichtung findet, bedingt durch die Spannungskonzentration an der Pyramidenkante der Berkovich-Spitze, die Materialverdrängung durch „Pflügen“ statt. Durch dieses Materialpflügen verläuft die Wallbildung von der vorderen Kante entlang der Seitenflächen des Indenters. Dabei wird das Material, welches aus der Furche verdrängt wird, zu den Ritzflanken transportiert. Anhand von Abbildung 6.5 a) wird ebenfalls die asymmetrische Wallbildung deutlich. Die Ausbildung der Asymmetrie ist wahrscheinlich auf geringe Ungenauigkeiten in der Ausrichtung des Eindringkörpers oder auf eine leicht verkippte Probe zurückzuführen. Dabei reicht bereits eine Verdrehung der Berkovich-Spitze um wenige Grad aus der Idealrichtung (Kante in Ritzrichtung, siehe Abbildung 4.1) aus, um eine der Pyramiden-Seitenflächen kraftmäßig zu begünstigen und die Asymmetrie zu fördern. Detaillierte Informationen über mikromechanische Verformungs- und Schädigungsprozesse gewinnt man weiterhin bei genauerer Analyse des Walls am Ende des progressiven Ritzexperiments. In Abbildung 6.5 c) erkennt man multiple Scherbänder, welchen den Wall durchziehen gepaart mit vereinzelt Schädigungsprozessen in Form von sogenannten Mikrocrazes [38, 41, 170]. Die Charakteristika solcher Mikrocrazes wird insbesondere durch Abbildung 6.5 d) klar ersichtlich. Ein entstehender Mikroriss wird durch vereinzelte, senkrecht dazu orientierte Fibrillen überbrückt und stabilisiert. Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, dass trotz der komplexen und engmaschigen molekularen Struktur von duroplastischen Polyhydroxyurethanen crazeähnliche Verformungsprozesse möglich sind.

Der Einfluss des POSS-Hybridcarbonatgehalts auf das Verformungsverhalten der resultierenden Beschichtungen wurde unter Zuhilfenahme der Rasterkraftmikroskopie (*engl. atomic force microscopy, AFM*) detaillierter betrachtet. Zu diesem Zweck wurde, wie der Vergleich in Abbildung 6.6 a) – c) zeigt, der Restabdruck der Berkovich-Geometrie als charakteristisches

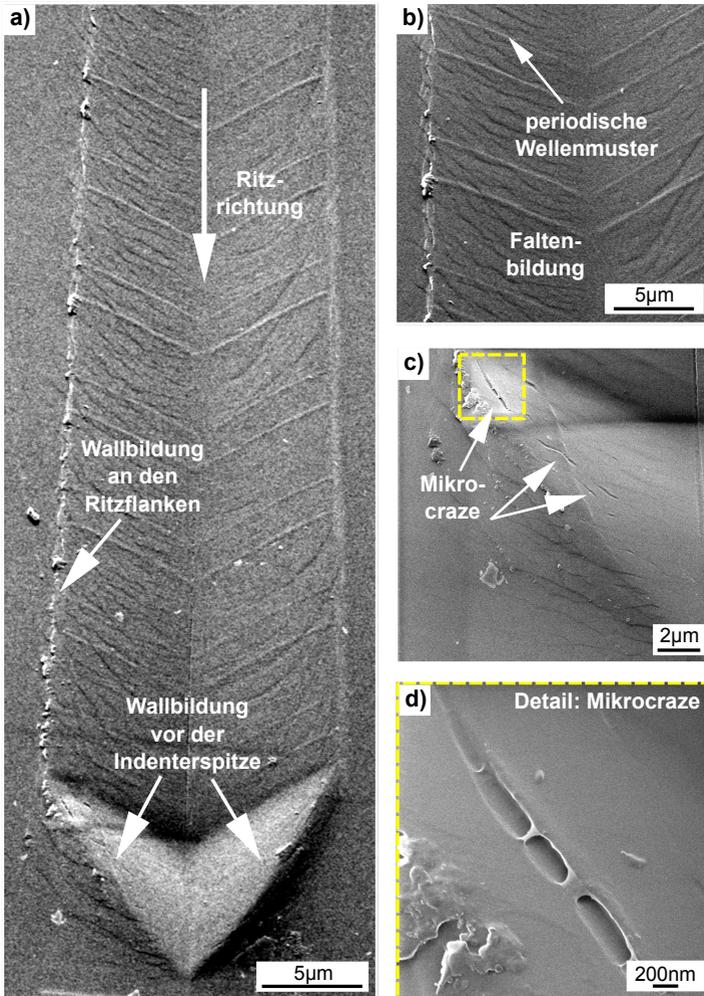


Abbildung 6.5: Zusammenfassende Darstellung der komplexen Verformungsmorphologie innerhalb der Ritzfurche für das Referenzsystem TMPGC+IPDA auf Basis hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie. **a)** Übersichtaufnahme des letzten Drittels der Ritzfurche, **b)** komplexe Oberflächenstruktur der Ritzfurche als Folge sich überlagernder Verformungsmodi, **c)** Wallbildung vor der Indenterspitze mit multiplen Mikro-crazes, **d)** Detailaufnahme eines Mikro-craze.

Merkmal herangezogen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden sowohl die experimentellen Parameter der progressiven Ritzexperimente als auch die AFM-Scanparameter (siehe Abschnitt 4.2) zur Erfassung der Oberflächentopographie gleich gehalten. Um die Details der Oberflächenstruktur besser zur Geltung zu bringen sind in Abbildung 6.6 den klassischen AFM-Scans mit Höheninformation zusätzliche Topographiescans ohne Farbkodierung gegenübergestellt. Dort wurde ein Beleuchtungseffekt hinzugefügt, der die Höhenänderung in eine bestimmte Richtung zum Originalbild addiert und somit die strukturellen Details verstärkt. Mit dem Übergang vom rein organischen Referenzsystem (Abbildung 6.6 a) hin zum Hybridsystem mit 100 mol-% POSS-GC (Abbildung 6.6 c) geht eine signifikante Topographieänderung der Ritzfurche einher. Die veränderte Oberflächentopographie deutet auf eine Änderung im Verformungsverhalten des Materials mit steigendem Modifizierungsgrad hin. Besonders beachtenswert ist die beobachtete Wallbildung beim Übergang vom deformierten Oberflächenbereich hin zum unbeanspruchten Material. Wie in Abbildung 6.6 a) für das Referenzsystem dargestellt, führt das Pflügen des Eindringkörpers zu einer massiven Wallbildung vor dem Indenter sowie an den Ritzflanken. Eine klare Grenze zwischen der Ritzfurche und dem unbeanspruchten Material ist ersichtlich. Mit zunehmender POSS-GC Konzentration scheint diese Grenze immer weiter zu verschwinden, wie die Topographiescans in Abbildung 6.6 b) und c) bestätigen. Besonders interessant erscheint dabei die Tatsache, dass beim Hybridsystem die Wallbildung vollkommen unterdrückt wird und es zu verstärkten Einsink-Effekten vor der Indenter Spitze kommt. Darüber hinaus weist die Ritzfurche weder eine ausgeprägte Oberflächenstruktur, bedingt durch Stick-Slip Effekte (vgl. Abbildung 6.5), noch Schädigung in Form von Mikrorissen auf. Der Vergleich der quantitativen Höheninformationen bestätigt zudem die visuellen Eindrücke. Anhand dessen kann eine deutliche Abnahme der verbleibenden Ritztiefe mit steigendem Gehalt an POSS-GC erkannt werden. Dies steht in gutem Einklang mit den zuvor präsentierten Ergebnissen gemäß Abbildung 6.4.

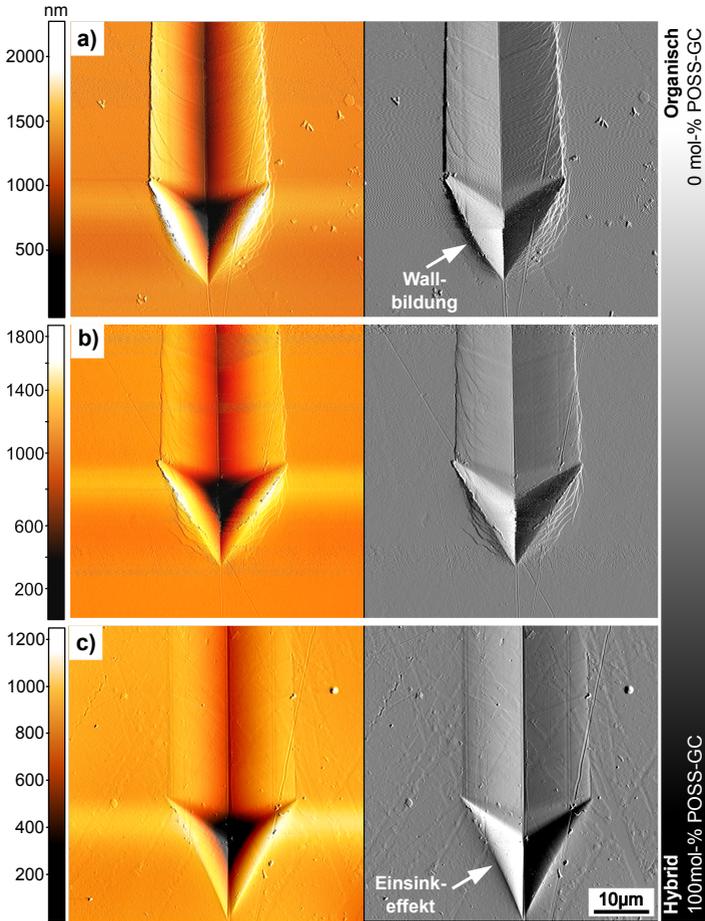


Abbildung 6.6: Charakterisierung des Verformungsverhaltens der untersuchten PHU-Systeme anhand von topographischen Untersuchungen mittels AFM. Bei den grauen Abbildungen wurde ein Beleuchtungseffekt hinzugefügt, der die Höhenänderung in eine bestimmte Richtung zum Originalbild addiert und somit die strukturellen Details verstärkt. **a)** Der grundlegende Verformungscharakter des Referenzsystems (0 mol-% POSS-GC) basiert auf homogenem plastischem Fließen mit ausgeprägten Materialaufwerfungen an den Ritzflanken und vor der Indenterspitze. Mit zunehmendem POSS-GC Gehalt wird gemäß **b)** und **c)** die Wallbildung unterdrückt und es kommt zu Einsink-Effekten (100 mol-% POSS-GC).

6.4 Verformungs- und Schädigungsverhalten

Neben der mikrotribologischen Charakterisierung wurden die PHU-Hybridbeschichtungen hinsichtlich ihres Verformungsverhaltens näher charakterisiert, um dadurch weitere Rückschlüsse auf die aktiven Verformungsmechanismen ziehen zu können. Eine zusätzliche Fragestellung in diesem Zusammenhang war, welchen Einfluss unterschiedliche POSS-GC Derivate (monodispers vs. polydispers) bei vergleichbarem Modifizierungsgrad ausüben.

Hierzu wurden die grundlegenden lokalen mechanischen Eigenschaften, wie Härte und Elastizitätsmodul, sowie für das Verformungsverhalten wichtigere Untersuchung der spezifischen Ratenabhängigkeit anhand der in Unterabschnitt 4.1.2 eingeführten Indentierungsdehnratenwechselversuche detaillierter betrachtet und auf das Konzept der Schertransformation (siehe Unterabschnitt 2.4.2) übertragen. Weiterführende Ergebnisse auf Basis von mikroskaligen Druckversuchen komplettierten die Untersuchungen.

6.4.1 Dehnratenabhängige Verformung und Aktivierungsvolumen

Abbildung 6.7 zeigt repräsentative Kraft-Eindringkurven sowie die tiefenabhängigen Verläufe von Elastizitätsmodul und Härte der untersuchten PHU-Hybridbeschichtungen auf Basis des ersten Dehnratenprofils nach Tabelle 4.2. Dabei wurde eine Eindringtiefe von 3500 nm vorgegeben. Die entsprechenden Dehnraten können der Abbildung 6.7 entnommen werden. Qualitativ gleichwertige Daten wurden unter Anwendung des zweiten Dehnratenprofils (vgl. Tabelle 4.2) erhalten. Für ein besseres Verständnis, wie verschiedene POSS-GC Derivate die lokalen Materialeigenschaften beeinflussen, werden zusätzlich die Daten des Hybridsystems IPDA+POSS-8GC (**monodisperses** Hybridcarbonat) als direkter Vergleich zu den polydispersen POSS-GC Beschichtungen gezeigt.

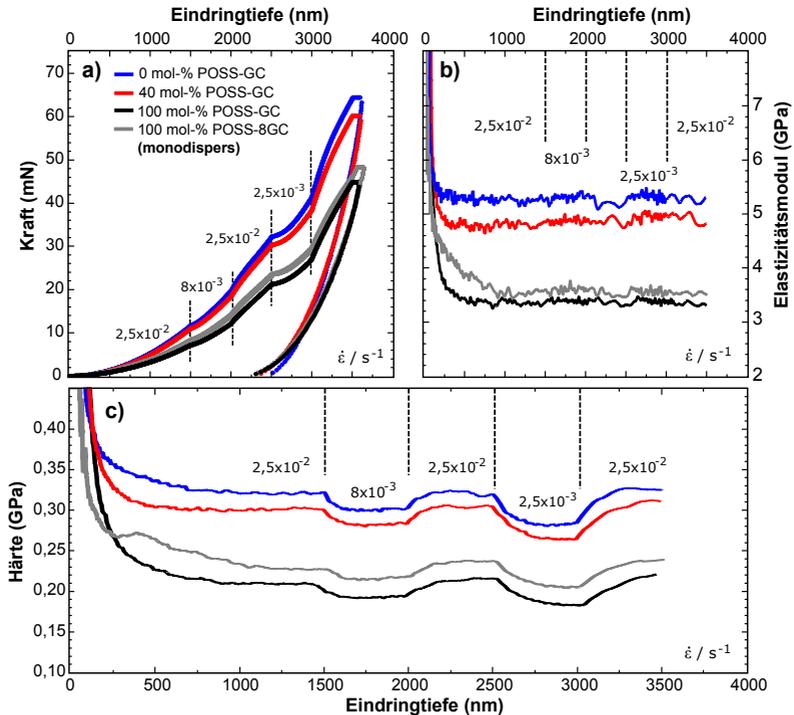


Abbildung 6.7: a) Repräsentative Kraft-Eindringkurven sowie die b) tiefenabhängigen Verläufe der Elastizitätsmoduln und c) Härte der untersuchten PHU-Hybridbeschichtungen. Die gezeigten Dehnraten sprünge basieren auf dem ersten Dehnratenprofil (siehe Tabelle 4.2) und sind entsprechend eingezeichnet. Ein Dehnratenwechsel von der Referenzdehnrates $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ führt zu einem Abfall der Kraft- bzw. Härte werte, verbunden mit einem anfänglichen Übergangsv erhalten bis zum Erreichen des Plateauwertes. Die Plateauwerte wurden für die weiterführenden Analysen herangezogen.

Die Verläufe der Kraft-Eindringkurven in Abbildung 6.7 a) stimmen für alle Sprungtiefen sowohl für den hohen Dehnratenbereich zu Beginn des Eindrucks als auch für die niedrigen Dehnraten gut überein. Unmittelbar nach einem Dehnraten sprung bildet sich ein Übergangsbereich aus, in dem

die Kraft aufgrund der niedrigeren Dehnrate weniger stark ansteigt bis der reguläre Kraft-Eindringtiefen-Verlauf erreicht wird. Für die gleiche vordefinierte Eindringtiefe wird für den Referenzzustand (0 mol-% POSS-GC) eine deutlich größere Kraft benötigt im Vergleich zu den Hybridsystemen. Die tiefenabhängigen Verläufe der Elastizitätsmoduln in Abbildung 6.7 b) weisen dagegen nur sehr geringe dehnratenabhängige Schwankungen auf und verlaufen erwartungsgemäß konstant über die Eindringtiefe. Der direkte Vergleich der Modulkurven lässt erkennen, dass mit steigendem Modifizierungsgrad eine Abnahme des Elastizitätsmoduls einhergeht. Dieser Effekt ist besonders bei den Beschichtung mit hohen Gehalten an POSS-Hybridcarbonat (100 mol-% POSS-GC und 100 mol-% POSS-8GC) ausgeprägt. Ausgehend vom Referenzzustand fällt der Elastizitätsmodul um nahezu 40 % in Folge des steigenden POSS-GC Gehalts.

Die entsprechenden Härteverläufe der untersuchten PHU-Hybridsysteme sind in Abbildung 6.7 c) zusammenfassend dargestellt. Beginnend mit einer Referenzdehnrate von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ führen abrupte Dehnratenwechsel zu $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ zur Ausbildung von Übergangsbereichen, die jedoch nach etwa 150 nm in konstante Plateauwerte übergehen. Dabei kann in Abhängigkeit von der jeweiligen Dehnrate eine unterschiedlich starke Ausprägung des Übergangsverhaltens erkannt werden. Das bedeutet, bei der niedrigsten Dehnrate (hier: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) steigt die Ausprägung des anfänglichen Übergangsverhaltens an und eine größere Abnahme der Härte ist zu verzeichnen. Analog zum Elastizitätsmodul wird auch die Härte der Beschichtungssysteme deutlich durch den Einbau der nanoskaligen Hybridbausteine beeinflusst. Während die Beschichtungen mit 40 mol-% POSS-GC eine moderate Abnahme der Härtewerte zwischen $\sim 0,31 \text{ GPa}$ – $0,27 \text{ GPa}$ gegenüber dem Referenzzustand ($\sim 0,33 \text{ GPa}$ – $0,29 \text{ GPa}$) aufweisen, kommt es bei den Beschichtungen mit 100 mol-% POSS-GC bzw. 100 mol-% POSS-8GC zu einem drastischen Abfall der Härte auf Werte zwischen $\sim 0,24 \text{ GPa}$ – $0,18 \text{ GPa}$ je nach Dehnrate.

Als Grundlage für die Bestimmung des Scheraktivierungsvolumens V^* der hier untersuchten PHU-Hybride wurden die dehnratenabhängigen Plateauwerte der Härte gemäß Abbildung 6.7 c) zur Berechnung der Scherfließspannung τ sowie die experimentell zugänglichen Dehnraten $\dot{\epsilon}$ zur Berechnung der effektiven Scherrate $\dot{\gamma}$ herangezogen. In Anlehnung an Gleichung 4.7 ergibt sich die effektive Scherrate $\dot{\gamma}$ nach Gleichung 6.2 zu:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{3}C\dot{\epsilon}, \quad (6.2)$$

wobei für die Konstante C ein Wert von 0,09 [171, 172] angenommen wurde. Die Berechnung der Scherfließspannung τ aus den ermittelten Härtewerten orientiert sich an den Ausführungen in [173] und wurde unter Zuhilfenahme der Beziehung nach Tabor durchgeführt. Trägt man τ gegen den Logarithmus von $\dot{\gamma}$ auf, entspricht das Scheraktivierungsvolumen der Steigung einer linearen Regression durch die Datenpunkte multipliziert mit dem Vorfaktor $2k_B T$ (siehe Gleichung 2.10) [53, 171, 172]. Abbildung 6.8 zeigt das ratenabhängige Verhalten der so ermittelten Scherfließspannungen τ als Funktion der effektiven Scherrate $\dot{\gamma}$ in logarithmischer Auftragung. Die verschiedenen Symbole und Farbkodierungen zeigen den Verlauf der Mittelwerte aus mindestens acht individuellen Experimenten für die Materialsysteme mit 0 mol-% POSS-GC, 40 mol-% POSS-GC und 100 mol-% POSS-GC zusammen mit den Daten des Materials auf Basis des monodispersen Hybridcarbonats (100 mol-% POSS-8GC). Für alle Materialsysteme wird in Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Ratenabhängigkeit innerhalb des betrachteten Wertebereiches beobachtet. Während bei einer Erhöhung der effektiven Scherrate um eineinhalb Größenordnungen eine Spannungsdifferenz von 9 MPa im Falle des Referenzmaterials zu verzeichnen ist, halbiert sich diese für das Hybridmaterial mit 100 mol-% POSS-GC. Weiterhin kann neben einer Abnahme von τ mit zunehmendem Anteil an Hybridcarbonat eine stärkere Streuung der Daten erkannt werden. Besonders interessant erscheint der direkte Vergleich der beiden PHUs auf Basis des mono- (POSS-8GC) und

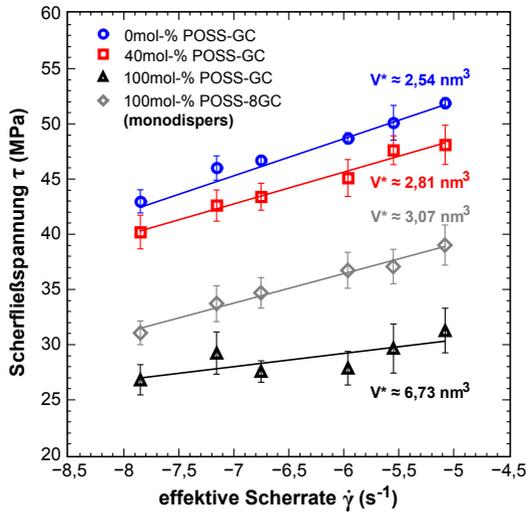


Abbildung 6.8: Ratenabhängigkeit der Scherfließspannung τ als Funktion der effektiven Scherrate $\dot{\gamma}$ für die untersuchten PHU-Materialsysteme ermittelt aus Indentierungsdehnratenwechselversuchen sowie daraus berechnete Scheraktivierungsvolumina V^* . Es sind die gemittelten Werte aus mindestens acht Einzelmessungen gezeigt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

polydispersen (POSS-GC) Hybridcarbonats. Obwohl ein vergleichbarer Modifizierungsgrad vorliegt (siehe Tabelle 6.1) nimmt das ratenabhängige Materialverhalten (Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 6.8) für das PHU mit 100 mol-% POSS-GC deutlich ab. Zudem verschieben sich die ermittelten Werte der Scherfließspannung des polydispersen PHU mit 100 mol-% POSS-GC auf ein um $\sim 18\%$ geringeres Niveau gegenüber dem monodispersen PHU. Die Abhängigkeit des Scheraktivierungsvolumens V^* vom Modifizierungsgrad verhält sich umgekehrt wie die Ratenabhängigkeit der Scherfließspannung τ . Dementsprechend steigt V^* mit zunehmendem Anteil an Hybridcarbonat von $2,54 \text{ nm}^3$ für das Referenzsystem, auf $3,04 \text{ nm}^3$ für die PHUs mit 100 mol-% monodispersen POSS-8GC bzw. auf $6,73 \text{ nm}^3$ mit 100 mol-% polydispersen POSS-GC an.

6.4.2 Mikrodruckversuche

In den folgenden beiden Abschnitten wird das Verformungsverhalten von Mikrodrucksäulen vor und nach erfolgter Modifizierung mit POSS-GC vorgestellt. Zur Durchführung der Mikrodruckversuche ist die Probenpräparation mit Hilfe eines fokussierten Gallium-Ionenstrahls (*engl. Focused Ion Beam, FIB*) notwendig. Alle Säulen wurden dabei – abgesehen von deren Durchmesser – auf dieselbe Art mit dem Ionenstrahl präpariert (siehe Unterabschnitt 4.3.1), das heißt insbesondere die Ionenströme und Verweilzeiten des Strahls auf einem Rasterpunkt wurden gleich gewählt, um die Einflüsse des Ionenbombardements konstant zu halten. Es ist bekannt, dass hochenergetische Gallium-Ionen zur Aufspaltung und Neuvernetzung der Polymerketten führen können [174–176]. Als Konsequenz dieser Wechselwirkung kommt es zur Ausbildung einer spröden Schicht an der Oberfläche des bestrahlten Bereichs. Bekräftigt wird dies zudem durch SRIM/TRIM-Simulationen (siehe Anhang B), welche im Vorfeld der Untersuchungen durchgeführt wurden und eine Eindringtiefe der 30 keV-Gallium-Ionen von ungefähr 90 nm in Epoxidharz vorhersagen. Es sei an dieser Stelle jedoch nochmals zu betonen, dass die nachfolgenden Untersuchungen weitere Einblicke in die grundlegenden Mechanismen der Verformung von PHU-Hybriden liefern sollen und daher eine Erweiterung der in Unterabschnitt 6.4.1 präsentierten Ergebnisse darstellen. Der Einfluss des geschädigten Randbereichs durch die Probenpräparation wird zwar in die Diskussion miteinbezogen, stellt jedoch nicht den Schwerpunkt der Mikrodruckversuche dar.

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Für genauere Untersuchungen des Einflusses der POSS-GC Modifizierung auf das Verformungs- und Versagensverhalten werden nachfolgend die Ergebnisse der mikroskaligen Druckversuche vorgestellt.

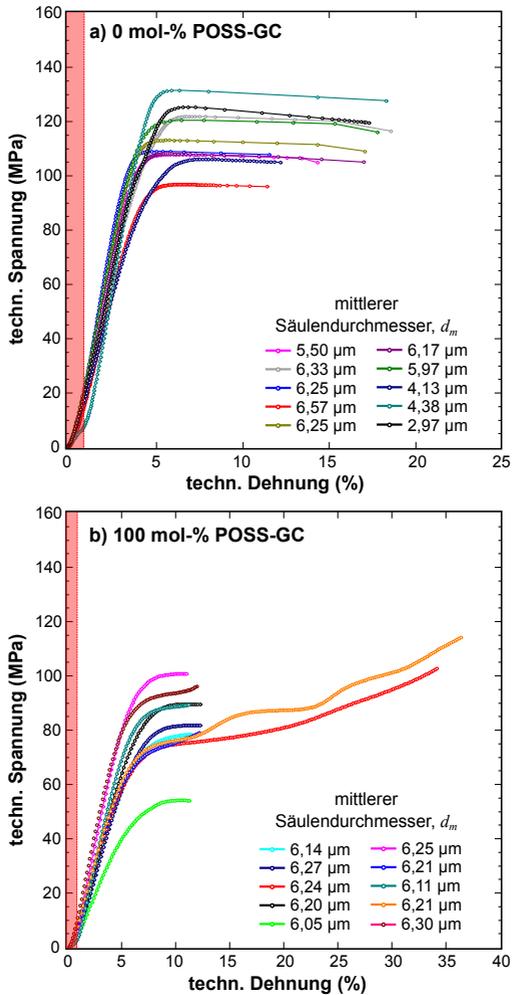


Abbildung 6.9: **a)** Spannungs-Dehnungs-Kurven der getesteten TMPGC+IPDA-Mikrodrucksäulen verschiedener Durchmesser. **b)** Spannungs-Dehnungs-Kurven des Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC. Die rote Markierung repräsentiert den Bereich der Ausrichtungsungenauigkeiten zwischen Druckkörper (Indenterspitze) und Säule. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Entlastungssegmente nicht gezeigt. Die unterschiedlichen Säulendurchmesser sind der Farbkodierung zu entnehmen.

Abbildung 6.9 a) zeigt die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven des Referenzsystems TMPGC+IPDA. Die Durchmesser der getesteten Mikrodrucksäulen liegen zwischen $2,97\ \mu\text{m}$ und $6,57\ \mu\text{m}$, wie anhand der Farbkodierung entnommen werden kann. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Entlastungssegmente nicht gezeigt. Zu Beginn der Belastungsphase führen bereits geringe Abweichungen in der Ausrichtung zwischen Indenterspitze und Säule zu anfänglichen Nichtlinearitäten im Bereich kleiner Verschiebungen (rote Markierung). Im Anschluss an die Ausrichtungsungenauigkeiten weisen die Spannungs-Dehnungs-Kurven bis zum Erreichen des maximalen Spannungsniveaus elastisch-plastisches Materialverhalten auf. In Folge der weiteren Kompression verläuft die Verformung zunächst stabil bei nahezu konstanter Spannung, wobei die Spannungswerte der einzelnen Säulen zwischen $95\ \text{MPa}$ – $133\ \text{MPa}$ variieren. Eine klare Abhängigkeit des maximalen Spannungswertes vom Säulendurchmesser kann hierbei nicht erkannt werden. Bereits nach $\sim 5\%$ Dehnung setzt bei nahezu allen Säulen instabile Verformung ein, gekennzeichnet durch die geringe Anzahl an Datenpunkten. Aufgrund des kraft-kontrollierten Aufbaus des Nanoindenter G200 führt das Einsetzen der instabilen Verformung zu einem unkontrollierten Anstieg der Verschiebungsrate.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 6.9 b) die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Hybridsystems mit $100\ \text{mol-}\%$ POSS-GC dargestellt. Analog zu Abbildung 6.9 a) kann nach dem Bereich der Ausrichtungsungenauigkeiten elastisch-plastisches Materialverhalten beobachtet werden. Mit Erreichen des maximalen Spannungsniveaus bei Dehnungen von $\sim 5\%$ verläuft die Verformung der Säulen im weiteren Verlauf der Kompression stabil ab. Trotz einer gewissen Streuung der maximalen Spannungswerte zwischen $54\ \text{MPa}$ und $100\ \text{MPa}$ treten bei keiner der getesteten Säulen instabile Verformungserscheinungen auf. Anhand von zwei ausgewählten Säulen ($d_m = \sim 6\ \mu\text{m}$) wird diese Tatsache in besonderem Maße ersichtlich. Diese wurden auf Dehnungswerte von $\sim 35\%$ komprimiert, um eine instabile Verformung bewusst zu provozieren. Im Anschluss an den

elastisch-plastischen Bereich ($\sim 6\%$) zeigen beide Säulen eine ausgeprägte plastische Verformung mit unterschiedlichem Verfestigungsverhalten. Während die Säule mit $6,24\ \mu\text{m}$ Durchmesser eine verhältnismäßig gleichförmige Verfestigung aufweist, kommt es bei der Säule mit $6,21\ \mu\text{m}$ zu einer stufenförmigen Verfestigung unterschiedlicher Ausprägung. Der direkte Vergleich der beiden Materialsysteme lässt zudem erkennen, dass das grundlegende Spannungsniveau durch den POSS-GC Einbau zu niedrigeren Werten hin verschoben wird. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den gewonnenen Erkenntnissen der Dehnratenwechselversuche, wie zuvor in Abbildung 6.8 aufgezeigt.

Verformungsmorphologie

Neben der Bewertung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens ermöglichten hochauflösende Analysen der Verformungsmorphologie erstmals detaillierte Einblicke in die Verformungs- und Schädigungsmechanismen neu entwickelter PHU-Materialien bzw. PHU-Hybride auf der Nanoskala. Die gewonnenen Erkenntnisse werden anhand ausgewählter Mikrodrucksäulen im Folgenden präsentiert. Alle Säulen wurden dafür unter einem Neigungswinkel von 40° mit Hilfe eines Helium-Ionen-Mikroskops (HIM, siehe Anhang A) abgebildet. Abbildung 6.10 a) zeigt den Ausgangszustand einer Mikrosäule des Referenzsystems TMPGC+IPDA mit einem mittleren Durchmesser von $5,50\ \mu\text{m}$ vor dem Druckversuch. An der Säule ist gut zu erkennen, dass sich der Durchmesser zum Substrat hin leicht vergrößert, wodurch die Säule ihre leicht konische Grundform erhält.

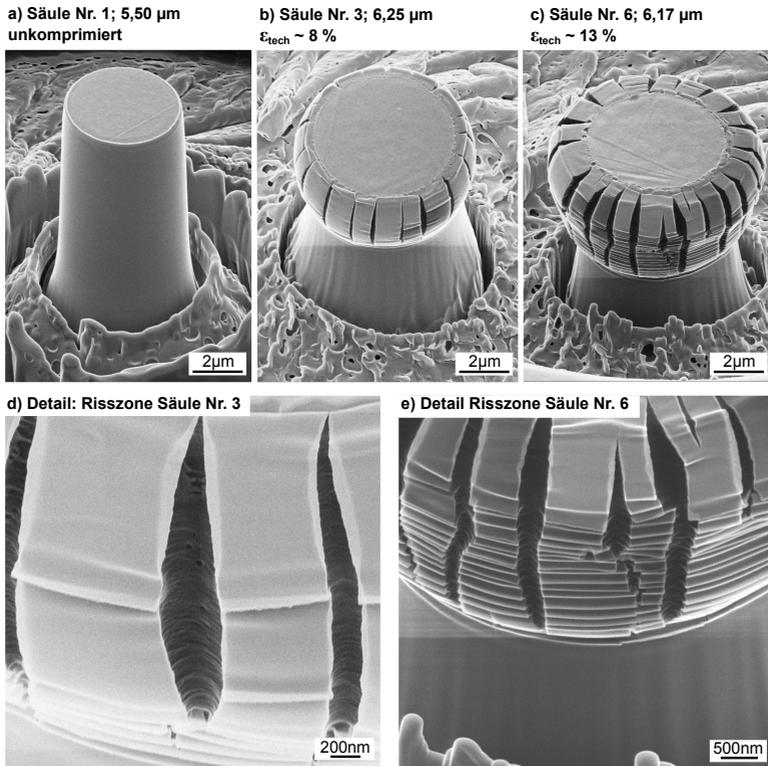


Abbildung 6.10: Verformungsverhalten ausgewählter Mikrodrucksäulen (vgl. Tabelle 4.4) des Referenzsystems TMPGC+IPDA unter Verwendung hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie. **a)** Ausgangszustand vor dem Druckversuch, **b)** Ausbauchungseffekt als Konsequenz von homogenem, plastischem Fließen des Säulenkerns und geometrischen Randbedingungen, **c)** Massive Faltenbildung der oberflächennahen Schicht bei hohen Verformungsgraden. Die Detailaufnahmen in **d)** und **e)** sollen nochmals den Übergang vom Ausbauchen des Säulenkerns mit vereinzelt Oberflächenfalten hin zur ausgeprägten Faltenbildung im Zuge fortschreitender Verformung verdeutlichen.

Die Verformung der Säulen verläuft zunächst durch homogen, plastisches Fließen des Säulenkerns, wie aus Abbildung 6.10 b) hervorgeht. Die Ver-

formungsmorphologie lässt zudem vermuten, dass es bedingt durch die Randbedingungen zwischen dem Druckkörper (Indenterspitze) und Säulenkopf sowie der Säulenbasis zur Ausbauchung der Säule kommt. Bei Dehnungen von weniger als 5 % (vgl. Abbildung 6.9) kommt es zu einer spontanen plastischen Instabilität. Durch die Ausbauchung des Kerns bilden sich radiale Zugspannungen in den Randbereichen, was letztendlich zur Rissbildung führt und als Dehnungssprung sichtbar wird. Interessanterweise kommt mit fortschreitender Verformung dieser Ausbauchungseffekt zum Erliegen. Wie anhand von Abbildung 6.10 c) erkannt wird, findet neben dem Wachstum der Risszonen in Richtung des Säulenkerne eine ausgeprägte Faltenbildung statt. Der direkte Vergleich zwischen Abbildung 6.10 d) und Abbildung 6.10 e) verdeutlicht nochmals den Übergang vom Ausbauchen des Säulenkerne hin zur ausgeprägten Faltenbildung in Folge fortschreitender Verformung. Abbildung 6.11 a) und Abbildung 6.11 b) zeigen Detailaufnahmen der radial verlaufenden Risszonen an der Oberfläche des ausgebauchten Bereiches. Die hochaufgelöste Abbildung dieser Risszonen mit Hilfe des Helium-Ionen-Mikroskops erlaubt eine erste qualitative Bewertung der an der Rissinitiation und -ausbreitung beteiligten Prozesse auf der Nanoskala. Die Bruchfläche weist eine stark plastisch deformierte, glatte Schädigungszone mit Lochwachstum in kleiner Form auf (Nanohohlraumbildung). Zudem kann die einsetzende Faltenbildung der oberflächennahen Schicht erkannt werden. Ausgehend von den Nanohohlräumen kommt es im Zuge des fortschreitenden Risswachstums zur Ausbildung von crazeartigen Verformungserscheinungen, wie aus Abbildung 6.11 b) ersichtlich ist. Vereinzelt können verstreckte Polymerfibrillen und Fibrillenbrüche innerhalb der Schädigungszone identifiziert werden.

Vergleichbare HIM-Analysen der Verformungsmorphologie sind für das Hybridssystem mit 100 mol-% POSS-GC in Abbildung 6.12 zusammenfassend dargestellt. Anhand des in Abbildung 6.12 a) gezeigten Ausgangszustands kann wiederum die leicht konische Grundform der Säule bedingt durch die FIB-Präparation erkannt werden. Die Verformungsmorphologie einer Mi-

krodrucksäule nach erfolgter Kompression ist in Abbildung 6.12 b) gezeigt. Es sei an dieser Stelle nochmals zu betonen, dass es sich im Vergleich zu Abbildung 6.10 b) (Referenzsystem) um eine Säule mit vergleichbarem Durchmesser ($d_m = 6,11 \mu\text{m}$) handelt, welche um die gleiche Maximalverschiebung im Nanoindenter G200 komprimiert wurde.

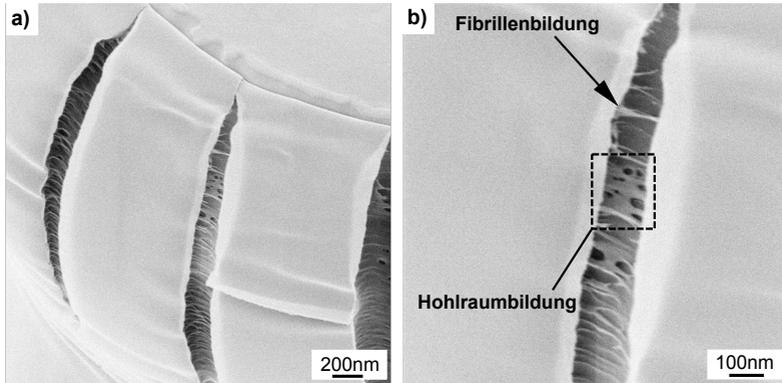


Abbildung 6.11: Detailaufnahmen der Risszonen (Säule Nr. 3, Abbildung 6.10 b) unter Verwendung hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie. **a)** Radiale Aufspaltungen in der Randzone des ausgebauchten Bereiches parallel zur Säulenachse. Vereinzelt kommt es zur Faltenbildung. **b)** Abstumpfung der Rissspitze sowie vereinzelt Lochbildung in kleiner Form (Nanohohlräumbildung) innerhalb der Schädigungszone. Ausgehend von den Nanohohlräumen kommt es zur Ausbildung von Polymerfibrillen.

Anhand der gezeigten Verformungsmorphologie in Abbildung 6.12 b) können weder ein ausgeprägter Ausbauchungseffekt des Säulenkerne noch plastische Instabilitäten in Form von radialen Aufspaltungen identifiziert werden. Selbst bei hohen Verformungsgraden, wie anhand von Abbildung 6.12 c) zu erkennen ist, bleibt das Versagen der Säulen aus.

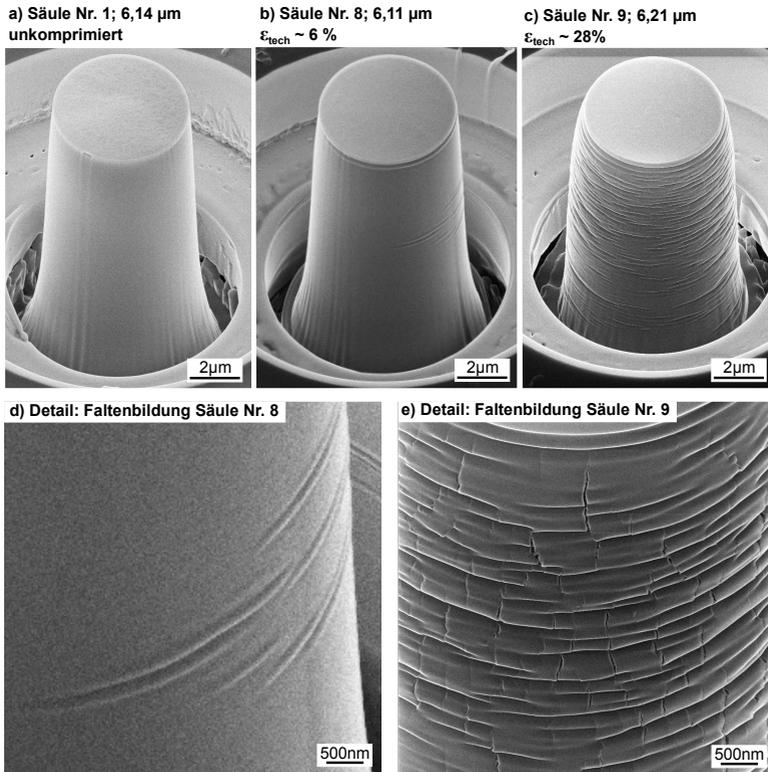


Abbildung 6.12: Verformungsverhalten ausgewählter Mikrodrucksäulen (vgl. Tabelle 4.4) des Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC unter Verwendung hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie. **a)** Ausgangszustand einer Mikrosäule vor dem Druckversuch, **b)** Verformungsmorphologie einer Mikrodrucksäule nach erfolgter Kompression. Es können weder eine Ausbauchung des Säulenkerns noch plastische Instabilitäten identifiziert werden. **c)** Mit fortschreitender Verformung kann eine leichte Ausbauchung der Säule sowie Faltenbildung beobachtet werden. Wie anhand der Detailaufnahme in **d)** erkannt werden kann, setzt bei geringen Verformungsgraden die Faltenbildung in der Mitte der Säule ein. **e)** Hohe Verformungsgrade führen dagegen zur ausgeprägten Faltenbildung im oberflächennahen Bereich mit homogenen, verteilten Mikrorissen, die parallel zur Säulenachse ausgerichtet sind.

Die Verformung scheint wesentlich homogener zu verlaufen ohne dass eine ausgeprägte Verformungslokalisierung stattfindet. Während bei niedrigen Verformungsgraden, wie aus Abbildung 6.12 d) hervorgeht, vereinzelte Faltenbildung im unteren Drittel der Säule stattfindet, schreitet diese bei hohen Verformungsgraden (Abbildung 6.12 e)) weiter fort. Die homogene Faltenbildung entlang der Mikrosäule wird zusätzlich von Mikrorissen, die parallel zur Säulenachse ausgerichtet sind überlagert.

6.5 Diskussion

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Ergebnisse der mikrotribologischen und mikromechanischen Charakterisierung der hier betrachteten Hybridbeschichtungen mit variierenden Modifizierungsgraden eingeführt wurden, sollen abschließend die folgenden Punkte detailliert diskutiert werden: (i) Bewertung der Kratzbeständigkeit sowie damit verbundene Einflussparameter und Mechanismen, (ii) Änderung im Verformungsmechanismus mit steigendem Modifizierungsgrad und (iii) erweiterte Erkenntnisse über die ablaufenden Schädigungsmechanismen in PHU-Materialien anhand von Mikrodruckversuchen.

6.5.1 Bewertung der Kratzbeständigkeit

In dieser Arbeit wurden systematisch neuartige PHU-Hybridbeschichtungen mit Hilfe von progressiven Mikroritzexperimenten auf ihre Kratzbeständigkeit hin untersucht (siehe Abschnitt 6.2). Hierzu wurde das PHU-Referenzsystem bestehend aus verschiedenen Mengen an polyfunktionellem Trimethylolpropan-basiertem cyclischen Carbonat (TMPGC) und dem sterisch anspruchsvollen Isophorondiamin (IPDA) als organische Matrix gewählt und gemäß Tabelle 6.1 mit variierenden Gehalten an anorganisch-organischem POSS-Hybridcarbonat zu schnellvernetzenden Hybridmaterialien umgesetzt.

Eine Verbesserung der Kratzbeständigkeit durch den Einbau von nanoskaligen POSS-Derivaten in organische Matrices wurde bereits in mehreren experimentellen Studien an anorganisch-organischen Beschichtungskonzepten aufgezeigt [81, 82, 123, 144, 168]. Dagegen werden die dafür verantwortlichen mikroskopischen Prozesse und Mechanismen vielfältig diskutiert und interpretiert (siehe Abschnitt 2.5). Auch unterliegt der Begriff „Kratzbeständigkeit“ keiner einheitlichen Definition innerhalb der Literatur. Beispielsweise werden kritische Versagenslasten als repräsentative Größen für die Kratzbeständigkeit einer Beschichtung herangezogen [81, 82]. Diese Kennwerte werden jedoch wiederum stark von den experimentellen Bedingungen, wie z.B. die Geometrie des Eindringkörpers oder der Ritzgeschwindigkeit [83, 84, 123] beeinflusst und sollten folglich nicht als repräsentatives Maß für die Kratzbeständigkeit einer Beschichtung verstanden werden. Im Folgenden wird daher die Kratzbeständigkeit anhand der gemessenen Weg-Eindring-Kennlinien bewertet und zusätzlich um die detaillierte Betrachtung des Verformungsverhaltens in Unterabschnitt 6.5.2 ergänzt.

Unabhängig vom Modifizierungsgrad der jeweiligen Beschichtung belegen die durchgeführten progressiven Ritzexperimente eine Zunahme des elastischen Rückfederungsverhaltens mit steigender Ritzgeschwindigkeit (siehe Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3). In der Literatur wird diese Tatsache häufig unter Verwendung der repräsentativen Dehnung bzw. Dehnrates diskutiert [83, 84]. Eine höhere Ritzgeschwindigkeit ist direkt mit einer höheren repräsentativen Dehnrates verbunden, was die Fließspannung des Materials erhöht. Im Hinblick auf das elastische Rückfederungsverhalten bedeutet dies: Je höher die Fließspannung, desto höher ist auch der elastische Anteil der repräsentativen Dehnung, welcher letztendlich direkt mit dem elastischen Rückfederungsvermögen verbunden ist. Aus den zusammenfassenden Darstellungen in Abbildung 6.4 wird jedoch auch klar ersichtlich, dass das tribologische Verhalten der untersuchten Hybridbeschichtungen in direktem Zusammenhang mit ihrem jeweiligen Modifi-

zierungsgrad steht und sich zum Teil erheblich voneinander unterscheidet. Mit steigendem Modifizierungsgrad kann, wie in Abbildung 6.4 gezeigt, eine deutliche Abnahme des Verformungswiderstandes (Zunahme der max. Eindringtiefe) gegenüber einer ritzartigen Beanspruchung und gleichzeitig eine Verbesserung des elastischen Rückfederungsvermögens (Verringerung der verbleibenden Ritztiefe) beobachtet werden. Letzterer Punkt steht damit in guter Übereinstimmung zu makroskopischen Verschleißmessungen [144]. Die Quantifizierung der Kratzbeständigkeit erfolgte dabei mit Hilfe von Glanzmessungen. Demnach vereint das Hybridsystem mit 100 mol-% POSS-GC hohe absolute Glanzwerte vor und nach einer mechanischen Beanspruchung, was in direktem Zusammenhang mit dem hier beobachteten elastischen Rückfederungsverhalten (siehe Abbildung 6.4) steht. Durch das hohe elastische Rückfederungsvermögen des Beschichtungssystems mit 100 mol-% POSS-GC ist das Ausmaß der verbleibenden Ritzfurchen (Tiefe, Rauheit, Materialaufwerfungen etc.) verhältnismäßig klein. Folglich ist auch der Beitrag der Lichtablenkung innerhalb der Ritzfurchen durch Brechung, Reflexion und Streuung klein, so dass der optische Glanz der Beschichtung weitestgehend erhalten bleibt. Zusätzlich bekräftigt wird diese Argumentation durch die gewonnenen Erkenntnisse der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen in Abbildung 6.6. Mögliche Ursachen können sowohl aus der polydispersen Natur der verwendeten Ausgangsverbindungen für die POSS-Carbonat-Synthese als auch aus der grundlegenden Bindungscharakteristik des POSS-Moleküls herrühren. Wie anhand von massenspektroskopischen Analysen nachgewiesen wurde, besteht die polydisperse POSS-Ausgangsverbindung aus verschiedenen Käfiggrößen sowie unvollständig kondensierten POSS-Kernen [144]. Es wäre denkbar, dass ein unvollständig kondensierter POSS-Kern eine höhere Flexibilität besitzt als das in sich geschlossene, starre Molekülgerüst einer T₈-POSS-Architektur (Abbildung 3.5) und folglich zusätzliche Flexibilität in das Hybridnetzwerk einbringt. Im Sinne dieses Gedankens soll noch einen Schritt weitergegangen werden und die spezifische Bindungscharakteristik des POSS-Moleküls miteinbezogen werden. Die erhöhte Flexibilität könnte

in der Eigenart der Si–O–Si-Bindung begründet sein und steht in direktem Zusammenhang mit dessen Bindungslängen und -winkeln. Zum einen ist die Si–O-Bindungslänge (1,64 Å) signifikant länger als die einer C–C-Bindung (1,53 Å) und folglich einen höheren Platzbedarf innerhalb des Netzwerks einnimmt. Zum anderen beträgt der Si–O–Si-Bindungswinkel ungefähr 143° , was ebenfalls größer ist als der übliche Tetraederwert von 110° und sich zudem durch eine hohe konformative Flexibilität auszeichnet [177]. Die Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Konformationen sind gering, so dass der lineare 180° -Zustand leicht passiert werden kann. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass die Flexibilität der Si–O–Si-Bindung eine zusätzliche Triebkraft für das elastische Rückfederungsvermögen des Hybridnetzwerks darstellt.

Die Verläufe der Weg-Eindring-Kennlinien belegen eindeutig, dass nicht der Verformungswiderstand, sondern das elastische Rückfederungsvermögen durch den Einbau der nanoskaligen POSS-Hybridcarbonate gesteigert wird und folglich die Kratzbeständigkeit der untersuchten Beschichtungen bestimmt. Diesen Befund bestätigen neben den mikrotribologischen Ritzexperimenten (Abbildung 6.4) auch die Ergebnisse der Indentierungsdehnratenwechselfersuche. Wie Abbildung 6.7 zeigt, nimmt die Härte und folglich der Verformungswiderstand der Beschichtungen mit steigendem Modifizierungsgrad ab. Dieses Verhalten ist zunächst überraschend, da mit einer Erhöhung des Verformungswiderstandes durch den Einbau von anorganisch-organischen POSS-Derivaten gerechnet wurde, wie unter anderem in [81, 167, 168] berichtet. Es ist denkbar, dass der Aushärtungsprozess der Reaktionsmischung durch die Anwesenheit der nanoskaligen POSS-Moleküle beeinflusst wird. Bedingt durch die große spezifische Oberfläche von POSS kann eine grenzflächeninduzierte Degradation auftreten, wodurch der Vernetzungsprozess gestört wird. Als Konsequenz können sich nanostrukturelle Heterogenitäten in Form einer inhomogenen Vernetzungsdichte einstellen und somit die lokalen Materialeigenschaften negativ beeinträchtigen. Gegen diese Theorie sprechen jedoch IR-spektroskopische Analysen,

die von Dr. Hannes Blattmann (Freiburger Materialforschungszentrum) durchgeführt wurden [144]. Diese ergaben, dass alle PHU-Hybridssysteme eine vollständige Umwandlung der Carbonatgruppen mit Diaminen zu PHU-Netzwerken zeigten. In allen Fällen verschwand die IR-Absorptionsbande bei 1790 cm^{-1} , die der cyclischen Carbonatgruppe entsprach, begleitet von dem Auftreten der Urethanbande bei 1695 cm^{-1} . Nebenreaktionen konnten anhand der IR-Spektren ebenfalls nicht beobachtet werden.

Auf Basis der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit soll deshalb nachfolgend das zugrunde liegende Verformungsverhalten unter Einbeziehung des phänomenologischen Bildes der Schertransformation (siehe Unterabschnitt 2.4.2) und damit verbundenen Aktivierungsparametern detaillierter betrachtet werden. Dabei kommt der Frage, inwiefern die POSS-Modifizierung die Initiierung von lokalen Verformungsprozessen (= Aktivierung von Schertransformationszonen) und folglich die Kinetik dieses thermisch aktivierten Prozesses beeinflusst, eine zentrale Bedeutung zu.

6.5.2 Verformungsverhalten und -mechanismen

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte legen nahe, dass der Einbau der nanoskaligen POSS-Moleküle direkten Einfluss auf die Verformungsprozesse nimmt. Diese Vermutung wird vor allem durch die im Rahmen der mikrotribologischen Charakterisierung durchgeführten Untersuchungen der Verformungsmorphologie bestätigt. Anhand der AFM-Scans in Abbildung 6.6 kann eindeutig ein Wechsel im grundlegenden Verformungsverhalten der Hybridbeschichtungen mit steigendem Modifizierungsgrad verfolgt werden. Unabhängig davon belegen die Analysen der durch die Dehnratenwechsel hervorgerufenen Härteunterschiede in Abbildung 6.8 einen deutlichen Wechsel in der lokalen Dehnratenabhängigkeit im Falle des hochgefüllten Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC. Für die folgende Diskussion wird daher auf die in Unterabschnitt 2.4.2 eingeführten Schertransformationszonen (STZ) zurückgegriffen, welche nach aktuellem Kenntnisstand als Grundeinheit der plastischen Verformung in

glasartigen Polymeren anerkannt werden [42, 50]. Ein Schlüsselparameter zum Verständnis der Plastizität von glasartigen Polymeren auf molekularer Ebene stellt das Volumen der plastischen Zone bzw. sogenannter schubweicher Domänen, Ω_f , dar (siehe Abbildung 2.8). Bei Polymergläsern ist die tatsächliche Größe dieser Domänen, ebenso wie die molekularen Parameter die sie steuern, weitestgehend unbekannt und Gegenstand aktueller Diskussionen (u.a. in [53, 171, 172]).

Ein weit verbreitetes Bild innerhalb der Theorie der Schertransformation basiert auf der Annahme, dass Schertransformationen stark lokalisierte Umlagerungsprozesse einiger weniger Polymersegmente darstellen. Bereits frühe atomistische Computersimulationen [47, 49] postulierten jedoch den eher diffusen Charakter von Schertransformationen. Die aus den gewonnenen Daten berechneten Domänengrößen deuteten darauf hin, dass eine deutlich größere Anzahl an Polymersegmenten am Prozess der plastischen Verformung in glasartigen Polymeren involviert sein muss. Tatsächlich hat die Größenbeschränkung der damaligen Simulationszellen eine präzise Berechnung des Gesamtvolumens von Ω_f verhindert.

Wie in Unterabschnitt 2.4.2 anhand von Gleichung 2.10 aufgezeigt, stehen Ω_f und das Scheraktivierungsvolumen V^* in direktem Zusammenhang [53]. V^* stellt demnach lediglich ein Bruchteil von Ω_f dar. Allerdings kann mit Hilfe von Gleichung 2.10 und den experimentell ermittelten V^* gemäß Abbildung 6.8 das Volumen einer schubweichen Domäne zumindest näherungsweise bestimmt werden. Nimmt man für die Schubdehnung γ^T einen typischen Wert für glasartige Polymere von $\gamma^T = 0,023$ an, so ergeben sich für die untersuchten PHU-Hybride Werte für Ω_f von 110 nm^3 – 293 nm^3 . Die Annahme von γ^T repräsentiert hier einen Mittelwert auf Basis literaturbekannter Daten, welche unter anderem durch atomistische Simulationen an ausgewählten glasartigen Polymeren erhoben wurden [47, 49]. Unabhängig von der Flexibilität der Monomere ergaben die Simulationen gleiche oder zumindest ähnliche Werte für γ^T um 0,02. Grundsätzlich stehen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für V^* und Ω_f in

Tabelle 6.2: Gegenüberstellung ausgewählter Aktivierungsparameter von literaturbekanntem amorphen Polymeren und der untersuchten PHU-Hybridmaterialien.

Material	V^* (nm ³)	γ^T (-)	Ω_f (nm ³)	Referenz
Polystyrol (PS)	1,68	0,015	133	[46]
Polycarbonat (PC)	8,94	0,019	470	[172]
Polymethylmethacrylat (PMMA)	3,66	0,030	123	[171]
0 mol-% POSS-GC	2,54	0,023	110	
40 mol-% POSS-GC	2,81	0,023	122	
100 mol-% POSS-GC (monodispers)	3,07	0,023	133	
100 mol-% POSS-GC (polydispers)	6,73	0,023	293	

guter Übereinstimmung zu strukturell ähnlichen Polymeren, wie anhand der Gegenüberstellung in Tabelle 6.2 gezeigt wird. Experimentelle Arbeiten an glasartigen Polymeren [171, 172] als auch Polymerblends [53], welche die STZ-relevanten Parameter anhand der Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung ermittelten, berichten von Scheraktivierungsvolumina in einer vergleichbaren Größenordnung. Zudem lässt sich anhand der ermittelten Ω_f -Werte in Tabelle 6.2 der bereits zuvor erwähnte diffuse Charakter von Schertransformationen ableiten. Gegenüber den molekularen Segmentdimensionen (im Bereich weniger Ångström) fallen die ermittelten Ω_f gemäß Tabelle 6.2 sehr groß aus. Diese großen Volumina und die damit verbundene große Anzahl an Monomersegmenten legen die Vermutung nahe, dass innerhalb der schubweichen Domänen nicht die Umlagerung von lokalisierten Teilen eines Moleküls stattfindet sondern vielmehr eine kooperative Umordnung ganzer Molekülcluster, wie unter anderem in [42] postuliert. Die im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Indentierungsdehnratenwechselfersuche lassen demnach annehmen, dass die ablaufenden

Verformungsprozesse auf molekularer Ebene im Konsens zum aktuellen Verständnis der STZ-Theorie stehen und auf die vorliegenden PHU-Hybride und deren komplexe Struktur übertragbar sind.

In diesem Unterkapitel liegt das Hauptaugenmerk jedoch auf der in Abbildung 6.8 bzw. Tabelle 6.2 aufgezeigten Abhängigkeit des Scheraktivierungsvolumens V^* vom Modifizierungsgrad der PHU-Hybride. Diese Tatsache führt zu zwei verschiedenen Arbeitshypothesen:

1. Eine Hypothese ist, dass die Kinetik der Schertransformation in engem Zusammenhang mit Sekundärrelaxationen steht [33, 178]. Dies ist begründet durch die Tatsache, dass eine komplexere molekulare Struktur (= steigender Modifizierungsgrad) zu weiteren Relaxationsmoden führen kann und folglich eine Korrelation zwischen der STZ-Aktivierung, dem Modifizierungsgrad und dem Relaxationsmechanismus besteht.
2. Die zweite Hypothese besagt, dass mit steigendem Modifizierungsgrad ein Übergang vom reinen Polymer hin zu einem Hybridmaterial stattfindet und zunehmend strukturelle sowie morphologische Faktoren die Kinetik der Schertransformation beeinflussen.

Nachfolgend werden beide Arbeitshypothesen getrennt voneinander betrachtet und deren Gültigkeit im Kontext des aktuellen Kenntnisstands geprüft.

Einfluss von sekundären Relaxationsmechanismen

Relaxationsphänomene in Polymeren sind ein weit diskutiertes und untersuchtes Themengebiet. Im Hinblick auf die Korrelation zwischen dem Verformungsverhalten von glasartigen Polymeren und den damit verbundenen mikroskopischen Vorgängen wurde insbesondere der β -Relaxation innerhalb der letzten Dekade eine besondere Aufmerksamkeit zuteil [26–28, 33]. Grundsätzlich handelt es sich bei der β -Relaxation um einen thermisch aktivierten, lokalisierten Prozess mit kooperativem Charakter, der stark an

Schertransformationszonen erinnert (siehe auch Unterabschnitt 2.4.2). Hinter diesem Zusammenhang steht die zuvor genannte erste Arbeitshypothese, dass die Aktivierung isolierter STZ mit der β -Relaxation gekoppelt ist, wie im Falle von metallischen Gläsern berichtet wurde [178]. Die lokale Umlagerung innerhalb einer STZ beinhaltet nicht nur die Verschiebung von Atomen bzw. Monomersegmenten, sondern führt auch zu einer Rekonfiguration der umgebenden Nachbarn und einer Umverteilung des freien Volumens [179]. Folglich werden potentielle STZ an den Rand ihrer Instabilitätsschwelle gebracht, welche von der elastisch verspannten Matrix eingeschlossen sind. Es ist nun in direkter Analogie zur Aktivierung von STZ plausibel, dass der β -Prozess mit den Spannungsfeldern der potentiellen STZ wechselwirkt und somit die Aktivierungsenergie bzw. die Rate der nachfolgenden Aktivierungsereignisse beeinflusst.

Inspiziert durch die experimentellen Befunde in Abbildung 6.8 und aufgrund der theoretischen Überlegungen ermöglichen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Scheraktivierungsvolumina V^* der PHU-Hybride den Einfluss von sekundären Relaxationsprozessen auf die Kinetik der Schertransformation zu bewerten. Hierzu werden dynamisch-mechanische Analysen (DMA) der PHU-Hybride herangezogen und zu den neuen Resultaten aus Indentierungsdehnratenwechselversuchen in Bezug gesetzt. Die anschließenden Betrachtungen konzentrieren sich dabei vorerst auf das Referenzsystem TMPGC+IPDA und das Hybridsystem mit 40 mol-% POSS-GC. Die korrespondierenden Verlustspektren [144], gemessen mit einer Heizrate von 5 K/min bei der Spektroskopiefrequenz von 1 Hz, sind in Abbildung 6.13 zusammengefasst. Die Anregung spezifischer Relaxationsmoden zeigt sich durch individuelle Maxima im Spektrum. Für das unmodifizierte Referenzmaterial kann neben einer Tieftemperatur- γ -Relaxation bei -35°C , ein ausgeprägter β -Relaxationspeak bei 24°C identifiziert werden. Dieser liegt damit genau innerhalb des experimentellen Messbereichs. Zudem ist eine deutliche Trennung zwischen der sekundären β -Relaxation und der primären α -Relaxation (Glasübergang) erkennbar. Durch das Einmischen von

40 mol-% POSS-GC wird der sekundäre β -Peak unterdrückt, während der α -Peak nur unwesentlich beeinflusst wird.

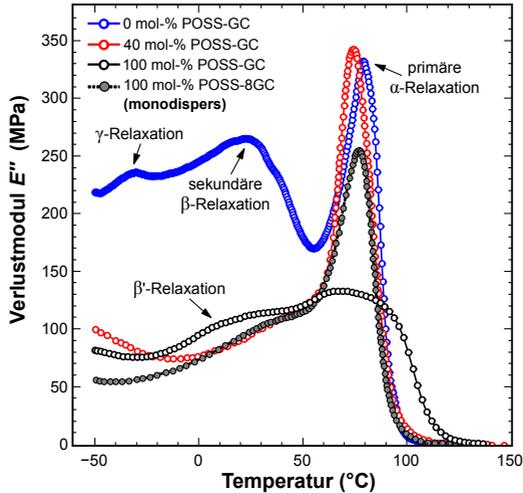


Abbildung 6.13: Dynamisch mechanische Verlustspektren der untersuchten Hybridbeschichtungen, entnommen aus Supplementary Information in [144].

Ohne die genauen mikroskopischen Prozesse zu kennen, kann dies als starkes Indiz angesehen werden, dass der kovalente Einbau der sperrigen POSS-Moleküle den sekundären Relaxationsmechanismus beeinflusst. Die Abnahme des β -Peaks deutet dabei auf eine Restriktion von molekularen Freiheitsgraden hin, welche mit dem sekundären Relaxationsmechanismus verbunden sein müssen. Sollte gemäß der ersten Arbeitshypothese eine direkte Abhängigkeit zwischen STZ-Aktivierung und sekundärem Relaxationsmechanismus bestehen, so sollte sich diese unter anderem im ratenabhängigen Materialverhalten widerspiegeln. In diesem Kontext wurde beispielsweise anhand von makroskopischen Untersuchungen über einen weiten Dehnratenbereich ein direkter Zusammenhang zwischen der sekundären β -Relaxation und der Dehnratensensitivität im Falle von glasartigem

Polymethylmethacrylat (PMMA) postuliert [27]. Die Autoren [27] deuteten die abrupte Änderung im ratenabhängigen Verhalten der Fließspannung ab Dehnraten von 10^2 s^{-1} unter Zuhilfenahme der Ree-Eyring-Theorie [32]. Wird ein bestimmter Freiheitsgrad der Polymerkette bei niedriger Temperatur bzw. hoher Dehnrate eingeschränkt, beginnt der entsprechende Prozess zur Materialantwort beizutragen (siehe Abbildung 2.5). Im Falle von PMMA wird angenommen, dass die β -Relaxation auf die Beschränkung der Ester-Seitengruppenrotationen zurückzuführen ist [21]. Demnach wird zur Initiierung des plastischen Fließens die Überbrückung einer zusätzlichen Energiebarriere notwendig, was sich in der Ratenabhängigkeit der Fließspannung ausdrückt [27]. Im Gegensatz dazu berichten Chen et al. [33] anhand einer experimentellen Studie an glasartigen Polyester-Copolymeren, dass die Aktivierung von sekundären β -Prozessen die Wechselwirkungen zwischen den Ketten verringert und damit die Energiebarrieren zum Abgleiten von Ketten erniedrigt. Mit steigendem Comonomergehalt wurde neben einer signifikanten Zunahme des β -Peaks im Verlustspektrum der Copolymere, ein Anstieg des Aktivierungsvolumens von bis zu 35 % sowie ein Abfall der Fließspannung festgestellt. Die Autoren deuteten diese Abhängigkeiten als ein direktes Indiz für den Einfluss von sekundären Relaxationen auf das Verformungsverhalten der Copolymere. Gemäß Abbildung 6.8 ergibt sich im vorliegenden Fall jedoch ein gegensätzliches Bild verglichen zu den Ausführungen in [27, 33]. Obwohl gegenüber dem Referenzsystem eine Abnahme der Fließspannung durch die Zugabe von 40 mol-% POSS-GC festgestellt werden kann, wirkt sich die Unterdrückung des β -Peaks nur geringfügig auf die Dehnratenabhängigkeit und somit auf V^* aus. Eine Änderung in der Ratenabhängigkeit analog zu [27] tritt ebenfalls innerhalb des betrachteten Dehnratenbereichs nicht auf. Die Tatsache, dass im Fall des hier getätigten Vergleichs keine eindeutige Abhängigkeit zwischen sekundärem Relaxationsprozess und Aktivierungsparameter nachgewiesen werden kann, bedeutet nicht zwangsläufig, dass die Befunde in [27] und [33] falsch sind. Anhand der Gegenüberstellung in Tabelle 6.2 wurde bereits erläutert, dass zur Aktivierung einer STZ die kollektive Bewegung einer

großen Anzahl von Monomereinheiten notwendig ist. Vergleicht man nun die Größenordnung eines sekundären Relaxationsprozesses, der sich lediglich auf sehr lokalisierte Bewegungen innerhalb eines Moleküls konzentriert (siehe Unterabschnitt 2.3.3), ist es plausibel anzunehmen, dass einzelne β -Prozesse in wesentlichen Anteilen am Prozess der STZ-Aktivierung beteiligt sind. Der Einfluss dieser stark lokalisierten Molekülbewegungen erscheint jedoch gegenüber der kollektiven Bewegung aller beteiligten Polymersegmente vernachlässigbar gering. Weiterhin ist es aufgrund des experimentell eingeschränkten Dehnratenbereichs möglich, dass ausgeprägte Einflüsse der sekundären Relaxation erst bei höheren Dehnraten bzw. tieferen Temperaturen messtechnisch erfasst werden können.

In Anbetracht dieses diffusen Bildes über den Einfluss von sekundären Relaxationen stellt sich die Frage, inwiefern strukturelle und morphologische Faktoren für die ermittelten Abhängigkeiten in Abbildung 6.8 und insbesondere für den Wechsel im Verformungsverhalten mit steigendem Modifizierungsgrad gemäß Abbildung 6.6 verantwortlich sind. Die anschließende Diskussion soll unter Berücksichtigung der zweiten Arbeitshypothese zur Klärung dieser Frage beitragen.

Einfluss von strukturellen und morphologischen Faktoren

Nach gegenwärtigem Verständnis werden Schertransformationen als ereignisorientierte Events angesehen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass diese nicht mit der lokalen Struktur zusammenhängen. In der Tat legen neuere Studien nahe, dass STZ eher in lokalen Regionen mit bestimmten strukturellen Merkmalen gefunden werden, wie beispielsweise Gebiete mit größerem freien Volumen [42]. Diese Regionen können daher als „fruchtbare“ Stellen für die Aktivierung von STZ angesehen werden.

Wie bereits zuvor erwähnt zeigen die Messdaten der Indentierungsdehnratenwechselfersuche in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8, dass ein zunehmender Anteil an Hybridcarbonat im Referenzsystem TMPGC+IPDA zu

einer signifikanten Abnahme der Härte und folglich der Scherfließspannung führt. Während der Einbau von 40 mol-% POSS-GC nur geringfügigen Einfluss ausübt, kann insbesondere bei hohen Füllstoffgehalten ein deutlicher Einbruch der Kennwerte festgestellt werden. Zudem bestätigen die ermittelten Spannungs-Dehnungskurven auf Basis der mikroskaligen Druckversuche diesen Befund, wie anhand von Abbildung 6.12 ersichtlich ist. Obwohl innerhalb der PHU-Literatur bisher keine vergleichbaren Studien zu finden sind, wurden in diesem Zusammenhang interessante Beobachtungen an glycidylether-funktionalisierten POSS/Epoxidharzen gemacht [133]. Auf Grundlage von TEM-Beobachtungen wurde als dominierender Verformungsmechanismus eine ausgeprägte, an den POSS-Einheiten lokalisierte Nanohohlraum-bildung gefunden (siehe Abbildung 3.6). Diese Beobachtungen geben somit einen Einblick in die Abhängigkeiten der Initiierung von nanostrukturellen Fließprozessen von morphologischen Faktoren und bieten eine erste Interpretationsmöglichkeit der Ergebnisse in Abbildung 6.8. Demnach könnte die Abnahme des grundlegenden Niveaus der Scherfließspannung τ als Folge des steigenden Modifizierungsgrades in der spezifischen POSS-Architektur begründet sein. In Anlehnung an [42] könnte die intrinsische Porosität des POSS-Käfigs (siehe Abbildung 3.5) als potentieller Nukleationspunkt für eine Schertransformation fungieren. Unter Annahme einer homogenen Verteilung der POSS-Spezies innerhalb der Matrix bewirkt die multiple Nukleation von lokalen STZ an diesen „fruchtbaren“ Stellen eine Reduzierung der Scherfließspannung und übt analog zu den Befunden in [133] eine Zähigkeitsteigernde Wirkung auf die intrinsisch spröde Matrix aus.

Die gezeigten Verläufe in Abbildung 6.8 legen zudem die Vermutung nahe, dass beim Hybridsystem mit 100 mol-% POSS-GC ein Wechsel des dominanten Verformungsmechanismus stattfindet. Verdeutlicht wird dies durch den Vergleich zum Hybridsystem auf Basis des monodispersen POSS-8GC mit äquivalentem Modifizierungsgrad (vgl. Tabelle 6.1). Aus Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 wird deutlich, dass das Materialsystem auf Basis des

polydispersen POSS-GC neben dem Einbruch der Härtewerte ein Abnahme der lokalen Dehnratenabhängigkeit aufweist. Das Scheraktivierungsvolumen V^* wächst von $3,07 \text{ nm}^3$ auf $6,73 \text{ nm}^3$ an. Die Erklärung für diese Diskrepanz wird auf einen Morphologiewechsel zurückgeführt, welcher nur bei der Verwendung des polydispersen POSS-GC auftritt. Die Verlustspektren in Abbildung 6.13 liefern hierfür ein erstes Indiz. Die Verwendung des monodispersen POSS-8GC resultiert in einer leichten Abnahme der α -Relaxationsstärke, wobei die Peakform und -position gegenüber dem Referenzsystem unverändert bleibt. Durch die Variation des POSS-Derivats (mono- vs. polydispers) kann im Falle des hochgefüllten Hybrids mit 100 mol-% POSS-GC neben einer deutlichen Verbreiterung und Abnahme des α -Peaks, das Auftreten eines zweiten, als β' definierten Peaks erkannt werden (siehe Abbildung 6.13). Dabei wird angenommen, dass der β' -Peak hier nicht mit einem sekundären Relaxationsprozess korreliert sondern direkt mit einer zweiten Phase verknüpft ist. Bestätigt wird diese Annahme durch die in Abbildung 6.14 a) gezeigte elektronenmikroskopische Aufnahme der Morphologie des hochgefüllten PHU-Hybridsystems 100 mol-% POSS-GC+IPDA, welche von Dr. Hannes Blattmann (Freiburger Materialforschungszentrum) erstellt wurde. Es können sphärische Phasen mit einem Durchmesser von bis zu $\sim 10 \mu\text{m}$ erkannt werden. Interessant erscheint auch die Tatsache, dass trotz der ausgeprägten Mikro- bzw. Nanophasenseparation die PHU-Hybride laut dynamisch-mechanischer Analysen (Abbildung 6.13) lediglich einen Glasübergang aufweisen. Erst kürzlich wurden an POSS/PHU-Hybriden ausgehend von carbonatisiertem Glycerinpolyglycidylether vergleichbare Ergebnisse beobachtet. Hierbei bewirkte der Einbau von 40 mol-% POSS-GC die Ausbildung von sphärischen Phasen mit Durchmesser von $0,68 \mu\text{m}$, wobei die dafür verantwortlichen Mechanismen durch die morphologische Charakterisierung nicht aufgeklärt werden konnten [144].

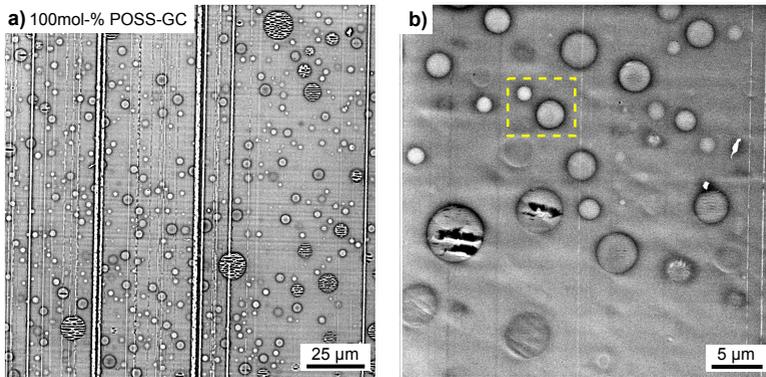


Abbildung 6.14: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PHU-Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC (erstellt von Dr. Hannes Blattmann, Freiburger Materialforschungszentrum). Es kann eine stark phasenseparierte Morphologie erkannt werden. Die Durchmesser der sphärischen Phasen bewegen sich zwischen einigen hundert Nanometern bis hin zu $\sim 10\ \mu\text{m}$. b) Teilweise können geringe Abstände zwischen individuellen Phasen erkannt werden, wodurch eine gegenseitige Wechselwirkung bzw. Überlappung der Phasengrenzflächen nicht ausgeschlossen werden kann (beispielhaft aufgezeigt anhand der gelben Markierung). Die Präparation erfolgte mittels Cryo-Mikrotomie. Vereinzelt können Schneidmarken erkannt werden, welche sich als mehr oder weniger stark ausgeprägte vertikale Linien abzeichnen.

Die geschilderten Befunde legen die Vermutung nahe, dass die mikrophasenseparierte Morphologie eine dominierende Rolle im Hinblick auf das globale Verformungsverhalten einnimmt. Anhand von Untersuchungen an elastomermodifiziertem PMMA [180] könnte eine mögliche Erklärung aufgezeigt werden. Dabei konnte ein abrupter Wechsel von einem erschwerten zu einem erleichterten Scherfließen infolge des zunehmenden Volumenanteils an Elastomerpartikeln von 4 vol.% auf 35 vol.% nachgewiesen werden. Die Autoren [180] berichten, dass der Wechsel erst nach Unterschreitung eines bestimmten Teilchenabstandes auftritt. Während des Verformungsprozesses kommt es demzufolge an den Polregionen der sphärischen Partikel zu einer Spannungsüberhöhung entlang der Matrixstege

zwischen den Partikeln, wodurch Scherfließprozesse begünstigt werden bzw. die Fließspannung in diesen Bereichen bereits bei einem geringeren Spannungsniveau erreicht wird. Letzteres steht in Einklang zu den gewonnenen Erkenntnissen der Indentierungsdehnratenwechselversuche gemäß Abbildung 6.7. Insbesondere beim Hybridsystem mit 100 mol-% POSS-GC kann ein dramatischer Abfall der Scherfließspannung erkannt werden. Trotz der signifikanten strukturellen Unterschiede zwischen dem elastomermodifizierten PMMA und dem phasenseparierten PHU-Hybrid ist es durchaus plausibel anzunehmen, dass sie einige gemeinsame Merkmale in Bezug auf das Verformungsverhalten aufweisen. Bekräftigt wird diese Annahme unter anderem durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zum Verformungsverhalten an POSS/Epoxy-Nanokompositen [133]. Die Autoren [133] schlussfolgerten, dass das Vorhandensein von POSS-Aggregaten die Erzeugung von Spannungskonzentrationen innerhalb der Matrix verursacht und Scherfließprozesse bevorzugt initiiert werden. Der beschriebene Erklärungsansatz der Spannungsüberhöhung soll nachfolgend zusätzlich um den Einfluss der Grenzfläche um die sphärischen Phasen herum erweitert werden. Obwohl sich anhand des morphologischen Ausschnitts die Dicke der Grenzfläche nicht näher quantifizieren lässt, kann davon ausgegangen werden dass sich deren Eigenschaften grundlegend von denen des Matrixpolymers unterscheiden. Wie der gelb markierte Ausschnitt in Abbildung 6.14 b) beispielhaft zeigt, wäre es denkbar, dass es durch den geringen Abstand von ~ 800 nm zwischen den sphärischen Phasen zur Wechselwirkung bzw. Überlappung der Grenzflächen kommt. Ergänzend zu den Ausführungen in [180] könnte die Spannungskonzentration an den Polregionen der sphärischen Phasen zusätzlich begünstigt werden. Ein erstes Indiz hierfür liefert der morphologische Ausschnitt in Abbildung 6.14 b). Innerhalb der Schnittebene können keinerlei Anzeichen von Ablösungs- oder Versagensprozessen an der Grenzfläche zwischen Matrix und sphärischer Phase identifiziert werden. Demzufolge kann angenommen werden, dass neben einer guten Anbindung, die Phasengrenzfläche selbst nicht notwendigerweise als „Schwachstelle“ fungiert.

An dieser Stelle soll jedoch betont werden, dass der vorgeschlagene Verformungsmechanismus der Mikro- bzw. Nanophasen anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht vollständig aufgeklärt werden kann. Daher können die Erkenntnisse der vorangegangenen Abschnitte als Ansatzpunkte zur Überprüfung der vorgestellten Erklärungsansätze angesehen werden und bieten eine Ausgangsbasis für weiterführende Arbeiten.

6.5.3 Schädigungsverhalten

Ausgehend von den heliumionenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6.11 kann lokalisierte Nanohohlraumbildung als ein dominierender Verformungsmechanismus im Falle des PHU-Materialsystems TMP-GC+IPDA bestätigt werden. Mit fortschreitender Verformung führt die zunehmende Expansion dieser Nanohohlräume zur Ausformung von crazeartigen Verformungsstrukturen. Die kritische Spannungsüberhöhung an den Crazes leitet letztendlich das Materialversagen (Fibrillenbruch) ein. Die geschilderten Beobachtungen erinnern hierbei stark an die grundlegende Modellvorstellung der Crazeinitiation und des Crazewachstums (siehe Abbildung 2.6). Obwohl Crazes typisch für amorphe sowie duktile, teilkristalline Thermoplaste gelten [181], werden innerhalb der Literatur keine einheitlichen Aussagen über die Rolle des Crazing als Verformungsmechanismus für Duroplaste getroffen. Es wird unter anderem berichtet, dass aufgrund der räumlich vernetzten Makromoleküle diese unfähig sind, sich bei Belastung zu strecken bzw. lösen, was jedoch als notwendige Voraussetzung für das Crazewachstum angesehen wird. Trotz dieser topologischen Einschränkungen wurden crazeartige Verformungsstrukturen unter anderem in vernetzten Epoxidsystemen nachgewiesen. Das unvollständige Aushärten des Epoxidharzes sowie das Vorhandensein von nanostrukturellen Heterogenitäten, wie beispielsweise lokale Fluktuationen in der Vernetzungsdichte, werden als Ursachen diskutiert [38]. Neben dem Experiment nehmen molekulardynamische Simulationen in der Polymermechanik und -physik einen immer größeren Stellenwert ein. Mit deren Hilfe konnten in einer neueren

Studie [182] sehr detaillierte Erkenntnisse über das Zug-Dehnungsverhalten von vernetzten Epoxidsystemen und damit verbundener Verformungsprozesse auf der atomaren Größenskala gewonnen werden. Als dominierender Prozess wurde Nanohohlraumbildung identifiziert, wobei es infolge weiterer Dehnung zur Ausbildung fibrillärer Strukturen kam, zwischen denen sich verlängerte Hohlräume befanden. Das Versagen wird letztendlich durch den Zusammenbruch dieser Strukturen eingeleitet. Die aus der Literatur vorgestellten Erkenntnisse decken sich somit sehr gut mit den Beobachtungen dieser Arbeit. Auffällig erscheint jedoch beim vorliegenden PHU-System, dass lediglich vereinzelte Fibrillenbildung identifiziert werden kann und im Vergleich zu amorphen Thermoplasten (siehe Abbildung 2.7) eine wesentlich geringe Verstreckung des fibrillierten Materials zwischen den Rissflanken zu sehen ist. Dieser Umstand ist wahrscheinlich der hochvernetzten PHU-Struktur geschuldet. Die daraus resultierenden kurzen Segmentlängen zwischen den Vernetzungsstellen begrenzen die Verformung und somit den initialen Mechanismus der Filbrillenbildung in der aktiven Zone, wie in Abbildung 2.6 modellhaft dargestellt. Generell belegen die hochauflösenden HIM-Analysen, dass der Bildung und Koaleszenz von Nanohohlräumen im Falle der hier untersuchten Polyhydroxyurethane eine entscheidende Rolle bei der Initiierung von Bruch- und Schädigungsprozessen zukommt.

Der Einfluss der POSS-GC Modifizierung auf das Verformungs- bzw. Schädigungsverhaltens wird unter anderem auch anhand der Ergebnisse aus den mikroskaligen Druckversuchen deutlich. Hierfür bietet sich die Gegenüberstellung der post-mortem Analysen in Abbildung 6.10 und Abbildung 6.12 an. In Anlehnung an die Erkenntnisse der mikroskaligen Ritzexperimente (Abbildung 6.6) sowie der Ergebnisse aus den Indentierungsdehnratewechselversuchen (Abbildung 6.8) zeigen die post-mortem Analysen der Mikrodrucksäulen ebenfalls einen Wechsel im Verformungs- bzw. Schädigungsverhalten durch den Einbau von 100 mol-% POSS-GC. Dieser äußert sich in einer Unterdrückung des katastrophalen Versagens der Mikrodrucksäule durch die Ausbreitung von crazeartigen Risszonen parallel zur

Säulenachse, wie der Vergleich von Abbildung 6.10 c) und Abbildung 6.12 c) bestätigt. Ergänzend zu den bereits geschilderten Erklärungsansätzen soll dieser wichtige Befund im Folgenden näher beleuchtet werden. Nach Kramer et al. [39] ist der *Crazing*-Mechanismus – Nanohohlraumbildung und Fibrillierung – unmittelbar mit topologischen Einschränkungen auf der molekularen Ebene verbunden. Sie fanden, dass unterhalb einer kritischen Verschlaufungsdichte *Crazing* als Hauptverformungsmechanismus auftritt, während bei hoher Verschlaufungsdichte die initialen Stadien des *Crazing* (siehe Unterabschnitt 2.4.1) zunehmend behindert werden und Scherfließprozesse die dominierende Rolle einnehmen. Ein ähnlicher Wechsel im Verformungsmechanismus zeichnete sich bereits bei frühen Untersuchungen an Polystyrol (PS) ab [40]. Dabei konnte durch chemisches Vernetzen das ursprünglich *craze*-anfällige PS (siehe auch Abbildung 2.7), bedingt durch dessen geringe Verschlaufungsdichte, in ein *craze*-resistentes Polymer umgewandelt werden. Im vorliegenden Fall ist es daher plausibel anzunehmen, dass infolge der strukturellen Umwandlung vom rein organischen Polymer hin zum Hybridmaterial, die kritische Spannung der *Craze*-Nukleation mit zunehmendem POSS-GC Gehalt ansteigt, da die Vernetzungsdichte aufgrund der hohen durchschnittlichen Molekülfunktionalität der Hybridcarbonate zunimmt. Eine *Craze*ausbildung wird somit verhindert und kritische Spannungsüberhöhungen an den *Crazes*, die zum frühzeitigen Materialversagen führen (Fibrillenbruch), treten nicht mehr auf.

6.6 Schlussfolgerungen

Entgegen des weit verbreiteten Bildes in der Literatur haben die Ritzexperimente gezeigt, dass ein zunehmender Modifizierungsgrad nicht mit der Erhöhung des Verformungswiderstandes gegenüber einer ritzartigen Beanspruchung verbunden ist, sondern das elastische Rückfederungsvermögen nach erfolgter Beanspruchung erhöht. Als mögliche Begründungen wird die intrinsische Flexibilität des POSS-Moleküls sowie dessen Bindungs-

charakteristik vorgeschlagen. Die grundlegende Verformungsmorphologie wird durch den Mechanismus des homogen plastischen Fließens geprägt.

Aus den durchgeführten Experimenten können weiterhin erste Hypothesen zum Verformungs- und Schadensmechanismus von PHU-Hybriden erarbeitet werden. Die Annahme, dass sekundäre β -Relaxationsprozesse die Kinetik der Schertransformation beeinflussen, kann durch den direkten Vergleich der Ergebnisse aus Indentierungsexperimenten und dynamisch-mechanischen Verlustspektren nicht bestätigt werden. Stattdessen wird eine Verknüpfung zwischen der molekularen POSS-Architektur und der Kinetik von Schertransformationen vorgeschlagen, da die intrinsische Porosität des POSS-Moleküls als bevorzugter Nukleationspunkt für Schertransformationen in Frage kommt.

Die molekulare Charakteristik der Hybridcarbonate übt, insbesondere bei hohen Gehalten, einen starken Einfluss auf die Morphologieausbildung aus. Diese Tatsache hat eine erhebliche Änderung der mikromechanischen Verformungs- und Schädigungsprozesse zur Folge, wie unter anderem eindrucksvoll anhand der Verformungsmorphologie der Mikrodrucksäulen aufgezeigt. In diesem Zusammenhang lassen erste Indizien vermuten, dass die ablaufenden mikromechanischen Mechanismen stark von der mikrophasenseparierten Morphologie bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mikrodruckversuche und post-mortem Analysen eröffnen weiterhin neue Einblicke in das Schädigungsverhalten von glasartigen PHU-Materialien und erlauben erstmals die Nanohohlraumbildung als elementaren Prozess der Schädigungskeimbildung im Falle von glasartigen PHUs zu identifizieren.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der mikroskaligen Charakterisierung, dass das grundlegende Materialverhalten der vorliegenden PHU-Hybride starke Gemeinsamkeiten zu strukturverwandten, konventionellen Polymeren bzw. Hybridpolymeren aufweist, wodurch das Anwendungspotential von isocyanatfreien Polyurethanmaterialien weiter unterstrichen wird.

KAPITEL 7

Thermomechanische Experimente auf der Mikroskala

7.1 Einleitung

Einer der aktuellen Trends in der makromolekularen Chemie ist der Entwurf von nano-heterogenen Hybridmaterialien, die insbesondere durch ihre strukturellen und physikalischen Eigenschaften neue Wege zu bisher unbekanntem Anwendungsfeldern eröffnen sollen. Neben einem großen synthetischen Aufwand muss zur Erreichung dieser Ziele eine umfassende Charakterisierung der resultierenden Produkte gewährleistet werden.

Grundsätzlich kann jedoch bei diesen Materialien keine einfache Beziehung zwischen ihrem molekularen Aufbau und den resultierenden Materialeigenschaften erwartet werden. Zusätzliche Effekte, welche das Eigenschaftsprofil entscheidend mitprägen, müssen berücksichtigt werden. Die Morphologie stellt dabei oft einen der entscheidenden Parameter dar. Als typischer Vertreter solcher nano-heterogenen Materialien können anorganisch-organische Hybridpolymere auf Basis polyedrischer Oligosilsesquioxane (POSS) angesehen werden. Die Tendenz zur Ausbildung komplexer (supra)molekularer Strukturen wurde bereits in frühen Studien durch Klein-

winkelstreuungsexperimente und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen nachgewiesen [132]. Demzufolge findet eine Selbstorganisation der POSS-Moleküle innerhalb des Polymernetzwerks auf mehreren Ebenen statt, wodurch letztendlich eine hierarchische Struktur bestehend aus nanoskaligen Domänen und POSS-reichen Clustern entsteht. Weiterhin führt die Zugabe dieser Nanofüllstoffe, bedingt durch das große Verhältnis zwischen der spezifischen Oberfläche der Nanoteilchen und dem System-Volumen, zu einem erhöhten Anteil an modifizierter Grenzfläche am Gesamtvolumen [139]. Das drastisch erhöhte Oberflächen-Volumen-Verhältnis hat zur Folge, dass neben dem strukturellen Aufbau die Polymerdynamik sowie daran gekoppelte Materialeigenschaften signifikant beeinflusst werden können.

Die Erforschung der viskoelastischen Materialeigenschaften von Hybridpolymeren auf der lokalen Strukturebene und über weite Temperatur- und Zeitspannen ist daher von besonderer technologischer Relevanz. Allerdings stellt dies eine besondere Herausforderung für Experimentatoren dar und erfordert moderne analytische Techniken, welche die traditionellen Instrumente ergänzen und komplettieren. Relativ neu für die Charakterisierung der lokalen Materialeigenschaften von Polymeren ist die Nanoindentation. Trotz ihrer inhärenten Bedeutung im Bereich der Materialcharakterisierung beschränken sich bisherige Arbeiten ausschließlich auf konventionelle Homopolymere, wie u. a. in [67, 74, 75]. Die Anwendung dieser Methodik, um beispielsweise das lokale viskoelastische Eigenschaftsspektrum von Hybridpolymeren nahe oder über den Glasübergang hinaus zu studieren, ist dagegen weit weniger erforscht.

Als Beitrag zu den aktuellen Entwicklungen im Bereich der Nanoindentation stehen im nachfolgenden Kapitel ausgewählte Ergebnisse zur Charakterisierung des thermomechanischen Materialverhaltens von POSS-basierten PHU-Hybriden (siehe Abschnitt 6.2) im Mittelpunkt. Dabei konzentrieren sich die Analysen auf die Korrelation zwischen den grundlegenden Strukturmotiven und den daraus resultierenden viskoelastischen Kennwertfunktionen der Hybride über den experimentell zugänglichen Bereich hinaus.

Hierfür wurde eine modifizierte Nanoindentationsmethode (siehe Unterabschnitt 4.1.3) sowie das Äquivalenzprinzip zwischen Zeit und Temperatur (siehe Unterabschnitt 2.3.1) genutzt, um durch die geschickte Wahl der Messparameter die Kennwertfunktionen zu erhalten. Zudem wurde anhand der Versuchsergebnisse und deren Vergleich mit Erkenntnissen aus makroskopischen Experimenten das Potential der eingesetzten Methodik bewertet.

7.2 Thermomechanik von PHU-Hybriden

Zur vollständigen Beschreibung des thermomechanischen Eigenschaftsprofils von Polymeren ist es notwendig eine umfassende experimentelle Datenbasis zur Verfügung zu haben, wozu die Materialien in möglichst großen Zeit-, Temperatur- und Verformungsbereichen untersucht werden müssen. Zur Untersuchung der hier vorliegenden PHU-Hybridbeschichtungen wurde dafür eine frequenzabhängige Indentationsmethode speziell für die Untersuchung der viskoelastischen Materialeigenschaften im Bereich kleiner Verformungen mit Hilfe des Hochtemperatursetups (siehe Unterabschnitt 4.1.3) ausgelegt. Dabei wurden die Proben durch zyklische Wechselverformungen (sinusförmig) mit konstanter Amplitude belastet und das stationäre Antwortverhalten in Abhängigkeit von der Frequenz und Temperatur analysiert. Alle Messreihen wurden unter isothermen Bedingungen durchgeführt.

7.2.1 Zeit-Temperatur-Superposition

Basierend auf den ermittelten Daten zeigt Abbildung 7.1 das temperaturabhängige Verhalten von Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ des Referenzsystems TMPGC+IPDA innerhalb des experimentell zugänglichen Messbereiches. Aufgrund des begrenzt verfügbaren Probenmaterials wurde für jedes Temperaturniveau die gleiche Probe verwendet. Die Frequenz wurde analog zu Kapitel 5 auf einer logarithmischen Skala in äquidistanten Schritten von 1 Hz bis auf 45 Hz hochgefahren. Abbildung 7.1 a) zeigt, dass sich die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von E' in

verschiedenen Temperaturbereichen sehr unterschiedlich verhält. Anhand der doppelt-logarithmischen Auftragung ist deutlich zu erkennen, dass sich die Funktionswerte von E' mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten verschieben. Innerhalb des Temperaturbereiches von 25 °C bis 65 °C liegt E' in der Größenordnung von 10^4 MPa. Danach folgt ein stark ausgeprägtes Dispersionsgebiet, welches den Glasübergangsbereich des Polymers markiert. Deutlich ist der drastische Abfall von E' um zwei Größenordnungen im Temperaturbereich zwischen 70 °C und 90 °C zu erkennen. Ab 90 °C kommt es zu einem Abschwellen des Glasübergangs, wobei sich die Funktionswerte in der Größenordnung von wenigen Megapascal einpendeln. Die Messdaten verdeutlichen zudem, dass mit steigender Temperatur eine Änderung im dynamischen Materialverhalten einhergeht. Während bei Temperaturen bis 65 °C keine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit beobachtet werden kann, nimmt der Speichermodul innerhalb des Glasübergangsbereichs mit steigender Frequenz zu. Je nach eingebrachter thermischer Energie ergeben sich zusätzliche Freiheitsgrade und Möglichkeiten der Anordnung (sog. Konformationsänderungen, siehe Abbildung 2.1) der vernetzten Polymerkette. Neben der Erweichung des Polymers ist dies mit einer signifikanten Änderung der Polymerdynamik verbunden.

Ergänzend dazu wird in Abbildung 7.1 b) die Entwicklung des Verlustfaktors $\tan \delta$ innerhalb des experimentell zugänglichen Messfensters zusammengefasst. Um die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit besser zu verdeutlichen wurde für diese Abbildung eine lineare Auftragung von $\tan \delta$ gegen den Logarithmus der Messfrequenz gewählt. Es wird ersichtlich, dass im unteren Temperaturbereich bis 40 °C die Funktionswerte von $\tan \delta$ nur wenig von der Frequenz und ganz schwach von der Temperatur abhängen. Das Polymer lässt sich also in diesem Temperaturbereich näherungsweise als linear-elastisches Material mit schwach temperaturabhängigem Verlustfaktor beschreiben. Mit zunehmender Temperatur auf 60 °C setzt eine mäßige Verschiebung der Kennwertisothermen zu höheren $\tan \delta$ -Werten hin ein.

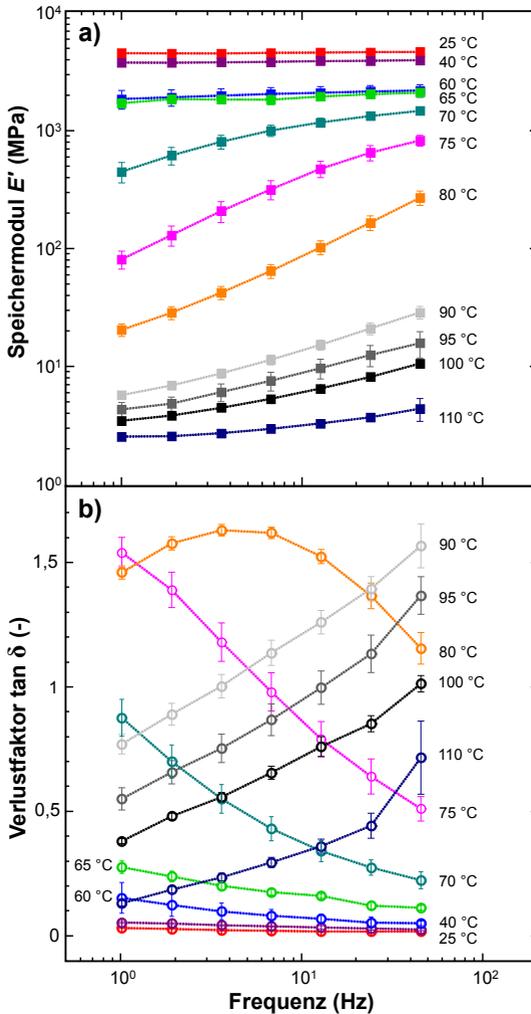


Abbildung 7.1: Frequenzabhängiger Verlauf des **a)** Speichermoduls E' (doppelt-logarithmische Darstellung) und **b)** Verlustfaktors $\tan \delta$ (halb-logarithmische Darstellung) bei verschiedenen Messfrequenzen (1 Hz–45 Hz) innerhalb des Temperaturbereichs von 25 °C–110 °C. Es sind gemittelte Werte aus mindestens neun individuellen Tests gezeigt. Die zugehörige Standardabweichung wird durch die Fehlerbalken repräsentiert, welche teilweise im Bereich der Symbolgröße liegen und schwer ersichtlich sind.

Wie Abbildung 7.1 b) zeigt, bewirkt die Temperaturerhöhung um 20 K ein Anwachsen der Funktionswerte auf das 2- bis 3-fache. Zudem kann eine schwach ausgeprägte Frequenzabhängigkeit, insbesondere im Bereich niedriger Frequenzen (< 10 Hz) beobachtet werden. Die Energiedissipation des Polymers – repräsentiert durch den $\tan \delta$ – bewegt sich auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Ab der Temperaturstufe von 70°C beginnen immer mehr Molekularprozesse, als Folge der zugeführten thermischen Energie, einen wesentlichen Beitrag zur Energiedissipation bzw. Dämpfung des Polymers zu leisten. Entsprechend weisen die Funktionswerte eine stark ausgeprägte Frequenzabhängigkeit auf, verbunden mit einem sprunghaften Anstieg bis zu einer Temperatur von 80°C . Wenn die Molekülbewegungen durch Erweichen bzw. Auftauen innerer Freiheitsgrade den dynamischen Belastungen gerade folgen können, wird pro Verformungszyklus das mögliche Maximum an innerer Reibung umgesetzt. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass bei einer Frequenz von 3,6 Hz die experimentelle Zeitskala der zyklischen Verformung mit der molekularen Relaxationszeit des Netzwerks übereinstimmt. An diesem Punkt ist die Energiedissipation maximal, was sich im $\tan \delta$ -Maximum bei einem Funktionswert von 1,63 widerspiegelt und folglich den Glasübergang markiert. Im Zuge weiterer Temperaturerhöhung gewinnt das Polymernetzwerk zunehmend an molekularer Beweglichkeit. Wie Abbildung 7.1 verdeutlicht findet ein deutlicher Abfall der Funktionswerte von E' und $\tan \delta$ statt. Charakteristisch für Temperaturen ab 90°C sind E' -Werte von weniger als 10 MPa. Zudem nimmt die Energiedissipation des Netzwerks sprunghaft ab.

Üblicherweise erstreckt sich der Glasübergang bei amorphen Polymeren, je nach molekularem Aufbau, zwischen sechs bis acht Zeitdekaden [183]. Das experimentell zugängliche Messfenster der frequenzabhängigen Nanoindentationsexperimente ist allerdings begrenzt auf einen Frequenzbereich von 1 Hz–45 Hz. Es ist daher nicht möglich, die gesamte Breite des Glasübergangs anhand einer einzigen Messreihe auf der logarithmischen Frequenzachse abzubilden.

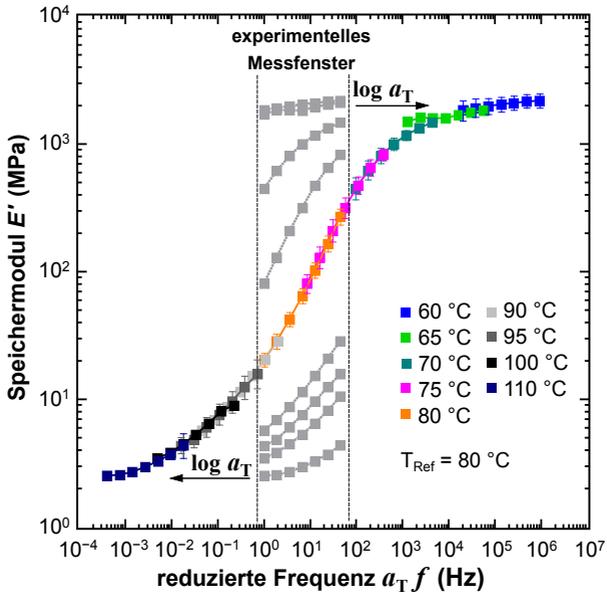


Abbildung 7.2: Konstruktion einer Masterkurve am Beispiel des Speichermoduls E' des Materialsystems TMPGC+IPDA. Die bei unterschiedlichen Temperaturstufen gemessenen Kennwertisothermen werden durch Horizontal- und Vertikalverschiebung zur Deckung gebracht. Man erhält die temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren a_T und b_T . Als Referenz wurde die Kennwertisotherme bei $T_{\text{Ref}} = 80$ °C definiert, da diese unmittelbar im Glasübergang liegt und somit innerhalb des Gültigkeitsbereiches der WLF-Gleichung [14]. Es sind gemittelte Werte mit zugehöriger Standardabweichung dargestellt.

Stattdessen ist man auf die Konstruktion von Masterkurven unter Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (*engl. Time-Temperature-Superposition principle*, TTS) angewiesen (siehe Unterabschnitt 2.3.1). Exemplarisch soll dies anhand von Abbildung 7.2 näher erläutert werden. In der Abbildung ist die Breite des experimentellen Messfensters als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die bei verschiedenen Temperaturstufen (60 °C–110 °C) gemessenen Kennwertisothermen des Materialsystems TMPGC+IPDA wurden durch Horizontal- bzw. Vertikalverschiebung,

bezogen auf eine Referenzisotherme zu einem geschlossenen Datensatz zusammengeführt. Aus der Verschiebung erhält man die temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren a_T und b_T . Basierend auf den Ergebnissen aus Abbildung 7.1 wurde als Referenz die Kennwertisotherme bei $T_{\text{Ref}} = 80^\circ\text{C}$ definiert. Diese liegt unmittelbar im Glasübergangsbereich und folglich innerhalb des Gültigkeitsbereiches der WLF-Gleichung [14] (siehe Unterabschnitt 2.3.1).

Die auf diese Weise erhaltene Masterkurve beschreibt den Verlauf des Speichermoduls E' als Funktion der reduzierten Frequenz[§] über zehn Dekaden. Die Breite des Glasübergangs erstreckt sich über sechs Frequenzdekaden und ist mit einem Abfall von E' über drei Größenordnungen verbunden. Des Weiteren bestätigt die erfolgreiche Anwendung des TTS die thermorheologische Einfachheit des Polymers. Die zugehörigen horizontalen und vertikalen Verschiebungsfaktoren sind in Abbildung 7.3 für ausgewählte Temperaturen gezeigt. Aufgrund der zuvor genannten Gründe wurde sich ausschließlich auf Temperaturen innerhalb des Glasübergangsbereiches konzentriert (vgl. Abbildung 7.1). Die eingezeichneten Linien repräsentieren die gefitteten Kurven gemäß des Williams-Landel-Ferry (WLF)-Ansatzes (Gleichung 2.6) auf Basis der experimentell ermittelten Verschiebungsfaktoren (rote Linie) bzw. universellen WLF-Konstanten $C_1^g = 17,44$ und $C_2^g = 51,6\text{ K}$ [14] (siehe Unterabschnitt 2.3.1). Man erkennt, dass die Beschreibung des temperaturabhängigen Verhaltens der horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T sehr gut durch die WLF-Gleichung erfüllt wird, wenn auch der direkte Vergleich der gefitteten Kurven eine leichte Abweichung vom universellen WLF-Verhalten aufzeigt. Die vertikalen Shift-Faktoren b_T weisen ein nahezu ideales Verhalten auf, deren Werte sich innerhalb des relevanten Temperaturbereichs zwischen 0,9 und 1,07 bewegen.

§) Durch die Anwendung des TTS werden die Masterkurven als Materialfunktion einer reduzierten Frequenz a_T formuliert. Eine solche reduzierte Frequenz bzw. Zeit spiegelt physikalisch betrachtet die Verschiebung des Relaxationszeitspektrums wider

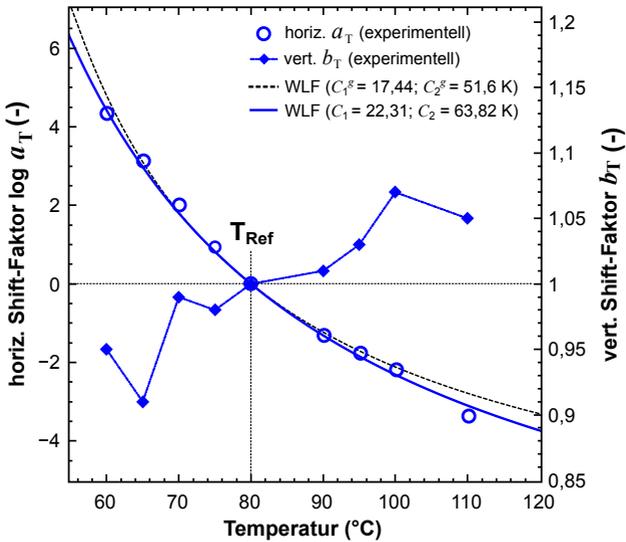


Abbildung 7.3: WLF-Auftragung der ermittelten horizontalen und vertikalen Verschiebungsfaktoren a_T und b_T des Materialsystems TMPGC+IPDA (Referenztemperatur: $T_{\text{Ref}} = 80^\circ\text{C}$). Die aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung resultierenden a_T -Werte werden in der unmittelbaren Umgebung des Glasübergangs mit Hilfe der Konstanten C_1 und C_2 hinreichend genau durch den WLF-Ansatz nach Gleichung 2.6 beschrieben (durchgezogene Linie). Eine leichte Abweichung vom universellen WLF-Verhalten bei Temperaturen von 110°C ist festzustellen (gestrichelte Linie, berechnet mit $C_1^g = 17,44$ und $C_2^g = 51,6\text{ K}$ [14]).

Durch die Superposition der Isothermen erhält man die in Abbildung 7.4 gezeigten Verläufe der viskoelastischen Materialfunktionen E' , E'' und $\tan \delta$ des Referenzsystems TMPGC+IPDA bei $T_{\text{Ref}} = 80^\circ\text{C}$. Diese repräsentieren das annähernd vollständige viskoelastische Eigenschaftsprofil des Polymers über ein Zeitfenster von zehn Dekaden. Entsprechend der vertikalen Linien können die charakteristischen Zustandsbereiche für vernetzte Homopolymere erklärt werden. Im Bereich hoher Frequenzen ($> 10^3\text{ Hz}$) befindet sich das Polymer im glasartigen Zustand gekennzeichnet

durch einen Speichermodul E' in der Größenordnung von einigen GPa. Kooperative Segmentbewegungen sind in diesem Bereich weitestgehend eingefroren, wobei vereinzelte Relaxationen in Form sekundärer Prozesse ablaufen können (siehe Unterabschnitt 2.3.3).

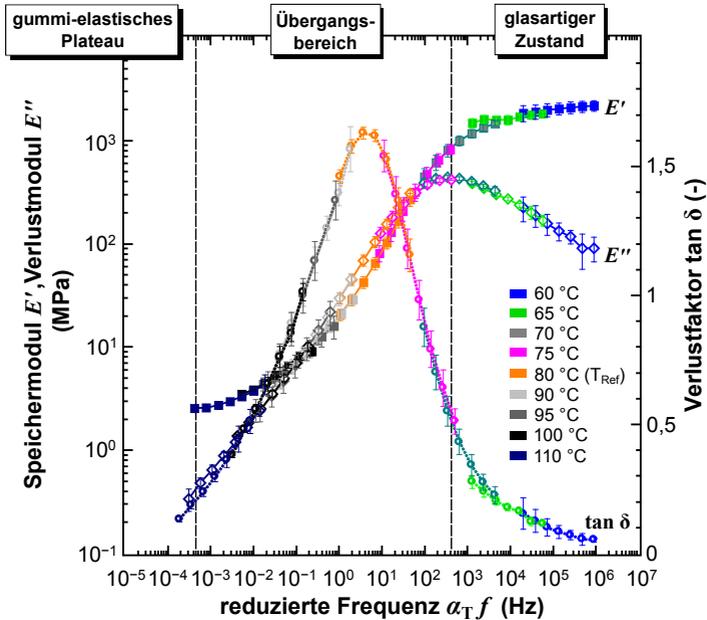


Abbildung 7.4: Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips ($T_{Ref} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) an TMPGC+IPDA auf Basis von frequenzabhängigen Nanoindentationsexperimenten innerhalb des Temperaturbereichs $60 \text{ }^\circ\text{C}$ – $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die Masterkurven werden die temperaturabhängigen Zeiteffekte der viskoelastischen Kennwertfunktionen E' , E'' und $\tan \delta$ über nahezu alle Zustandsbereiche (Glaszustand \rightarrow Übergangsbereich \rightarrow gummielastisches Plateau) quantitativ zugänglich. Es sind gemittelte Werte gezeigt. Die Fehlerbalken repräsentieren die zugehörige Standardabweichung.

Im Glasübergangsbereich ($10^{-3} \text{ Hz} < a_T f < 10^3 \text{ Hz}$) beobachtet man bedingt durch das „Auftauen“ der Segmentbewegungen eine deutliche Abnahme von E' , während der Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ ein Maximum anstrebt. Interessanterweise dominieren im Übergangsbereich die viskosen Anteile der eingebrachten Verformungsenergie ($E'' > E'$) das Materialverhalten. Während sowohl E' als auch E'' zu niedrigeren Frequenzen hin stetig abnehmen stellt sich bei Frequenzen ab 10^{-4} Hz das gummielastische Plateau ein. Die chemisch vernetzte Struktur des Polymers führt dazu, dass ein Ableiten der Hauptmolekülketten ohne Zerstörung des Netzwerks nicht möglich ist.

7.2.2 Einfluss der Hybridbausteine

Nachdem die Gültigkeit des TTS-Prinzips anhand des Referenzsystems TMPGC+IPDA verifiziert wurde, kann nun der Einfluss der POSS-GC Modifizierung auf die viskoelastischen Kennwertfunktionen sowie die horizontalen Shift-Faktoren a_T untersucht werden. Die vertikalen Shift-Faktoren b_T der hier untersuchten PHU-Hybride liegen um den Wert 1 und werden im Folgenden nicht näher betrachtet bzw. in den entsprechenden Abbildungen dargestellt, obwohl die Isothermen prinzipiell durch zweidimensionale Verschiebung superponiert wurden. In Abbildung 7.5 werden die Masterkurven der PHU-Hybride mit variierenden Gehalten an POSS-GC bei der $T_{\text{Ref}} = 80^\circ \text{C}$ miteinander verglichen.

Betrachtet man zunächst die Kurvenverläufe von E' der Referenz und des Hybridsystems mit mittlerem Modifizierungsgrad (40 mol-% POSS-GC) lässt sich erkennen, dass die grundlegende Form der Masterkurven durch die Modifizierung nicht oder nur marginal verändert wird. Im Bereich hoher Frequenzen ($10^4 \text{ Hz} - 10^6 \text{ Hz}$) bewegen sich die Werte von E' weitestgehend auf einem vergleichbaren Niveau. Mit Beginn des Glasübergangs bei Frequenzen ab 10^3 Hz treten erste signifikante Abweichungen der abfallenden Kurven auf. Im Gegensatz zur Kurvenform findet man eine horizontale Verschiebung der gesamten 40 mol-% POSS-GC-Kurve hin zu niedrigeren

Frequenzen, gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g . Die Modifizierung mit POSS-GC beeinflusst neben der T_g auch die Relaxationsstärke. Diese wird einerseits durch die Höhe des stufenförmigen Abfalls von E' vom glasartigen Zustand in den gummielastischen Bereich, andererseits durch die Fläche des Relaxationspeaks von E'' bestimmt. Letzteres wird durch die leichte Verbreiterung der E'' -Kurve gemäß Abbildung 7.5 a) bestätigt. Im Gegensatz dazu lässt sich bei der Probe mit dem höchsten Modifizierungsgrad (100 mol-% POSS-GC) keine ausgeprägte Dispersionsstufe ausmachen. Vielmehr kann eine kontinuierliche Abnahme der Funktionswerte beobachtet werden, deren Steigung ab einer Frequenz von 10 Hz leicht zunimmt. Zudem liegt E' innerhalb des gesamten Frequenzbereichs deutlich oberhalb von E'' . Der Beginn des gummielastischen Plateaus im niederfrequenten Bereich lässt sich aufgrund der fehlenden Messdaten ab Temperaturen $> 95\text{ °C}$ nur erahnen. Anhand der Kurvenverläufe kann jedoch angenommen werden, dass die Funktionswerte von E' und E'' im Bereich des gummielastischen Plateaus auf einem deutlich höheren Niveau als die Referenz bzw. des Hybridsystems mit 40 mol-% POSS-GC liegen. Demnach weist die Probe mit 100 mol-% POSS-GC mit dem Beginn des Glasübergangs bis hin zu den kleinsten Frequenzen die größte Elastizität auf. Zudem lassen die flachen Kurvenverläufe der dynamischen Moduln vermuten, dass die Relaxationsstärke durch den hohen Anteil an POSS-GC stark abgeschwächt wird.

Ergänzend dazu sind in Abbildung 7.5 b) die Verläufe des $\tan \delta$ der hier untersuchten Materialsysteme gegenübergestellt. Dieser kann als ein Maß für die dissipierte Energie pro Verformungszyklus bezogen auf die elastisch gespeicherte Energie angesehen werden (siehe Abschnitt 2.2). Auf die hier betrachteten Materialsysteme bedeutet dies, dass der Einbau von POSS-GC neben einer Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen mit einer signifikanten Abnahme und gleichzeitigen Verbreiterung des $\tan \delta$ -Peaks einhergeht. Das Netzwerk verhält sich also zunehmend elastischer durch den Einbau der hybriden Füllstoffe.

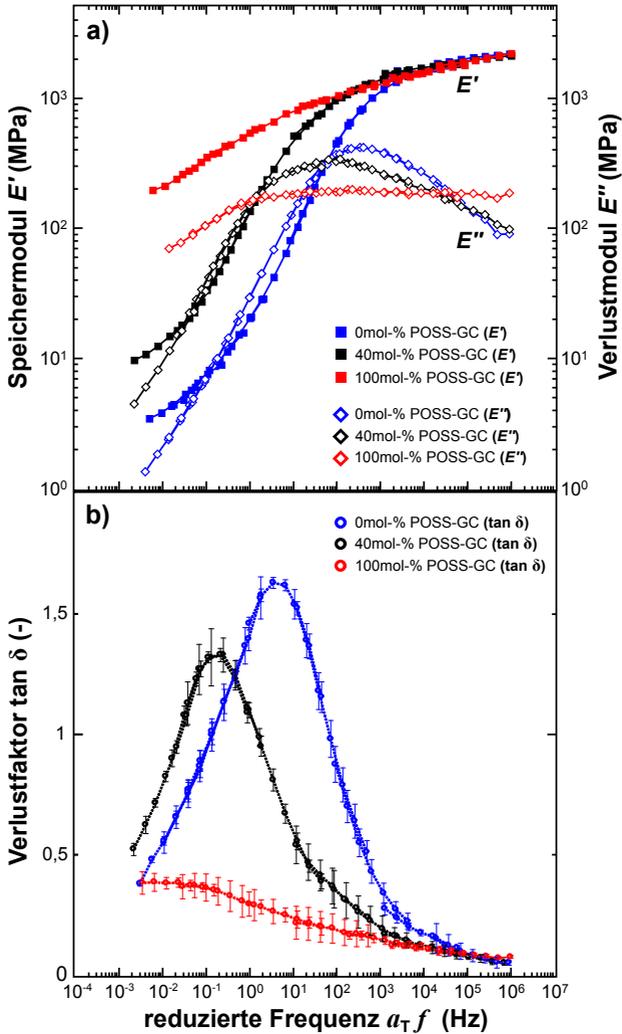


Abbildung 7.5: Masterkurven der PHU-Hybride mit unterschiedlichen Anteilen an POSS-GC. **a)** Verlauf des Speichermoduls E' (geschlossene Symbole) und Verlustmoduls E'' (offene Symbole) sowie in **b)** des Verlustfaktors $\tan \delta$ über zehn Frequenzdekaden. Referenztemperatur $T_{\text{Ref}} = 80^\circ\text{C}$. Es sind gemittelte Werte gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird in Abbildung 7.5 a) auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet.

Zudem deutet die Peak-Verbreiterung des 100 mol-% POSS-GC modifizierten Materials auf eine Beeinflussung der Relaxationsdynamik hin. Dieser Aspekt wird in der nachfolgenden Diskussion nochmals ausführlich beleuchtet. Um den Effekt der unterschiedlichen Modifizierungsgrade auf die horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.6 die experimentell ermittelten a_T -Werte der untersuchten Materialsysteme als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zur Bestimmung der WLF-Parameter C_1 und C_2 wurde Gleichung 2.6 herangezogen. Während sich die Referenz und das 40 mol-% POSS-GC modifizierte Hybridsystem nahezu identisch verhalten, weist das Materialsystem mit dem höchsten Modifizierungsgrad (100 mol-% POSS-GC) eine leicht größere Temperaturabhängigkeit der Shift-Faktoren auf, was sich in einem etwas steileren Verlauf der 100 mol-% POSS-GC-Kurve äußert. Der Anstieg der Temperaturabhängigkeit von a_T ist zudem mit einer deutlichen Zunahme der WLF-Parameter C_1 und C_2 verbunden. Weiterhin deuten der kontinuierliche Verlauf der a_T -Werte entsprechend der WLF-Gleichung (ebenso wie die nicht gezeigten vertikalen Shift-Faktoren b_T , die nur leicht vom Idealwert 1 abweichen) darauf hin, dass das TTS-Prinzip für alle untersuchten Materialsysteme innerhalb des Temperaturbereiches der Messungen seine Gültigkeit besitzt.

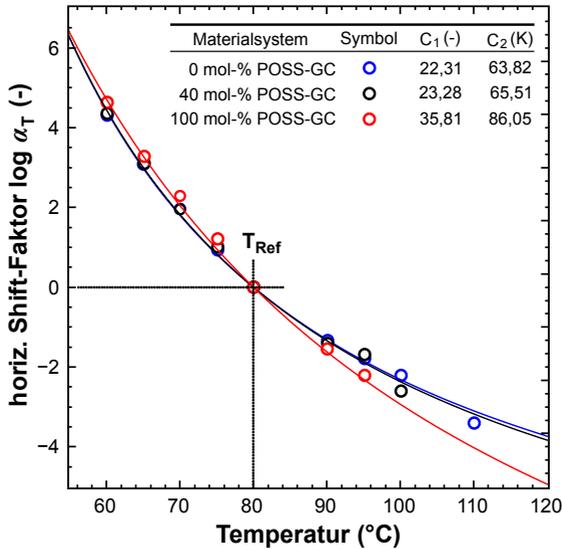


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit der experimentell ermittelten horizontalen Verschiebungsfaktoren der untersuchten PHU-(Hybrid)Materialsysteme bei $T_{Ref} = 80$ °C. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die zugehörigen WLF-Fits nach Gleichung 2.6 und dienen zur Bestimmung der korrekten WLF-Parameter C_1 und C_2 .

7.3 Diskussion

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse liefern detaillierte Einblicke in das Relaxationsverhalten von PHU-Hybriden. Nachfolgend soll zuerst das Anwendungspotential der Nanoindentation zum Studium von Relaxationsprozessen auf der lokalen Skala anhand eines skalenübergreifenden Vergleichs bewertet werden. Abschließend wird versucht, das beobachtete Relaxationsverhalten und damit verbundene Mechanismen auf der Grundlage des derzeitigen Verständnisses der Polymerdynamik von strukturverwandten Hybridpolymeren zu deuten.

7.3.1 Verhalten auf der Mikro- und Makroskala

Anhand einer skalenübergreifenden Betrachtungsweise soll im Folgenden eine erste Einschätzung über die Qualität der im vorangegangenen Abschnitt präsentierten Messdaten und Ergebnisse unternommen werden. Hierzu werden die auf Basis der Hochtemperaturindentation generierten Masterkurven gemäß Abbildung 7.5 herangezogen und nach Jones [184] in ein sogenanntes Nomogramm überführt[¶]. Ein Nomogramm stellt eine weiterentwickelte Darstellung komplexer Moduldaten für thermorheologisch einfache viskoelastische Materialien dar, wodurch die Auswirkungen von Zeit- und Temperatureffekten gleichzeitig berücksichtigt werden können. Die in Unterabschnitt 7.2.1 und Unterabschnitt 7.2.2 gezeigten Masterkurven sind temperaturunabhängig, da sie auf eine Referenztemperatur T_{Ref} normiert und gegen die reduzierte Frequenz $a_T f$ aufgetragen wurden. Nomogramme erweitern die Masterkurven-Darstellung und folglich den Nutzen des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips durch die zusätzliche Überlagerung von Temperaturisothermen. Dies eröffnet die Möglichkeit, technische Daten über das Verhalten viskoelastischer Materialien für beliebige Frequenzen und Temperaturen zu extrapolieren und auf spezifische Fragestellungen zu übertragen. Im folgenden werden Nomogramme eingesetzt um einen direkten Vergleich zu makroskaligen Messdaten aus dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) zu ziehen und die Verifizierung und Bewertung der hier eingesetzten Methodik zu ermöglichen. Die verwendeten Messdaten der makroskaligen DMA wurden von Dr. Hannes Blattmann (Freiburger Materialforschungszentrum) bereitgestellt und teilweise in [144] publiziert.

Abbildung 7.7 und Abbildung 7.8 zeigen die Nomogramme des unmodifizierten Referenzsystems TMPGC+IPDA sowie der Hybridmaterialsysteme mit 40 mol-% POSS-GC und 100 mol-% POSS-GC für Temperaturen zwischen 60 °C und 110 °C in doppelt logarithmischer Auftragung.

¶) Für weitere Informationen hinsichtlich der Konstruktion solcher Nomogramme wird auf [185, 186] verwiesen.

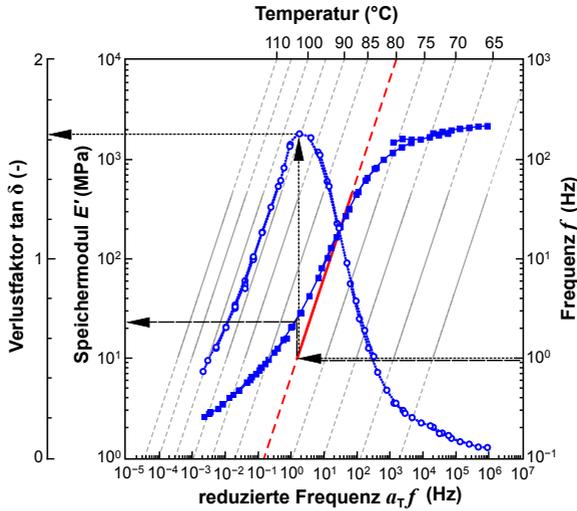


Abbildung 7.7: Nomogramm des Materialsystems TMPGC+IPDA. Die horizontalen Hilfslinien (gestrichelt) zeigen die Bestimmung des $\tan \delta$ -Wertes bei einer Messfrequenz 1 Hz. Es sind gemittelte Werte gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet.

Für die Referenztemperatur $T_{Ref} = 80^\circ\text{C}$ können die Funktionswerte für den Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ direkt auf der linken Ordinate abgelesen werden. Zur Ermittlung der Funktionswerte bei einer anderen Temperatur muss die rechte Ordinate verwendet werden. Um beispielsweise die Werte von E' und $\tan \delta$ abzulesen, die einer Messfrequenz von 1 Hz und einer Temperatur von 80°C entsprechen, startet man bei der 1-Hz-Markierung auf der rechten Ordinate und geht horizontal nach links bis zur diagonal laufenden 80°C -Isotherme (rote Linie). Von dort geht es vertikal weiter bis der Schnittpunkt mit der entsprechenden Masterkurve erreicht ist. Schließlich können die gesuchten Funktionswerte von E' und $\tan \delta$ auf der linken Ordinate abgelesen werden.

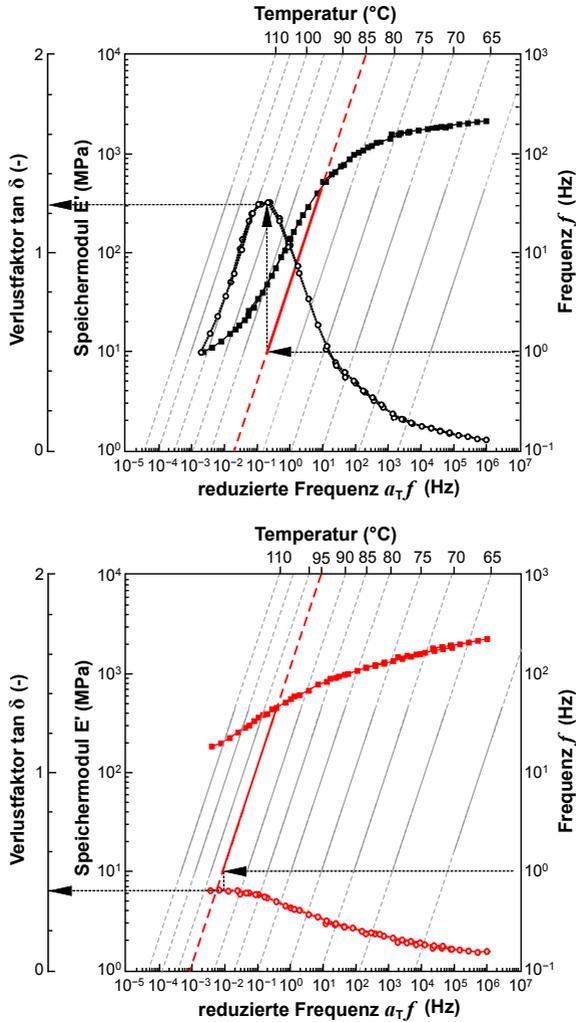


Abbildung 7.8: Nomogramme der PHU-Hybridssysteme TMPGC+40 mol-% POSS-GC+IPDA und 100 mol-% POSS-GC+IPDA. Die horizontalen Hilfslinien zeigen die Bestimmung der T_g bei einer Messfrequenz 1 Hz. Es sind gemittelte Werte gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet.

Für den nachfolgenden Vergleich werden ausschließlich die Maximalwerte des $\tan \delta$ abgelesen und als Kriterium für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen, T_g , herangezogen. Tabelle 7.1 zeigt die $\tan \delta$ -Kennwerte der mikroskaligen Charakterisierung bei einer Messfrequenz von 1 Hz. Deren Ermittlung erfolgte analog zu der beschriebenen Vorgehensweise nach Abbildung 7.7. Zusätzlich sind die Resultate der makroskaligen DMA-Messungen [144], ebenfalls gemessen bei 1 Hz, aufgeführt. Skalenübergreifend betrachtet wird anhand der Gegenüberstellung deutlich, dass die $\tan \delta$ -Maximalwerte quantitativ ähnliche Ergebnisse liefern. Beiden Messmethoden bestätigen die Abnahme des Verlustmaximums mit zunehmendem POSS-GC einhergehend mit einem Anstieg der Glasübergangstemperatur. Im Gegensatz zu den makroskaligen Materialwerten fallen jedoch die ermittelten Kennwerte der mikroskaligen Charakterisierung generell kleiner aus. Dieser Trend spiegelt sich sowohl im $\tan \delta$ als auch in den jeweiligen T_g -Werten wider, ausgenommen beim Materialsystem mit 40 mol-% POSS-GC. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der makroskaligen DMA weisen hier die ermittelten $\tan \delta$ -Maxima eine größere Diskrepanz auf, während die T_g -Werte mit 91 °C (DMA) und 85 °C (Nanoindenter) nahezu übereinstimmen. Der wahre Grund der Ergebnisunterschiede kann in dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Es wäre jedoch denkbar, dass diese von der Probenherstellung herrühren. Da alle Beschichtungen durch vereinfachte, manuelle Applikationsverfahren erhalten wurden (siehe Abschnitt 6.2) können herstellungsbedingte Einflüsse nicht ausgeschlossen werden. Ähnliche Befunde und Diskrepanzen wurden auch in der Literatur berichtet [67, 74, 75]. In einer frühen Studie von White et al. [74] wurde das Potential der dynamischen Nanoindentation im Vergleich zur traditionellen dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) an unterschiedlichen Polymeren bewertet. Grundsätzlich zeigte die mikroskalige Charakterisierung eine gute Übereinstimmung mit der makroskaligen DMA, wenn auch die Messqualität vom jeweiligen Polymer abhängig war. Beispielsweise zeigte die Nanoindentation im Falle von Epoxidharz einen um einen Faktor zwei unterschätzten Speichermodul E' , während für PMMA eine gute Überein-

stimmung zwischen den beiden Methoden gefunden wurde. Im Allgemeinen wurden die Diskrepanzen einer verzögerten Oberflächenfindung, einer unzureichenden Kenntnis der Kontaktfläche und den inhärenten Unterschieden im Spannungs- und Dehnungszustand der Probe zugeschrieben. Weitergehende Studien an konventionellem Epoxidharz [67] demonstrierten zudem, dass die dynamische Nanoindentation fähig ist die thermischen Übergänge in Polymeren aufzuklären. Die experimentell gewonnenen frequenz- und temperaturabhängigen Materialkennwerte der mikroskaligen Charakterisierung konnten erfolgreich zur Darstellung von Masterkurven genutzt werden. Daraus extrahierte $\tan \delta$ -Werte und Glasübergangstemperaturen waren direkt vergleichbar mit denen der konventionellen DMA und wiesen Abweichungen von $\sim 10\%$ auf.

Insbesondere im Hinblick auf die Ermittlung der Glasübergangstemperatur sei zu bedenken, dass diese keinen thermodynamischen Fixpunkt darstellt (siehe Unterabschnitt 2.3.2), sondern unter anderem stark von Heiz- und Abkühlraten (siehe Abbildung 2.4), der mechanischen Vorgeschichte sowie der Bestimmungsmethode abhängig ist. Letzteres steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem hier getätigten Vergleich. Im Gegensatz zur makroskaligen DMA, bei der im vorliegenden Fall die Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Kennwerte kontinuierlich bei konstanter Messfrequenz erfasst wurde, erfolgten die temperaturabhängigen Nanoindentationsexperimente bei variabler Messfrequenz (siehe Unterabschnitt 4.1.1) unter isothermen Bedingungen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass die manuelle Zeit-Temperatur-Verschiebung der Kennwertisothermen eher von subjektiver Güte ist und stark von der Übung und Erfahrung des jeweiligen Bearbeiters abhängt. Jeder Fehler der Verschiebungs-Prozedur pflanzt sich, ausgehend von T_{Ref} , über die Kennwertisothermen hinweg fort. Insbesondere die Form der Isothermen ermöglicht nicht immer eine optimale Überlappung der Enden, wodurch es zu Klaffungen kommen kann. Grundsätzlich weisen die Kennwerte der mikroskaligen Charakterisierung gemäß Tabelle 7.1 zwar eine gewisse Abweichung gegenüber den makroskaligen Kennwerten auf,

sind jedoch im Allgemeinen vergleichbar, insbesondere wenn die Unterschiede in der experimentellen Versuchsführung sowie die potentiellen Fehlerquellen der Verschiebungs-Operation bzw. des Auswerteprozesses berücksichtigt werden.

Tabelle 7.1: Gegenüberstellung der $\tan \delta$ -Werte auf Basis von dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) und frequenzabhängigen Hochtemperaturindentationsexperimenten (Nanoindenter). Die Ermittlung der mikroskaligen Kennwerte erfolgte mit Hilfe von Nomogrammen.

Materialsystem	$T_g^{\text{DMA}^{\text{a)}}$ (°C)	$\tan \delta^{\text{DMA}^{\text{a)}}$ (-)	$T_g^{\text{Nanoindenter}}$ (°C)	$\tan \delta^{\text{Nanoindenter}}$ (-)
0 mol-% POSS-GC	95	1,85	80	1,65
40 mol-% POSS-GC	91	0,80	85	1,20
100 mol-% POSS-GC (polydispers)	105	0,55	95	0,45

^{a)} Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Auslenkung von 0,1 %. Die Glasübergangstemperaturen, T_g , wurden durch das Maximum des $\tan \delta$ erhalten [144].

7.3.2 Relaxationsdynamik am Glasübergang

Das weitgehend experimentell getriebene wissenschaftliche Interesse am Glasübergang (α -Relaxation) von Polymerkompositen und Hybridpolymeren ist mit einer Sammlung von experimentellen Methoden und Messtechniken ausgestattet, mit der molekulare Bewegungen auf deutlich unterschiedlichen Längenskalen untersucht werden können. In diesem Kontext liefern die durchgeführten Hochtemperaturindentationsexperimente detaillierte Informationen über den Einfluss von neuartigen POSS-Hybridcarbonaten (POSS-GC) auf das Glasübergangsverhalten von PHU-Hybriden. Dies wird eindrucksvoll durch die charakteristischen Verläufe der generierten Masterkurven in Abbildung 7.5 aufgezeigt. Aus der zusammenfassenden Darstellung wird deutlich, dass der Einbau von moderaten Gehalten an Hybridcarbonat (40 mol-% POSS-GC) zu einer geringen Verschiebung des

Glasübergangs hin zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zur unmodifizierten Referenz führt, während bei hohen Füllstoffgehalten von 100 mol-% POSS-GC sowohl eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen als auch eine Intensitätsabnahme und Verbreiterung der α -Relaxation beobachtet wird.

Detaillierte Informationen über die Wechselwirkungen von POSS-GC mit der organischen PHU-Matrix können durch weiterführende Analysen des experimentellen Glasübergangsverhaltens gewonnen werden. Für die folgende Interpretation wird hierfür die nach R.H und K.S Cole [187] vorgeschlagene Darstellung der ermittelten Funktionswerte von Real- und Imaginärteil des komplexen Elastizitätsmoduls E^* genutzt. Das so erhaltene Cole-Cole Diagramm, gezeigt in Abbildung 7.9, zeigt die Entwicklung des Verlustmoduls E'' über dem Speichermodul E' für die hier betrachteten PHU-Hybridssysteme. Im idealen Fall resultiert die beschreibende Auftragung der Funktionswerte in einen Halbkreis. Jegliche Beeinflussung des Relaxationsprozesses, zum Beispiel durch topologische Einschränkungen, führt zu einer Abweichung von der halbkreisförmigen Gestalt. Wie anhand von Abbildung 7.9 ersichtlich geht der halbkreisförmige Charakter nahezu vollständig verloren, wenn der Gehalt an POSS-GC zu hohen Werten strebt. Eine beliebte Methode das Relaxationsverhalten von Polymeren bzw. dielektrischen Materialien in der Frequenzdomäne detaillierter zu analysieren erfolgt über die Anwendung von sogenannten Modellfunktionen. Dabei stellt die von Debye [188] aufgestellte Beziehung das einfachste und zugleich physikalisch fundierteste Modellbild dar. Dieses legt Relaxationsprozesse mit genau einer charakteristischen Relaxationszeit zugrunde. Da zumeist aber in Polymeren von einer Verteilung bzw. Kopplung von Relaxationszeiten (vgl. Unterabschnitt 2.3.2) ausgegangen wird, haben sich empirische Erweiterungen des Debye'schen Ansatzes heutzutage etabliert. Eine bedeutende Erweiterung in diesem Zusammenhang ist die von Havriliak

und Negami [189, 190] eingeführte Gleichung:

$$E^*(\omega) = E_G + \frac{(E_R - E_G)}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^m]^n}. \quad (7.1)$$

E_G ist dabei der Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls E^* bei unendlich hohen Frequenzen (glasartige Dynamik), während E_R dem Imaginärteil von E^* bei einer Frequenz $\omega \rightarrow 0$ entspricht (gummielastisches Plateau). τ_{HN} repräsentiert die sogenannte Havriliak-Negami-Relaxationszeit. Die empirischen Formparameter m und n erlauben es, die symmetrische als auch asymmetrische Verbreiterung des Relaxationsprozesses zu nähern. Es gilt $0 \leq m \leq 1$ und $0 \leq n \leq 1$.

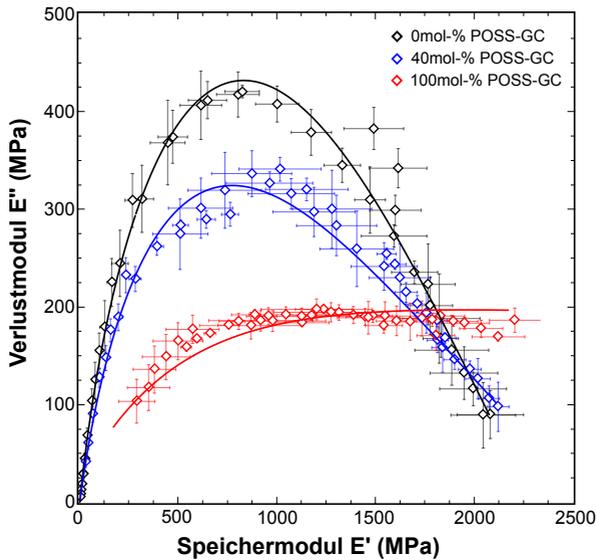


Abbildung 7.9: Cole-Cole Diagramm der untersuchten PHU-Hybridssysteme mit variierenden Gehalten an POSS-Hybridcarbonat (POSS-GC); durchgezogene Linie: Havriliak-Negami Modell.

Dieser Ansatz wurde unter anderem verwendet, um das Relaxationsverhalten von Copolyester-basierten Polymernanokompositen auf der Basis von Schichtsilikaten detaillierter zu betrachten [191]. Unter Anwendung des HN-Modells konnte nachgewiesen werden, dass die durch den Schichtsilikateinbau hervorgerufene Strukturänderung vom reinen Polymer zum interkalierten Polymernanokomposit mit geordneter Multi-Schicht-Struktur keine signifikante Änderung im Relaxationsverhalten eintritt. Die Autoren [191] stützen dabei ihre Aussagen auf die nahezu identischen HN-Modellparameter vor und nach der Modifizierung. Die Studie zeigte zudem, dass das HN-Modell auf Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite angewendet werden kann und zur Vorhersage der dynamisch-mechanischen Eigenschaften über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich Gültigkeit besitzt. Weiterhin konnte die erfolgreiche Anwendbarkeit des HN-Modells zur Beschreibung des α -Relaxationsverhaltens in Polyetheretherketon (PEEK) an experimentellen Messdaten ausgehend von dynamisch-mechanischen Analysen aufgezeigt werden [192]. In Übereinstimmung mit [191, 192] kann anhand der Cole-Cole Darstellung die erfolgreiche Anwendung des HN-Modells auch für die hier betrachteten PHU-Hybridmaterialien bestätigt werden. Ergänzend dazu sind in Tabelle 7.2 die numerischen Werte der HN-Modellparameter zusammengefasst. Sowohl die Abnahme der sogenannten Formparameter n und m (siehe Gleichung 7.1) als auch die Cole-Cole Darstellung in Abbildung 7.9 belegen, dass mit zunehmendem Grad der Modifizierung die Wechselwirkungen zwischen der organischen PHU-Matrix und POSS-GC zunehmen. Wenn man sich die vergleichbare Größenordnung der POSS-Spezies und des PHU-Netzwerks vor Augen führt, ist es durchaus möglich, dass die starre POSS-Molekülstruktur teilweise die Pfade für Translations- oder Rotationsbewegungen blockiert und damit einen direkten Einfluss auf die molekulare Dynamik ausübt.

Tabelle 7.2: Modellparameter nach erfolgreicher Anwendung der HN-Beziehung. E_G ist dabei der Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls E^* bei unendlich hohen Frequenzen (glasartige Dynamik), während E_R dem Imaginärteil von E^* bei einer Frequenz $\omega \rightarrow 0$ entspricht (gummielastisches Plateau). τ_{HN} repräsentiert die sogenannte Havriliak-Negami-Relaxationszeit, m und n stellen empirische Formparameter dar.

Material	E_G (MPa)	E_R (MPa)	τ_{HN} (s)	n (-)	m (-)	R^2
0 mol-% POSS-GC	2295	2,78	0,0017	0,694	0,357	0,998
40 mol-% POSS-GC	2570	3,52	0,220	0,628	0,221	0,995
100 mol-% POSS-GC (polydispers)	-	78,3	3,103	0,263	0,019	0,910

Weitere Studien gehen zudem davon aus, dass die Wechselwirkung zwischen POSS-Molekülen und Polymerketten zu einer teilweisen Immobilisierung bzw. Verzögerung der Kettenbewegung führt und das Ergebnis eines Trägheitseffektes, hervorgerufen durch die Masse des POSS-Moleküls, sein könnte [125, 126]. Im Falle der vorliegenden Materialsysteme fällt die Beeinflussung der Relaxationsdynamik bei moderaten Gehalten von 40 mol.-% POSS-GC jedoch vergleichsweise gering aus, wie sowohl die Cole-Cole Darstellung und die HN-Modellparameter in Tabelle 7.2, als auch die leichte Verschiebung der viskoelastischen Kennwertfunktionen zu niedrigeren Frequenzen (siehe Abbildung 7.5) bestätigen. Im Gegensatz dazu kann beim Hybridsystem mit 100 mol.-% POSS-GC ein sehr starker Einfluss der Modifizierung erkannt werden. Zusätzlich zu den beschriebenen Wechselwirkungen zwischen POSS-Molekülen und Kettensegmenten wird angenommen, dass die beobachteten Abweichungen in Abbildung 7.9 eine direkte Konsequenz der in Abbildung 6.14 aufgezeigten Morphologieänderung darstellen. Dieses Phänomen spiegelt sich auch im Peak des Verlustfaktors in Abbildung 7.5 b) wider. Die Verbreiterung und Intensitätsabnahme ist demnach struktur- bzw. morphologiebedingt und impliziert eine breitere Verteilung der Relaxationszeiten als Folge der Strukturänderung vom homogenen zum mikrophasenseparierten Zustand. In diesem

Zusammenhang könnte die Kernspinresonanz-Spektroskopie an strukturverwandten POSS/Epoxy-Hybriden [128] erste wertvolle Informationen über die Moleküldynamik von PHU-Hybriden liefern. Obwohl der Einbau der nanoskaligen POSS-Füllstoffe nur geringe Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur der untersuchten POSS/Epoxy-Hybride zeigte, konnte eine ausgeprägte Heterogenität der segmentalen Dynamik mit Hilfe der spektroskopischen Untersuchungen identifiziert werden. Diese Heterogenität spiegelte sich durch eine breite Verteilung der molekularen Bewegungsmodi sowohl in den amorphen Bereichen der organischen Matrix als auch innerhalb von POSS-Aggregaten wider [128].

Mit der phasenseparierten Morphologie des Hybridsystems mit 100 mol.% POSS-GC (siehe Abbildung 6.14), kommt noch ein weiterer wesentlicher Effekt zum tragen. Es kann angenommen werden, dass die breite Größenverteilung der ausgebildeten Mikro- und Nanophasen neben einer heterogenen Polymerstruktur auch zu starken Schwankungen am Anteil an Phasengrenzfläche zwischen Matrixpolymer und anorganischer Phase führt. Es wird davon ausgegangen, dass die segmentale Dynamik in diesen Grenzflächenbereichen stark immobilisiert wird [139]. Unter anderem legen kalorimetrische und dielektrische Messungen an verschiedenen organisch-anorganischen Nanokompositen nahe, dass die Beschränkung der segmentalen Beweglichkeit sich nicht über das gesamte Material erstreckt, sondern nur eine Grenzflächenschicht mit einer Dicke von einigen Nanometern betrifft [193]. Dies trifft jedoch nur auf Nanokomposite mit einer weitestgehend homogenen Morphologie zu. Bei höherem Füllstoffgehalt konnte die Schichtdicke bedingt durch die starke Agglomeratbildung nicht korrekt bestimmt werden [193]. Die Einschränkungen in der segmentalen Dynamik verändern jedoch das Relaxationsverhalten grundlegend, wobei die Größe der Änderungen zusätzlich durch den Grad der Wechselwirkungen zwischen den Phasen gesteuert wird [194]. Die in Abbildung 6.14 gezeigte Morphologie des hochgefüllten Hybridsystems 100 mol.% POSS-GC lässt diesbezüglich zwei wesentliche Details erkennen, welche den

Ausgangspunkt für die nachfolgende Interpretation der Beobachtungen in Abbildung 7.9 bilden. Zum einen lässt das Fehlen von Versagensprozessen an der Grenzfläche zwischen Matrix und Mikrophase eine gute Phasenanbindung vermuten. Somit kann angenommen werden, dass die Stärke der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten und angrenzender Phasengrenzfläche einen nicht vernachlässigbaren Effekt ausüben. Zum anderen markiert das gelbe Rechteck in Abbildung 6.14 b) einen Bereich, in dem der Abstand zwischen zwei Mikrophasen sehr gering ist und eine Überlappung bzw. Wechselwirkung der Bereiche mit eingeschränkter molekularer Beweglichkeit denkbar wäre. Aufgrund der breiten Verteilung der Abstände zwischen den individuellen Phasen, wie die Übersichtsaufnahme in Abbildung 6.14 a) zeigt, unterliegen auch die molekularen Bewegungseinschränkungen höchstwahrscheinlich einer breiten Verteilung. Das auf Basis von Hochtemperaturindentationsexperimenten konstruierte Cole-Cole Diagramm (Abbildung 7.9) liefert durch den abweichenden Kurvenverlauf erste Hinweise auf eine stark inhomogene Relaxationszeitverteilung des Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC. Es zeichnet sich ab, dass die Beeinträchtigung der molekularen Beweglichkeit durch die beschriebenen Wechselwirkungen als Folge der heterogenen Polymerstruktur des PHU-Hybrids mit 100 mol-% POSS-GC, den Hauptmechanismus für die ermittelten Abhängigkeiten in Abbildung 7.5 darstellt.

7.4 Schlussfolgerungen

Das thermomechanische Verhalten von PHU-Hybridbeschichtungen kann mit Hilfe von frequenzabhängigen Hochtemperaturindentationsexperimenten detailliert beschrieben werden. Diese Methodik wurde erstmals im Rahmen der Arbeit an PHU-Beschichtungskonzepten mit unterschiedlichen Gehalten an neuartigen Hybridcarbonaten (POSS-GC) angewandt und deren Anwendungspotential erfolgreich aufgezeigt. Zusammen mit der Anwendung des in der Literatur beschriebenen Konzepts der Masterkurven-Darstellung können die gewonnenen Messdaten weit über den experimen-

tell erfassten Frequenz- und Temperaturbereich hinaus genutzt und neue Erkenntnisse über das lokale viskoelastische Eigenschaftsprofil von PHU-Hybriden erarbeitet werden. Der dabei beobachtete geringfügige Unterschied zu Ergebnissen aus makroskaligen Experimenten – aufgezeigt in einem skalenübergreifenden Vergleich – deckt sich mit Befunden aus der Literatur und ist höchstwahrscheinlich auf den teilweise subjektiven Prozess der Masterkurvenkonstruktion zurückzuführen.

Die weiterführende Analyse der mikroskaligen Materialkennwerte zeigt darüber hinaus, dass der Einbau von POSS-GC mit zunehmendem Gehalt das Glasübergangsverhalten und damit verbunden die Relaxationsdynamik der untersuchten Beschichtungssysteme beeinflusst. Dies belegen sowohl die abweichenden Kurvenverläufe im Cole-Cole Diagramm als auch die ermittelten Formparameter durch die Modellanalyse mit Hilfe des Relaxationsmodells nach Havriliak und Negami (HN). Als Hauptmechanismus wird der zunehmend heterogene Charakter der segmentalen Dynamik in Folge der POSS-GC-Modifizierung vorgeschlagen. Die Heterogenität wird hierbei sowohl der Wechselwirkung der nanoskaligen POSS-Spezies innerhalb des PHU-Netzwerks als auch dem steigenden Anteil an Polymer/Füllstoff-Grenzfläche zugeschrieben. Darüber hinaus kann die Gültigkeit der Modellierung des frequenzabhängigen Materialverhaltens durch das HN-Modell bestätigt werden.

KAPITEL 8

Zusammenfassung

Durch die sogenannte „grüne Polyurethanchemie“ wird der Zugang zu völlig neuartigen Polyurethanen und molekularen Verbundwerkstoffen eröffnet, deren Synthese möglich ist, ohne den Einsatz toxischer Isocyanat-Zwischenstufen erforderlich zu machen. Basierend auf einem bioinspirierten, modularen Baukastensystem wird aus wenigen molekularen Bausteinen eine große Vielfalt an isocyanatfreien Polyurethanen (*engl. non-isocyanate polyurethanes*, NIPU) zugänglich. In diesem Zusammenhang spielen die Wechselbeziehungen zwischen den grundlegenden Strukturmotiven, der Polymertopologie und den Materialeigenschaften für die Entwicklung und Etablierung von NIPU-Materialien eine entscheidende Rolle.

Die Untersuchung der Beziehungen zwischen molekularer bzw. supramolekularer Struktur und den daraus resultierenden (thermo)-mechanischen und viskoelastischen Materialeigenschaften von Polyhydroxyurethanen (PHU) – eine der technologisch bedeutendsten NIPU-Klassen – stellte einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Ein weiteres wesentliches Ziel umfasste die Aufklärung der ablaufenden Verformungsprozesse von neu entwickelten PHU-Hybridbeschichtungen auf der Mikroskala. Zur Erreichung der genannten Ziele kamen eine Vielfalt an mikromechanischen Charakteri-

sierungsmethoden gekoppelt mit hochauflösenden Mikroskopie-Techniken zum Einsatz. Neben fortschrittlichen Nanoindentationsmethoden wurden mikroskalige Ritzversuche mithilfe des Nanoindenters durchgeführt. Darüber hinaus konnte durch die Anwendung einer laserbeheizten Hochtemperaturreinheit erstmals das viskoelastische Eigenschaftsspektrum und Relaxationsverhalten von PHU-Hybriden auf der lokalen Skala untersucht werden. Ferner wurden die Untersuchungen zur Identifizierung des grundlegenden Verformungs- und Schädigungsverhaltens durch mikroskalige Druckversuche erweitert.

Die komplexen Materialeigenschaften wurden im Rahmen von umfangreichen Nanoindentationsexperimenten für eine breite Palette von duroplastischen PHU-Systemen ermittelt. Es wurde gezeigt, dass die Verschiebungsamplitude einen vernachlässigbaren Effekt auf das Messergebnis ausübt, wenn diese auf 1 % der maximalen Indentationstiefe begrenzt wird. Nur unter diesen Voraussetzungen konnte das viskoelastische Materialverhalten innerhalb der Linearitätsgrenzen erfasst werden. Die gewonnenen Erkenntnisse der mikroskaligen Charakterisierung bestätigen das Potential der Nanoindentation zur Klärung der grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf der Mikroskala. Es zeigte sich, dass die molekulare Struktur und Molekülfunktionalität der beteiligten Reaktionspartner sowie die daraus resultierende Netzwerktopologie die Materialeigenschaften maßgeblich bestimmt. Die gefundenen Zusammenhänge sind damit direkt komplementär zu klassischen Polyurethanen und untermauern das Anwendungspotential der isocyanatfreien Alternativen. Zudem bestätigten die Indentationsexperimente an neuartigen PHU-Modellsystemen auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylenimin, dass das Prinzip der Endgruppenfunktionalisierung eine vielversprechende Strategie zur Einstellung des Eigenschaftsprofils von PHU-Duroplasten darstellt.

Ein verbessertes Verständnis der tribologischen Eigenschaften auf Grundlage von experimentellen Untersuchungen der Ritzbeständigkeit sowie korrespondierendem Verformungsverhalten konnte für neu entwickelte

PHU-Hybridbeschichtungen erarbeitet werden. Die Ergebnisse der mikro-mechanischen Charakterisierung belegten, dass die gemachten Beobachtungen starke Gemeinsamkeiten mit strukturverwandten, konventionellen Polymersystemen aufweisen. Durch die Verwendung von neuartigen POSS-Hybridcarbonaten wird die Kratzbeständigkeit, repräsentiert durch das elastische Rückfederungsverhalten der untersuchten Beschichtungen, signifikant verbessert. Hierbei kommt vermutlich der flexiblen Bindungscharakteristik des POSS-Moleküls eine zentrale Bedeutung zu. Weiterhin war der Einfluss der POSS-Hybridcarbonate auf das grundlegende Verformungsverhalten der (makroskopisch) spröden Beschichtungen von besonderem Interesse. Als hauptsächlicher Verformungsmechanismus konnte homogen plastisches Fließen identifiziert werden, wobei die rasterkraftmikroskopische Analysen eine Änderung im grundlegenden Verformungsverhalten mit zunehmendem Gehalt der Hybridcarbonate bestätigten. Es wurden erste Indizien gefunden, dass die Änderung im Verformungsverhalten in direktem Zusammenhang mit der intrinsischen Porosität des POSS-Moleküls sowie der Ausbildung von Mikro- bzw. Nanophasen innerhalb der organischen PHU-Matrix steht, wodurch die Initiierung von lokalen Verformungsereignissen beeinflusst wird.

Ergänzend dazu lieferten die komplexe Verformungs- und Schädigungsmorphologie der Mikrodrucksäulen weiterführende Erkenntnisse über das mikroskopische Verformungsverhalten. Wiederrum konnte als hauptsächlicher Verformungsmechanismus homogen plastisches Fließen der Matrix erkannt werden. Aufgrund der inhomogenen Spannungsverteilung innerhalb der Säule kam es in den Randbereichen zur Ausbildung von radialen Aufspaltungen. Interessanterweise eröffneten weiterführende Analysen dieser „Risszonen“ eine qualitative Bewertung der an der Rissinitiierung und -ausbreitung beteiligten Prozesse. Neben der Nanohohlraumbildung als Konsequenz von Kavitationsprozessen konnte vereinzelt Fibrillenbildung und -bruch beobachtet werden. Es zeigte sich, dass diese *craze-ähnlichen* Schädigungsprozesse bei hohen Modifizierungsgraden unterdrückt werden.

In diesem Zusammenhang wurde vermutet, dass der Übergang vom organischen Polymer hin zum topologisch komplexen Hybridnetzwerk die initialen Mechanismen des *Crazing*-Prozesses unterdrückt.

Zur quantitativen Analyse des lokalen thermomechanischen Eigenschaftsprofils von PHU-Hybridbeschichtungen wurde auf das in der Literatur beschriebene Konzept der Masterkurven-Darstellung zurückgegriffen und erfolgreich auf die frequenzabhängigen Kennwertisothermen der Hochtemperaturindentationsexperimente angewandt. Dies ermöglichte einerseits die Erfassung des viskoelastischen Eigenschaftsspektrums über den nahezu gesamten thermodynamischen Zustandsbereich der untersuchten PHU-Hybride auf der Mikroskala. Andererseits eröffneten weiterführende Analysen neue Einblicke in das Relaxationsverhalten und dessen Beeinflussung durch den Einbau der POSS-Hybridcarbonate. Die Ergebnisse belegen das Anwendungspotential der Hochtemperaturindentation, wenn auch eine leichte Unterschätzung der charakteristischen Kennwerte des Verlustfaktors $\tan \delta$ im Vergleich zu konventionellen Charakterisierungsmethoden beobachtet wurde. Dies ist vermutlich auf herstellungsbedingte Einflüsse sowie den subjektiven Shift-Prozess zurückzuführen. Zur weiterführenden Analyse der Wirkung des Hybridcarbonats auf das Relaxationsverhalten wurden die ermittelten Kennwertisothermen zur Generierung eines Cole-Cole Diagramms genutzt und mithilfe des Relaxationsmodells nach Havriliak und Negami untersucht. Dabei konnte mit zunehmendem Gehalt an POSS-Hybridcarbonat eine Verschiebung des Glasübergangs zu niedrigeren Frequenzen als auch eine deutliche Änderung im Übergangsverhalten identifiziert werden. Dabei wurde im Rahmen der Untersuchungen auf eine zunehmende Immobilisierung der Relaxationsdynamik geschlossen, welche im Zuge der Modifizierung auf den zunehmenden Anteil an Polymer/Füllstoff-Grenzfläche zurückgeführt wurde. Die Ergebnisse dienen zudem zur Überprüfung der Vorhersagefähigkeit der komplexen Materialeigenschaften durch den Havriliak-Negami Ansatz, welche im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnte.

Literatur

1. GARBE, D., REISSE, S. und BRÜCK, T.: „Nachhaltige Bausteine für die Kunststoff-Herstellung“. *Chemie in unserer Zeit* (2014), Bd. 48(4): S. 284–295.
2. ANASTAS, P. T. und ZIMMERMAN, J. B., Hrsg.: *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer Science & Business Media, 2013.
3. YAMAZAKI, N., IGUCHI, T. und HIGASHI, F.: „The reaction of diphenyl carbonate with amines and its application to polymer synthesis“. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* (1979), Bd. 17(3): S. 835–841.
4. FLEISCHER, M., BLATTMANN, H. und MÜLHAUPT, R.: „Glycerol-, pentaerythritol- und trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation“. *Green Chemistry* (2013), Bd. 15(4): S. 934.
5. EHRENSTEIN, G. W.: *Polymer-Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften – Anwendung*. 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
6. IUPAC: „Stereochemical definitions and notations relating to polymers“. *Pure and Applied Chemistry* (1981), Bd. 53(3): S. 733–752.

7. ELIAS, H.-G.: „Mikrokonformationen“. *Makromoleküle – Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 1999: S. 40–64.
8. MARK, J. E.: „The use of model polymer networks to elucidate molecular aspects of rubberlike elasticity“. *Polymer Networks*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1982: S. 1–26.
9. WRANA, C.: *Polymerphysik: Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
10. ROUSE, P. E.: „A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers“. *The Journal of Chemical Physics* (1953), Bd. 21(7): S. 1272–1280.
11. LECHNER, M. D., GEHRKE, K. und NORDMEIER, E. H.: *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
12. SCHOLZ, A.: „Ein Beitrag zur Optimierung des Schwingungsverhaltens komplexer Rotorsysteme mit viskoelastischen Dämpfungselementen“. Diss. Berlin: Technische Universität Berlin, 2011.
13. GRELLMANN, W. und SEIDLER, S.: *Kunststoffprüfung*. München: Carl Hanser Verlag, 2015.
14. WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F. und FERRY, J. D.: „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids“. *Journal of the American Chemical Society* (1955), Bd. 77(14): S. 3701–3707.
15. BRINSON, H. F. und BRINSON, L. C.: *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. 2. Aufl. New York: Springer US, 2015.
16. DEBENEDETTI, P. G. und STILLINGER, F. H.: „Supercooled liquids and the glass transition“. *Nature* (2001), Bd. 410: S. 259–267.

17. ADAM, G. und GIBBS, J. H.: „On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids“. *The Journal of Chemical Physics* (1965), Bd. 43(1): S. 139–146.
18. DAS, S. P.: „Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids“. *Reviews of Modern Physics* (2004), Bd. 76(3): S. 785–851.
19. GÖTZE, W.: *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2008.
20. HEIJBOER, J., BAAS, J. M. A., GRAAF, B. van de und HOEFNAGEL, M. A.: „A molecular mechanics study on rotational motions of side groups in poly(methyl methacrylate)“. *Polymer* (1987), Bd. 28(3): S. 509–513.
21. CALLEJA, R. D., DEVINE, I., GARGALLO, L. und RADIĆ, D.: „Dielectric relaxation properties of poly(dimethylphenyl methacrylate)s“. *Polymer* (1994), Bd. 35(1): S. 151–156.
22. NGAI, K. L. und PALUCH, M.: „Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties“. *The Journal of Chemical Physics* (2003), Bd. 120(2): S. 857–873.
23. JOHARI, G. P. und GOLDSTEIN, M.: „Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules“. *The Journal of Chemical Physics* (1970), Bd. 53(6): S. 2372–2388.
24. JOHARI, G. P. und GOLDSTEIN, M.: „Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules“. *The Journal of Chemical Physics* (1971), Bd. 55(9): S. 4245–4252.
25. TSUI, N. T., YANG, Y., MULLIKEN, A. D., TORUN, L., BOYCE, M. C., SWAGER, T. M. und THOMAS, E. L.: „Enhancement to the rate-dependent mechanical behavior of polycarbonate by incorporation of triptycenes“. *Polymer* (2008), Bd. 49(21): S. 4703–4712.

26. MULLIKEN, A. D. und BOYCE, M. C.: „Polycarbonate and a Polycarbonate-POSS Nanocomposite at High Rates of Deformation“. *Journal of Engineering Materials and Technology* (2006), Bd. 128(4): S. 543–550.
27. MULLIKEN, A. D. und BOYCE, M. C.: „Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates“. *International Journal of Solids and Structures* (2006), Bd. 43(5): S. 1331–1356.
28. SOONG, S. Y., COHEN, R. E., BOYCE, M. C. und MULLIKEN, A. D.: „Rate-Dependent Deformation Behavior of POSS-Filled and Plasticized Poly(vinyl chloride)“. *Macromolecules* (2006), Bd. 39(8): S. 2900–2908.
29. BAUWENS, J. C.: „Relation between the compression yield stress and the mechanical loss peak of bisphenol-A-polycarbonate in the *beta*-transition range“. *Journal of Materials Science* (1972), Bd. 7(5): S. 577–584.
30. BAUWENS-CROWET, C., BAUWENS, J. C. und HOMES, G.: „Tensile yield-stress behavior of glassy polymers“. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* (1969), Bd. 7(4): S. 735–742.
31. FOOT, J. S., TRUSS, R. W., WARD, I. M. und DUCKETT, R. A.: „The yield behaviour of amorphous polyethylene terephthalate: An activated rate theory approach“. *Journal of Materials Science* (1987), Bd. 22(4): S. 1437–1442.
32. REE, T. und EYRING, H.: „Theory of Non-Newtonian Flow. I. Solid Plastic System“. *Journal of Applied Physics* (1955), Bd. 26(7): S. 793–800.
33. CHEN, L. P., YEE, A. F. und MOSKALA, E. J.: „The Molecular Basis for the Relationship between the Secondary Relaxation and Mechanical Properties of a Series of Polyester Copolymer Glasses“. *Macromolecules* (1. Sep. 1999), Bd. 32(18): S. 5944–5955.

34. ARGON, A. S.: „Plastic deformation in metallic glasses“. *Acta Metallurgica* (1979), Bd. 27(1): S. 47–58.
35. BUCKNALL, C. B.: „New criterion for craze initiation“. *Polymer* (2007), Bd. 48(4): S. 1030–1041.
36. DETTENMAIER, M.: „Intrinsic crazes in polycarbonate: Phenomenology and molecular interpretation of a new phenomenon“. *Crazing in Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983: S. 57–104.
37. DELETOMBE, E., BERTHE, J., DELSART, D., FABIS, J., LANGRAND, B. und PORTEMONT, G.: „Experimental and numerical simulation strategies for the prediction of the macroscopic behavior and rupture of structural materials under fast dynamic loadings“. *Aerospace Lab* (2015), Bd.: S. 1–12.
38. MICHLER, G. H. und BALTÁ-CALLEJA, F. J.: *Nano- and Micromechanics of Polymers*. München: Carl Hanser Verlag, 2012.
39. HENKEE, C. S. und KRAMER, E. J.: „Loss of entanglement density during crazing“. *Journal of Materials Science* (1986), Bd. 21: S. 1398–1404.
40. HENKEE, C. S. und KRAMER, E. J.: „Crazing and shear deformation in crosslinked polystyrene“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1996), Bd. 34(17): S. 2825–2841.
41. MICHLER, G. H.: *Electron Microscopy of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
42. ARGON, A. S.: *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*. New York: Cambridge University Press, 2013.
43. ROBERTSON, R. E.: „Theory for the Plasticity of Glassy Polymers“. *The Journal of Chemical Physics* (1966), Bd. 44(10): S. 3950–3956.
44. FALK, M. L. und LANGER, J. S.: „Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids“. *Physical Review E* (1998), Bd. 57(6): S. 7192–7205.

45. BOIOLI, F., ALBARET, T. und RODNEY, D.: „Shear transformation distribution and activation in glasses at the atomic scale“. *Physical Review E* (2017), Bd. 95(3): S. 033005.
46. ARGON, A. S. und BESSONOV, M. I.: „Plastic flow in glassy polymers“. *Polymer Engineering & Science* (1977), Bd. 17(3): S. 174–182.
47. ARGON, A. S., MOTT, P. H. und SUTER, U. W.: „Simulation of Plastic Deformation in a Flexible Chain Glassy Polymer“. *physica status solidi (b)* (1992), Bd. 172(1): S. 193–204.
48. BOUCHBINDER, E., LANGER, J. S. und PROCACCIA, I.: „Athermal shear-transformation-zone theory of amorphous plastic deformation. II. Analysis of simulated amorphous silicon“. *Physical Review E* (2007), Bd. 75(3): S. 036108.
49. MOTT, P. H., ARGON, A. S. und SUTER, U. W.: „Atomistic modelling of plastic deformation of glassy polymers“. *Philosophical Magazine A* (1993), Bd. 67(4): S. 931–978.
50. OLEINIK, E. F., RUDNEV, S. N. und SALAMATINA, O. B.: „Evolution in concepts concerning the mechanism of plasticity in solid polymers after the 1950s“. *Polymer Science Series A* (2007), Bd. 49(12): S. 1302–1327.
51. OLEINIK, E. F., RUDNEV, S. N., SALAMATINA, O. B. und KOTELYANSKII, M. I.: „Mechanisms of anelastic deformation in solid polymers: Solidlike and liquidlike processes“. *Polymer Science Series A* (2008), Bd. 50(5): S. 494–506.
52. SPAEPEN, F.: „A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses“. *Acta Metallurgica* (1977), Bd. 25(4): S. 407–415.

53. HO, J., GOVAERT, L. und UTZ, M.: „Plastic Deformation of Glassy Polymers: Correlation between Shear Activation Volume and Entanglement Density“. *Macromolecules* (2003), Bd. 36(19): S. 7398–7404.
54. WEYAND, S., BLATTMANN, H., SCHIMPF, V., MÜLHAUPT, R. und SCHWAIGER, R.: „Structure-property-glass transition relationships in non-isocyanate polyurethanes investigated by dynamic nanoindentation“. *Materials Research Express* (2016), Bd. 3(7): S. 075019.
55. QIN, L., LIN, L., FU, F. und FAN, M.: „Micromechanical properties of wood cell wall and interface compound middle lamella using quasi-static nanoindentation and dynamic modulus mapping“. *Journal of Materials Science* (2018), Bd. 53(1): S. 549–558.
56. HAYOT, C. M., FOROUZESH, E., GOEL, A., AVRAMOVA, Z. und TURNER, J. A.: „Viscoelastic properties of cell walls of single living plant cells determined by dynamic nanoindentation“. *Journal of Experimental Botany* (2012), Bd.: S. 2525–2540.
57. OYEN, M.L.: „Nanoindentation of Biological and Biomimetic Materials“. *Experimental Techniques* (2013), Bd. 37(1): S. 73–87.
58. OYEN, M. L.: „Mechanical characterisation of hydrogel materials“. *International Materials Reviews* (2013), Bd. 59(1): S. 44–59.
59. AL-HALHOULI, A. T., KAMPEN, I., KRAH, T. und BÜTTGENBACH, S.: „Nanoindentation testing of SU-8 photoresist mechanical properties“. *Microelectronic Engineering* (2008), Bd. 85(5-6): S. 942–944.
60. HERBERT, E. G., TENHAEFF, W. E., DUDNEY, N. J. und PHARR, G. M.: „Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation“. *Thin Solid Films* (2011), Bd. 520(1): S. 413–418.

61. ZENG, F., LIU, Y., SUN, Y., HU, E. und ZHOU, Y.: „Nanoindentation, nanoscratch, and nanotensile testing of poly(vinylidene fluoride)-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2012), Bd. 50(23): S. 1597–1611.
62. GUGLIELMI, P. O., HERBERT, E. G., TARTIVEL, L., BEHL, M., LENDLEIN, A., HUBER, N. und LILLEODDEN, E. T.: „Mechanical characterization of oligo(ethylene glycol)-based hydrogels by dynamic nanoindentation experiments“. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (2015), Bd. 46: S. 1–10.
63. VOYIADJIS, G. Z., SAMADI-DOOKI, A. und MALEKMOTIEI, L.: „Nanoindentation of high performance semicrystalline polymers: A case study on PEEK“. *Polymer Testing* (2017), Bd. 61(Supplement C): S. 57–64.
64. CONSTANTINIDES, G., KALCIOGLU, Z. I., MCFARLAND, M., SMITH, J. F. und VAN VLIET, K. J.: „Probing mechanical properties of fully hydrated gels and biological tissues“. *Journal of Biomechanics* (2008), Bd. 41(15): S. 3285–3289.
65. HERBERT, E. G., SUDHARSHAN PHANI, P. und JOHANNIS, K. E.: „Nanoindentation of viscoelastic solids: A critical assessment of experimental methods“. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2015), Bd. 19(6): S. 334–339.
66. LOUBET, J. L., OLIVER, W. C. und LUCAS, B. N.: „Measurement of the loss tangent of low-density polyethylene with a nanoindentation technique“. *Journal of Materials Research* (2000), Bd. 15(5): S. 1195–1198.
67. HAYES, S.A., GORUPPA, A.A. und JONES, F.R.: „Dynamic nanoindentation as a tool for the examination of polymeric materials“. *Journal of Materials Research* (2004), Bd. 19(11): S. 3298–3306.

-
68. LU, Y. C., JONES, D. C., TANDON, G. P., PUTTHANARAT, S. und SCHOEPPNER, G. A.: „High Temperature Nanoindentation of PMR-15 Polyimide“. *Experimental Mechanics* (2010), Bd. 50(4): S. 491–499.
 69. FRONTINI, P., LOTFIAN, S., MONCLÚS, M. A. und MOLINA-ALDAREGUIA, J. M.: „High Temperature Nanoindentation Response of RTM6 Epoxy Resin at Different Strain Rates“. *Experimental Mechanics* (2015), Bd. 55(5): S. 851–862.
 70. PATEL, N. G., SREERAM, A., VENKATANARAYANAN, R. I., KRISHNAN, S. und YUYA, P. A.: „Elevated temperature nanoindentation characterization of poly(para-phenylene vinylene) conjugated polymer films“. *Polymer Testing* (2015), Bd. 41: S. 17–25.
 71. HAY, J. und HERBERT, E.: „Measuring the Complex Modulus of Polymers by Instrumented Indentation Testing“. *Experimental Techniques* (2013), Bd. 37(3): S. 55–61.
 72. HERBERT, E. G., OLIVER, W. C., LUMSDAINE, A. und PHARR, G. M.: „Measuring the constitutive behavior of viscoelastic solids in the time and frequency domain using flat punch nanoindentation“. *Journal of Materials Research* (2009), Bd. 24(3): S. 626–637.
 73. ODEGARD, G. M., GATES, T. S. und HERRING, H. M.: „Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation“. *Experimental Mechanics* (2005), Bd. 45(2): S. 130–136.
 74. WHITE, C. C., VANLANDINGHAM, M. R., DRZAL, P. L., CHANG, N.-K. und CHANG, S.-H.: „Viscoelastic characterization of polymers using instrumented indentation. II. Dynamic testing“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005), Bd. 43(14): S. 1812–1824.

75. HERBERT, E. G., OLIVER, W. C. und PHARR, G. M.: „Nanoin-dentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids“. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2008), Bd. 41(7): S. 074021.
76. SANGERMANO, M. und MESSORI, M.: „Scratch Resistance Enhancement of Polymer Coatings“. *Macromolecular Materials and Engineering* (2010), Bd. 295(7): S. 603–612.
77. YUAN, Q., RAMISETTI, N. und MISRA, R. D. K.: „Nanoscale near-surface deformation in polymer nanocomposites“. *Acta Materialia* (2008), Bd. 56(9): S. 2089–2100.
78. BRISCOE, B. J. und SINHA, S. K.: „Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces – a Review“. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* (2003), Bd. 34(10): S. 989–1002.
79. MESSORI, M., TOSELLI, M., PILATI, F., FABBRI, E., FABBRI, P., BUSOLI, S., PASQUALI, L. und NANNARONE, S.: „Flame retarding poly(methyl methacrylate) with nanostructured organic–inorganic hybrids coatings“. *Polymer* (2003), Bd. 44(16): S. 4463–4470.
80. SALLEH, N. G., YHAYA, M. F., HASSAN, A., BAKAR, A. A. und MOKHTAR, M.: „Development of Scratch- and Abrasion-Resistant Coating Materials Based on Nanoparticles, Cured by Radiation“. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* (2009), Bd. 58(8): S. 422–451.
81. YARI, H., MOHSENI, M., MESSORI, M. und RANJBAR, Z.: „Tribological properties and scratch healing of a typical automotive nano clearcoat modified by a polyhedral oligomeric silsesquioxane compound“. *European Polymer Journal* (2014), Bd. 60: S. 79–91.
82. YARI, H., MOHSENI, M. und MESSORI, M.: „A scratch resistant yet healable automotive clearcoat containing hyperbranched polymer and POSS nanostructures“. *RSC Advances* (2016), Bd. 6(79): S. 76028–76041.

-
83. BRISCOE, B. J., EVANS, P. D., PELLILO, E. und SINHA, S. K.: „Scratching maps for polymers“. *Wear* (1996), Bd. 200(1): S. 137–147.
 84. XIANG, C., SUE, H.-J., CHU, J. und COLEMAN, B.: „Scratch behavior and material property relationship in polymers“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1. Jan. 2001), Bd. 39(1): S. 47–59.
 85. UCHIC, M. D., DIMIDUK, D. M., FLORANDO, J. N. und NIX, W. D.: „Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity“. *Science* (2004), Bd. 305(5686): S. 986–989.
 86. VOLKERT, C. A. und LILLEODDEN, E. T.: „Size effects in the deformation of sub-micron Au columns“. *Philosophical Magazine* (2006), Bd. 86(33-35): S. 5567–5579.
 87. KIENER, D., MOTZ, C. und DEHM, G.: „Dislocation-induced crystal rotations in micro-compressed single crystal copper columns“. *Journal of Materials Science* (2008), Bd. 43(7): S. 2503–2506.
 88. VOLKERT, C. A., DONOHUE, A. und SPAEPEN, F.: „Effect of sample size on deformation in amorphous metals“. *Journal of Applied Physics* (2008), Bd. 103(8): S. 083539.
 89. WANG, S., YANG, Y., ZHOU, L. M. und MAI, Y.-W.: „Size effect in microcompression of epoxy micropillars“. *Journal of Materials Science* (2012), Bd. 47(16): S. 6047–6055.
 90. ENGELS, H.-W., PIRKL, H.-G., ALBERS, R., ALBACH, R. W., KRAUSE, J., HOFFMANN, A., CASSELMANN, H. und DORMISH, J.: „Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today’s Challenges“. *Angewandte Chemie International Edition* (2013), Bd. 52(36): S. 9422–9441.
 91. BAYER, O., SIEFKEN, W., RINKE, H., ORTHNER, L. und SCHILD, H.: „Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen“. DE Patent 728981. 1937.

92. BAYER, O.: „Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)“. *Angewandte Chemie* (1947), Bd. 59(9): S. 257–272.
93. SONNENSCHNEIN, M. F.: *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2014.
94. BÄHR, M.: „Isocyanatfreie Polyurethane auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen und Kohlenstoffdioxid“. Diss. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität, 2013.
95. BABB, D. A.: „Polyurethanes from Renewable Resources“. *Synthetic Biodegradable Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2011: S. 315–360.
96. MAISONNEUVE, L., CHOLLET, G., GRAU, E. und CRAMAIL, H.: „Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials“. *OCL* (2016), Bd. 23(5): S. D508.
97. LI, Y., LUO, X. und HU, S.: „Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives“. *Bio-based Polyols and Polyurethanes*. SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2015: S. 15–43.
98. BLATTMANN, H., FLEISCHER, M., BÄHR, M. und MÜLHAUPT, R.: „Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide“. *Macromolecular Rapid Communications* (2014), Bd. 35(14): S. 1238–1254.
99. ROKICKI, G., PARZUCHOWSKI, P. G. und MAZUREK, M.: „Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications“. *Polymers for Advanced Technologies* (2015), Bd. 26(7): S. 707–761.
100. KATHALEWAR, M., JOSHI, P., SABNIS, A. und MALSHE, V.: „Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications“. *RSC Advances* (2013), Bd. 3(13): S. 4110–4129.

101. DATTA, J. und WŁOCH, M.: „Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure–properties relationship and from an environmental point of view“. *Polymer Bulletin* (2015), Bd.: S. 1–38.
102. TOMITA, H., SANDA, F. und ENDO, T.: „Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction“. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2001), Bd. 39(6): S. 851–859.
103. FIGOVSKY, O. und SHAPOVALOV, L.: „Features of reaction aminocyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings“. *Macromolecular Symposia* (2002), Bd. 187(1): S. 325–332.
104. JAVNI, I., HONG, D. P. und PETROVIĆ, Z. S.: „Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route“. *Journal of Applied Polymer Science* (2008), Bd. 108(6): S. 3867–3875.
105. TOMITA, H., SANDA, F. und ENDO, T.: „Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes“. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2001), Bd. 39(23): S. 4091–4100.
106. JAVNI, I., HONG, D. P. und PETROVIĆ, Z. S.: „Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route“. *Journal of Applied Polymer Science* (2013), Bd. 128(1): S. 566–571.
107. BÄHR, M. und MÜLHAUPT, R.: „Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion“. *Green Chemistry* (2012), Bd. 14(2): S. 483–489.

108. DARENSBOURG, D. J. und HOLT CAMP, M. W.: „Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide“. *Coordination Chemistry Reviews* (1996), Bd. 153: S. 155–174.
109. NORTH, M. und PASQUALE, R.: „Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂“. *Angewandte Chemie International Edition* (2009), Bd. 48(16): S. 2946–2948.
110. VIERLING, K.: „Verfahren zur Herstellung von Glykolcarbonat“. DE Patent 740366. 1943.
111. BÄHR, M., BITTO, A. und MÜLHAUPT, R.: „Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes“. *Green Chemistry* (2012), Bd. 14(5): S. 1447.
112. FLEISCHER, M.: „Polyfunktionelle, cyclische Carbonate und isocyanatfreie Polyurethane auf Basis nachwachsender Rohstoffe und CO₂“. Diss. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität, 2013.
113. TAMAMI, B., SOHN, S. und WILKES, G. L.: „Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks“. *Journal of Applied Polymer Science* (2004), Bd. 92(2): S. 883–891.
114. MAISONNEUVE, L., LAMARZELLE, O., RIX, E., GRAU, E. und CRAMAIL, H.: „Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s“. *Chemical Reviews* (2015), Bd. 115(22): S. 12407–12439.
115. BLATTMANN, H. und MÜLHAUPT, R.: „Multifunctional β -amino alcohols as bio-based amine curing agents for the isocyanate- and phosgene-free synthesis of 100% bio-based polyhydroxyurethane thermosets“. *Green Chemistry* (2015), Bd. 18(8): S. 2406–2415.

116. SCHIMPF, V., RITTER, B., WEIS, P., PARISON, K. und MÜLHAUPT, R.: „High Purity Limonene Dicarboxylate as Versatile Building Block for Sustainable Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Thermosets and Thermoplastics“. *Macromolecules* (2017), Bd. 50(3): S. 944–955.
117. KICKELBICK, G.: „Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale“. *Progress in Polymer Science* (2003), Bd. 28(1): S. 83–114.
118. SCOTT, D. W.: „Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes1“. *Journal of the American Chemical Society* (1946), Bd. 68(3): S. 356–358.
119. LI, G., WANG, L., NI, H. und PITTMAN, C. U.: „Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review“. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* (2001), Bd. 11(3): S. 123–154.
120. KUO, S.-W. und CHANG, F.-C.: „POSS related polymer nanocomposites“. *Progress in Polymer Science* (2011), Bd. 36(12): S. 1649–1696.
121. DIAO, S., MAO, L., ZHANG, L. und WANG, Y.: „POSS/Polyurethane Hybrids and Nanocomposites: A Review on Preparation, Structure and Performance“. *Elastomers and Composites* (2015), Bd. 50(1): S. 35–48.
122. LIU, H., ZHU, Q., FENG, L., YAO, B. und FENG, S.: „Synthesis, structural characterization and properties of a cubic octa-n-propylsilsesquioxane inorganic–organic hybrid material“. *Journal of Molecular Structure* (2013), Bd. 1032: S. 29–34.
123. GHERMEZCHESHME, H., MOHSENI, M. und YAHYAEI, H.: „Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite

- coatings: The role of functionality“. *Tribology International* (2015), Bd. 88: S. 66–75.
124. PISTOR, V., SOARES, B. G. und MAULER, R. S.: „Influence of the polyhedral oligomeric silsesquioxane n-phenylaminopropyl: POSS in the thermal stability and the glass transition temperature of epoxy resin“. *Polímeros* (2013), Bd. 23(3): S. 331–338.
125. STRACHOTA, A., KROUTILOVÁ, I., KOVÁŘOVÁ, J. und MATĚJKA, L.: „Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). Thermomechanical Properties“. *Macromolecules* (2004), Bd. 37(25): S. 9457–9464.
126. ROMO-URIBE, A., MATHER, P. T., HADDAD, T. S. und LICHTENHAN, J. D.: „Viscoelastic and morphological behavior of hybrid styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) copolymers“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1998), Bd. 36(11): S. 1857–1872.
127. PISTOR, V., ORNAGHI, F. G., ORNAGHI, H. L. und ZATTERA, A. J.: „Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites“. *Materials Science and Engineering: A* (2012), Bd. 532: S. 339–345.
128. BRUS, J., URBANOVA, M. und STRACHOTA, A.: „Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric Silsesquioxanes: Structure and segmental dynamics as studied by Solid-State NMR“. *Macromolecules* (2008), Bd. 41(2): S. 372–386.
129. PELLICE, S. A., FASCE, D. P. und WILLIAMS, R. J. J.: „Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol A with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2003), Bd. 41(13): S. 1451–1461.

130. LIU, Y., NI, Y. und ZHENG, S.: „Polyurethane Networks Modified with Octa(propylglycidyl ether) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane“. *Macromolecular Chemistry and Physics* (2006), Bd. 207(20): S. 1842–1851.
131. FU, B. X., HSIAO, B. S., PAGOLA, S., STEPHENS, P., WHITE, H., RAFAILOVICH, M., SOKOLOV, J., MATHER, P. T., JEON, H. G., PHILLIPS, S., LICHTENHAN, J. und SCHWAB, J.: „Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules“. *Polymer* (2001), Bd. 42(2): S. 599–611.
132. BLIZNYUK, V. N., TERESHCHENKO, T. A., GUMENNA, M. A., GOMZA, YU P., SHEVCHUK, A. V., KLIMENKO, N. S. und SHEVCHENKO, V. V.: „Structure of segmented poly(ether urethane)s containing amino and hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)“. *Polymer* (2008), Bd. 49(9): S. 2298–2305.
133. KIM, G.-M., QIN, H., FANG, X., SUN, F. C. und MATHER, P. T.: „Hybrid epoxy-based thermosets based on polyhedral oligosilsesquioxane: Cure behavior and toughening mechanisms“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2003), Bd. 41(24): S. 3299–3313.
134. MIRCHANDANI, G., WAGHOO, G., PARMAR, R., HASEEBUDDIN, S. und GHOSH, S. K.: „Oligomeric silsesquioxane reinforced polyurethane with enhanced coating performance“. *Progress in Organic Coatings* (2009), Bd. 65(4): S. 444–449.
135. LIU, H. und ZHENG, S.: „Polyurethane Networks Nanoreinforced by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane“. *Macromolecular Rapid Communications* (2005), Bd. 26(3): S. 196–200.
136. LONGHI, M., PISTOR, V., PANDOLPHI, Z. L., JONKO, B. E., RAQUEL, S. und ZATTERA, A. J.: „Influence of the functionality of polyhedral oligomeric silsesquioxane–POSS containing glycidyl

- groups on the dispersion and interaction with epoxy nanocomposites“. *Polymer Composites* (2016), Bd. 38(S1): E230–E236.
137. FU, B. X., NAMANI, M. und LEE, A.: „Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses“. *Polymer* (2003), Bd. 44(25): S. 7739–7747.
138. NI, Y., ZHENG, S. und NIE, K.: „Morphology and thermal properties of inorganic–organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes“. *Polymer* (2004), Bd. 45(16): S. 5557–5568.
139. VAIA, R. A. und GIANNELIS, E. P.: „Polymer nanocomposites: Status and opportunities“. *MRS Bulletin* (2001), Bd. 26(5): S. 394–401.
140. RAGOSTA, G., MUSTO, P., ABBATE, M. und SCARINZI, G.: „Reactivity, viscoelastic behaviour and mechanical performances of hybrid systems based on epoxy resins and reactive polyhedral oligosilsesquioxanes“. *Polymer* (2009), Bd. 50(23): S. 5518–5532.
141. CORDES, D. B., LICKISS, P. D. und RATABOUL, F.: „Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes“. *Chemical Reviews* (2010), Bd. 110(4): S. 2081–2173.
142. TÜRÜNÇ, O., KAYAMAN-APOHAN, N., KAHRAMAN, M. V., MENCELOĞLU, Y. und GÜNGÖR, A.: „Nonisocyanate based polyurethane/silica nanocomposites and their coating performance“. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2008), Bd. 47(3): S. 290–299.
143. KATHALEWAR, M., SABNIS, A. und WAGHOO, G.: „Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings“. *Progress in Organic Coatings* (2013), Bd. 76(9): S. 1215–1229.
144. BLATTMANN, H. und MÜLHAUPT, R.: „Multifunctional POSS Cyclic Carbonates and Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Hybrid Materials“. *Macromolecules* (2016), Bd. 49(3): S. 742–751.

-
145. BLATTMANN, H.: „Isocyanatfreie Herstellung von biobasierten Polyhydroxyurethanen (NIPU), NIPU-Nanokompositen und flexiblen NIPU-Schaumstoffen“. Diss. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität, 2016.
 146. SNEDDON, I. N.: „The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile“. *International Journal of Engineering Science* (1965), Bd. 3(1): S. 47–57.
 147. OLIVER, W. C. und PHARR, G. M.: „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“. *Journal of Materials Research* (1992), Bd. 7(6): S. 1564–1583.
 148. MAIER, V., DURST, K., MUELLER, J., BACKES, B., HÖPPEL, H. W. und GÖKEN, M.: „Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al“. *Journal of Materials Research* (2011), Bd. 26(11): S. 1421–1430.
 149. AGILENT TECHNOLOGIES, INC.: *Agilent Technologies Nano Indenter - User's Guide*. Palo-Alto, 2013.
 150. KHRUSHCHOV, M. M. und BERKOVICH, E. S.: „Methods of determining the hardness of very hard materials: the hardness of diamond“. *Industrial diamond review* (1951), Bd. 11(2): S. 42–49.
 151. HAY, J., AGEE, P. und HERBERT, E.: „Continuous Stiffness Measurement During Instrumented Indentation Testing“. *Experimental Techniques* (2010), Bd. 34(3): S. 86–94.
 152. LUCAS, B. N. und OLIVER, W. C.: „Indentation power-law creep of high-purity indium“. *Metallurgical and Materials Transactions A* (1999), Bd. 30(3): S. 601–610.

153. WHEELER, J. M., ARMSTRONG, D. E. J., HEINZ, W. und SCHWAI-GER, R.: „High temperature nanoindentation: The state of the art and future challenges“. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. Recent Advances in Nanoindentation (2015), Bd. 19(6): S. 354–366.
154. WHEELER, J. M. und MICHLER, J.: „Invited Article: Indenter materials for high temperature nanoindentation“. *The Review of scientific instruments* (2013), Bd. 84(10): S. 101301.
155. SURFACE SYSTEMS+TECHNOLOGIES, GMBH & CO. KG: *SURFACE nano Laser Heater (nanoLH) - Manual nanoLH stage*. Vers. 1.8. Hückelhoven, 2011.
156. DME NANOTECHNOLOGIE, GMBH: *The AFM Starter-Guide - Dual Scope DS 95 Series*. Hannover, 2010.
157. LU, H., ZHANG, X. und KNAUSS, W. G.: „Uniaxial, shear, and poisson relaxation and their conversion to bulk relaxation: Studies on poly(methyl methacrylate)“. *Polymer Engineering & Science* (1997), Bd. 37(6): S. 1053–1064.
158. GREAVES, G. N., GREER, A. L., LAKES, R. S. und ROUXEL, T.: „Poisson’s ratio and modern materials“. *Nature Materials* (2011), Bd. 10: S. 823–837.
159. DIETERICH, D.: „Polyurethane – nach 50 Jahren immer noch jung“. *Chemie in unserer Zeit* (1990), Bd. 24(3): S. 135–142.
160. KIHARA, NOBUHIRO und ENDO, TAKESHI: „Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s“. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1993), Bd. 31(11): S. 2765–2773.
161. SCHIMPF, V., HECK, B., REITER, G. und MÜLHAUPT, R.: „Triple-Shape Memory Materials via Thermoresponsive Behavior of Nanocrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes“. *Macromolecules* (2017), Bd. 50(9): S. 3598–3606.

162. SAMANTA, S., SELVAKUMAR, S., BAHR, J., WICKRAMARATNE, D., SIBI, M. und CHISHOLM, B.: „Synthesis and Characterization of Polyurethane Networks Derived from Soybean-Oil-Based Cyclic Carbonates and Bioderivable Diamines“. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2016), Bd. 4(12): S. 6551–6561.
163. POUSSARD, L., MARIAGE, J., GRIGNARD, B., DETREMBLEUR, C., JÉRÔME, C., CALBERG, C., HEINRICHS, B., DE WINTER, J., GERBAUX, P., RAQUEZ, J.-M., BONNAUD, L. und DUBOIS, PH.: „Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines To Achieve Thermosets or Thermoplastics“. *Macromolecules* (2016), Bd. 49(6): S. 2162–2171.
164. UNTERHOFER, K., PREU, H., WALTER, J., LORENZ, G., MACK, W. und PETZOLD, M.: „Thermo-mechanical material characterization of organic polymer films in advanced packages using nanoindentation“. European Microelectronics Packaging Conference (EMPC). Grenoble, 2013: S. 1–6.
165. FISCHER-CRIPPS, A. C.: *Nanoindentation - Mechanical Engineering Series*. 3. Aufl. New York: Springer, 2011.
166. POSSART, G., PRESSER, M., PASSLACK, S., GEISS, P. L., KONNARSKI, M., BRODYANSKI, A. und STEINMANN, P.: „Micro–macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer interphase modelling“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (2009), Bd. 29(5): S. 478–487.
167. AMERIO, E., SANGERMANO, M., COLUCCI, G., MALUCELLI, G., MESSORI, M., TAURINO, R. und FABBRI, P.: „UV curing of organic–inorganic hybrid coatings containing polyhedral oligomeric Silsesquioxane blocks“. *Macromolecular Materials and Engineering* (2008), Bd. 293(8): S. 700–707.
168. LIU, G., WU, G., CHEN, J., HUO, S., JIN, C. und KONG, Z.: „Synthesis and properties of POSS-containing gallic acid-based non-

- isocyanate polyurethanes coatings“. *Polymer Degradation and Stability* (2015), Bd. 121: S. 247–252.
169. LI, K., NI, B. Y. und LI, J.: „Stick-slip in the scratching of styrene-acrylonitrile copolymer“. *Journal of Materials Research* (1996), Bd. 11(6): S. 1574–1580.
170. ARGON, A. S.: „Craze initiation in glassy polymers – Revisited“. *Polymer* (2011), Bd. 52(10): S. 2319–2327.
171. MALEKMOTIEI, L., SAMADI-DOOKI, A. und VOYIADJIS, G. Z.: „Nanoindentation Study of Yielding and Plasticity of Poly(methyl methacrylate)“. *Macromolecules* (2015), Bd. 48(15): S. 5348–5357.
172. SAMADI-DOOKI, A., MALEKMOTIEI, L. und VOYIADJIS, G. Z.: „Characterizing shear transformation zones in polycarbonate using nanoindentation“. *Polymer* (2016), Bd. 82: S. 238–245.
173. PRASAD, K. ESWAR, KERYVIN, V. und RAMAMURTY, U.: „Pressure sensitive flow and constraint factor in amorphous materials below glass transition“. *Journal of Materials Research* (2009), Bd. 24(3): S. 890–897.
174. MOON, M.-W., LEE, S. H., SUN, J.-Y., OH, K. H., VAZIRI, A. und HUTCHINSON, J. W.: „Wrinkled hard skins on polymers created by focused ion beam“. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2007), Bd. 104(4): S. 1130–1133.
175. LEE, C. C., PROUST, G., ALICI, G., SPINKS, G. M. und CAIRNEY, J. M.: „Three-dimensional nanofabrication of polystyrene by focused ion beam“. *Journal of Microscopy* (2012), Bd. 248(2): S. 129–139.
176. BASSIM, N. D., DE GREGORIO, B. T., KILCOYNE, A. L. D., SCOTT, K., CHOU, T., WIRICK, S., CODY, G. und STROUD, R. M.: „Minimizing damage during FIB sample preparation of soft materials“. *Journal of Microscopy* (2012), Bd. 245(3): S. 288–301.

177. MARK, J. E.: „Some Interesting Things about Polysiloxanes“. *Acc. Chem. Res.* (2004), Bd. 37(12): S. 946–953.
178. YU, H. B., WANG, W. H., BAI, H. Y., WU, Y. und CHEN, M. W.: „Relating activation of shear transformation zones to β -relaxations in metallic glasses“. *Phys. Rev. B* (2010), Bd. 81(22): S. 220201.
179. LI, L., HOMER, E. R. und SCHUH, C. A.: „Shear transformation zone dynamics model for metallic glasses incorporating free volume as a state variable“. *Acta Materialia* (2013), Bd. 61(9): S. 3347–3359.
180. LAATSCH, J., KIM, G.-M., MICHLER, G. H., ARNDT, T. und SÜFKE, T.: „Investigation of the micromechanical deformation behavior of transparent toughened poly(methylmethacrylate) modified with core-shell particles“. *Polymers for Advanced Technologies* (1998), Bd. 9(10-11): S. 716–720.
181. LUSTIGER, A. und CORNELIUSSEN, R. D.: „The role of crazes in the crack growth of polyethylene“. *Journal of Materials Science* (1987), Bd. 22(7): S. 2470–2476.
182. YANG, S. und QU, J.: „Coarse-grained molecular dynamics simulations of the tensile behavior of a thermosetting polymer“. *Physical Review E* (2014), Bd. 90(1): S. 012601.
183. SCHWARZL, F. R.: *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
184. JONES, D. I. G.: „A reduced-temperature nomogram for characterization of damping material behavior“. *Shock Vibration Bull.* (1978), Bd. 51: S. 13–22.
185. JONES, D. I. G.: „An Attractive Method for Displaying Material Damping Data“. *Journal of Aircraft* (1981), Bd. 18(8): S. 644–649.
186. JONES, D. I. G.: „On temperature-frequency analysis of polymer dynamic mechanical behaviour“. *Journal of Sound and Vibration* (1990), Bd. 140(1): S. 85–102.

187. COLE, K. S. und COLE, R. H.: „Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics“. *The Journal of Chemical Physics* (1941), Bd. 9(4): S. 341–351.
188. DEBYE, P. J. W.: *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
189. HAVRILIAK, S. und NEGAMI, S.: „A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems“. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (1966), Bd. 14(1): S. 99–117.
190. HAVRILIAK, S. und NEGAMI, S.: „A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers“. *Polymer* (1967), Bd. 8: S. 161–210.
191. KALGAONKAR, R. A., NANDI, S., TAMBE, S. S. und JOG, J. P.: „Analysis of viscoelastic behavior and dynamic mechanical relaxation of copolyester based layered silicate nanocomposites using Havriliak–Negami model“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2004), Bd. 42(14): S. 2657–2666.
192. IVANOV, D. A. und JONAS, A. M.: „A comparison of the α -relaxation of amorphous poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) probed by dielectric and dynamic mechanical analysis“. *Polymer* (1998), Bd. 39(15): S. 3577–3581.
193. SARGSYAN, A., TONOVAN, A., DAVTYAN, S. und SCHICK, CH.: „The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data“. *European Polymer Journal* (2007), Bd. 43(8): S. 3113–3127.
194. KALOGERAS, I. M.: „Glass Transition Phenomena in Polymer Blends“. *Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 3: Structure*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016: S. 1–134.
195. HLAWACEK, G., VELIGURA, V., VAN GASTEL, R. und POELSEMA, B.: „Helium ion microscopy“. *Journal of Vacuum Science & Technology B* (2014), Bd. 32(2): S. 020801.

-
196. NOTTE, J., WARD, B., ECONOMOU, N., HILL, R., PERCIVAL, R., FARKAS, L. und MCVEY, S.: „An Introduction to the Helium Ion Microscope“. *AIP Conference Proceedings* (2007), Bd. 931(1): S. 489–496.
 197. ZIEGLER, J. F. und BIRSACK, J. P.: „The Stopping and Range of Ions in Matter“. *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*. Boston, MA: Springer US, 1985: S. 93–129.
 198. KOCHUMALAYIL, J.J., MEISER, A., SOLDERA, F. und POSSART, W.: „Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in PMMA“. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* (2009), Bd. 41(5): S. 412–420.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines Polymerknäuels auf der globalen und lokalen Strukturebene	6
2.2	Materialantwort eines viskoelastischen Materials bei einer sinusförmigen periodischen Anregung, nach [9]	8
2.3	Konstruktion einer Masterkurve mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips	11
2.4	Allgemeine Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens oder der Enthalpie für ein amorphes und teilkristallines Polymer	13
2.5	Ratenabhängigkeit der Fließspannung in Polymethylmethacrylat (PMMA)	15
2.6	Schematische Darstellung des Craze-Mechanismus	17
2.7	In-situ Experiment im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Charakterisierung des Rissausbreitungsmechanismus in Polystyrol	19
2.8	Modellvorstellung zur Beschreibung der Plastizität innerhalb eines repräsentativen Volumenelements auf Basis multipler Schertransformationen (entnommen aus [42])	20
3.1	Herstellung von Isocyanaten und Weiterreaktion mit Polyolen zu Polyurethanen	28

3.2	Übersicht gängiger Strategien zur phosgenfreien Synthese cyclischer Carbonate aus CO ₂ und aktivierten Mehrfachbindungen, Diolen oder Oxiranen	30
3.3	Überlick biobasierter, cyclischer Carbonatemonomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die Herstellung von isocyanatfreien Polyhydroxyurethanen	31
3.4	Syntheschema zur Herstellung von isocyanatfreien PHU-Duroplasten aus mehrfunktionellen, cyclischen Carbonaten (Carbonatfunktionalität > 2) und Diaminen (übernommen aus [112])	32
3.5	Molekulare anorganische Bausteine auf der Basis von Silizium	36
3.6	Nanohohlraumbildung an der Rissspitze eines mit glycidylether-funktionalisierten POSS/Epoxydharzes . . .	37
3.7	Strukturausschnitt eines anorganisch-organischen PHU-Hybridnetzwerks bestehend aus carbonatisiertem Trimethylolpropanpolyglycidylether (TMPGC), POSS-Hybridcarbonat und Hexametylendiamin (HMDA) [145]	38
4.1	Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spitzengeometrien zur Charakterisierung der lokalen Materialeigenschaften	41
4.2	Schematische Darstellung der Bedingungen im Kontaktbereich während der frequenzabhängigen Charakterisierung des viskoelastischen Materialverhaltens sowie das Ersatzschaltbild für die dynamische Kontaktsteifigkeitsbestimmung mit Hilfe CSM-Option . .	43
4.3	Versuchsführung der Indentierungsdehnratenwechselversuche am Beispiel des ersten Dehnratenprofils (vgl. Tabelle 4.2)	46

4.4	Schematischer Aufbau des laserbeheizten Hochtemperatursetups in Anlehnung an [153]	49
4.5	Versuchsführung der mikroskaligen Ritzexperimente zur Charakterisierung und Bewertung der Schadenstoleranz der Beschichtungen	52
4.6	Mikrosäulenpräparation mit Hilfe eines fokussiertem Galliumionenstrahls	55
5.1	Probengeometrie	61
5.2	Chemische Strukturen der verwendeten Synthesebausteine zur Herstellung von PHU-Duroplasten. In Anlehnung an [54]	62
5.3	Einfluss von experimentellen Messparametern auf das viskoelastische Materialverhalten von PHU-Duroplasten am Beispiel des Speichermoduls E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgezeigt.	67
5.4	Einfluss verschiedener Diamin- und Carbonatstrukturen auf die lokalen, mechanischen und viskoelastischen Kennwerte ausgewählter PHU-Duroplaste	71
5.5	Einfluss der PEI-Molekülfunktionalität auf das viskoelastische Eigenschaftsprofil von PHU-Benchmarksystemen auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylenimin	74
5.6	Lichtmikroskopische Aufnahme des resultierenden Berkovich-Eindrucks aus einem dehnratenkontrollierten Indentationsexperiment	83
5.7	Einfluss des thermodynamischen Zustands (entropie- vs. energieelastisch) auf die Reichweite des Spannungsfeldes mit zunehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers vom Typ Berkovich	85
6.1	Helium-Ionen-mikroskopische Aufnahmen der PHU-Hybridbeschichtungen im Querschnitt	93

6.2	Einfluss der Ritzgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten neu entwickelter PHU-Hybridbeschichtungen . .	95
6.3	Einfluss der Ritzgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von PHU-Hybridbeschichtungen mit variierendem POSS-GC Gehalt	97
6.4	Einfluss der POSS-GC Modifizierung auf das mikrotribologische Verhalten der Hybridbeschichtungen unter progressiver Ritzbelastung	99
6.5	Zusammenfassende Darstellung der komplexen Verformungsmorphologie innerhalb der Ritzfurche für das Referenzsystem TMPGC+IPDA auf Basis hochauflösender Helium-Ionen-Mikroskopie	102
6.6	Charakterisierung des Verformungsverhaltens der untersuchten PHU-Systeme anhand von topographischen Untersuchungen mittels hochauflösender Rasterkraftmikroskopie	104
6.7	Indentierungsdehnratenwechselversuche an PHU-Hybridmaterialien mit lokalen Dehnratensprüngen .	106
6.8	Ratenabhängigkeit der Scherfließspannung τ als Funktion der effektiven Scherrate $\dot{\gamma}$ für die untersuchten PHU-Materialsysteme	109
6.9	Spannungs-Dehnungs-Verhalten ausgewählter Materialsysteme auf Basis mikroskaliger Druckversuche .	111
6.10	Verformungsverhalten ausgewählter Mikrodrucksäulen des Referenzsystems TMPGC+IPDA	114
6.11	Detailaufnahmen der radial verlaufenden Risszonen an der Oberfläche des ausgebauchten Bereiches	116
6.12	Verformungsverhalten ausgewählter Mikrodrucksäulen des Hybridsystems mit 100 mol-% POSS-GC	117
6.13	Dynamisch mechanische Verlustspektren der untersuchten Hybridbeschichtungen	127

6.14	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PHU-Hybridsystems mit num100 mol-% POSS-GC	132
7.1	Frequenzabhängiger Verlauf des Speichermoduls E' und Verlustfaktors $\tan \delta$ bei verschiedenen Messfrequenzen (1 Hz–45 Hz) innerhalb des Temperaturbereichs von 25 °C–110 °C	143
7.2	Konstruktion einer Masterkurve am Beispiel des Speichermoduls E' des Materialsystems TMPGC+IPDA	145
7.3	Temperaturabhängigkeit der horizontalen und vertikalen Verschiebungsfaktoren des Materialsystems TMPGC+IPDA auf Basis frequenzabhängiger Nanoindentationsexperimente	147
7.4	Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips ($T_{\text{Ref}} = 80 \text{ °C}$) an TMPGC+IPDA	148
7.5	Masterkurven der PHU-Hybride mit unterschiedlichen Anteilen an POSS-GC	151
7.6	Temperaturabhängigkeit der experimentell ermittelten horizontalen Verschiebungsfaktoren der untersuchten PHU-(Hybrid)Materialsysteme	153
7.7	Nomogramm des Materialsystems TMPGC+IPDA	155
7.8	Nomogramme der PHU-Hybridsysteme TMPGC+40 mol-% POSS-GC+IPDA und 100 mol-% POSS-GC+IDPA	156
7.9	Cole-Cole Diagramm der untersuchten PHU-Hybridsysteme	161
A.1	Aufbau eines Helium-Ionen-Mikroskops	206
B.1	SRIM/TRIM-Simulationen	211

Tabellenverzeichnis

3.1 Ausgewählte Materialeigenschaften literaturbekannter PHU-Duroplasten	34
4.1 Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung der viskoelastischen Materialparameter mit Hilfe frequenzabhängiger Nanoindentationsmethoden	45
4.2 Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung des ratenabhängigen Materialverhaltens mit Hilfe von Indentierungsdehnratenwechselfersuchen	47
4.3 Übersicht der experimentellen Parameter für die lokale Charakterisierung der viskoelastischen Materialparameter im Temperaturbereich von 23 °C–100 °C mit Hilfe frequenzabhängiger Nanoindentationsmethoden	50
4.4 Übersicht der charakteristischen Größen für die Auswertung der Mikrodruckversuche	56
5.1 Kennwerte der Benchmarksysteme auf Basis von hyperverzweigtem Polyethylenimin (PEI). In Anlehnung an [54] und [161]	64

5.2 Zusammenfassung der lokalen Materialkennwerte der untersuchten PHU-Duroplasten auf Basis der eingesetzten Indentationsmethoden (siehe Abschnitt 4.1 und Unterabschnitt 4.1.1)	72
5.3 Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der untersuchten PHU-Duroplasten auf Basis von hyperverzweigtem PEI	75
5.4 Literaturvergleich	77
6.1 Kennwerte der untersuchten PHU-Hybridmaterialien nach [144]	92
6.2 Aktivierungsparameter	124
7.1 Gegenüberstellung der $\tan \delta$ -Werte auf Basis von dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) und frequenzabhängigen Hochtemperaturindentationsexperimenten (Nanoindenter). Die Ermittlung der mikroskaligen Kennwerte erfolgte mit Hilfe von Nomogrammen	159
7.2 Modellparameter nach erfolgreicher Anwendung der HN-Beziehung	163

ANHANG A

Helium-Ionen-Mikroskopie

Die Helium-Ionen-Mikroskopie stellt die jüngste Entwicklung der Mikroskopie mit geladenen Teilchen dar. Gegenüber der etablierten Rasterelektronenmikroskopie oder der Ionenstrahlmikroskopie mittels fokussierten Galliumionen unterscheidet sich das Helium-Ionen-Mikroskop (HIM) speziell durch die Art der Erzeugung des Ionenstrahls in einer Gas-Feld-Ionenquelle. Nachfolgend soll der prinzipielle Aufbau sowie die Besonderheiten der Strahl- und Bilderzeugung vorgestellt werden. Grundlagen der Heliumionen-Mikroskopie werden ausführlich in [195, 196] erläutert, weshalb an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird.

Abbildung A.1 zeigt den grundlegenden Aufbau eines HIM sowie eine schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse zur Strahlerzeugung im Quellenbereich. Die Erzeugung des Ionenstrahls basiert auf Feldionisationsprozessen. Dazu wird eine atomar spitz zulaufende Wolframnadel im Ultrahochvakuum auf $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, positiv gegenüber der Extraktorblende vorgespannt und mit Helium-Gas umspült. Durch die lokal an der Spitze herrschende hohe Feldstärke kommt es zur Ionisation der Gasatome, wobei Elektronen durch Tunnelprozesse an die Wolframnadel abgegeben werden. Die erzeugten positiv geladenen Heliumionen werden von der

ebenfalls positiv geladenen Nadel abgestoßen und in Richtung der negativ vorgespannten Extraktorblende beschleunigt. Im HIM wird die Wolframna-

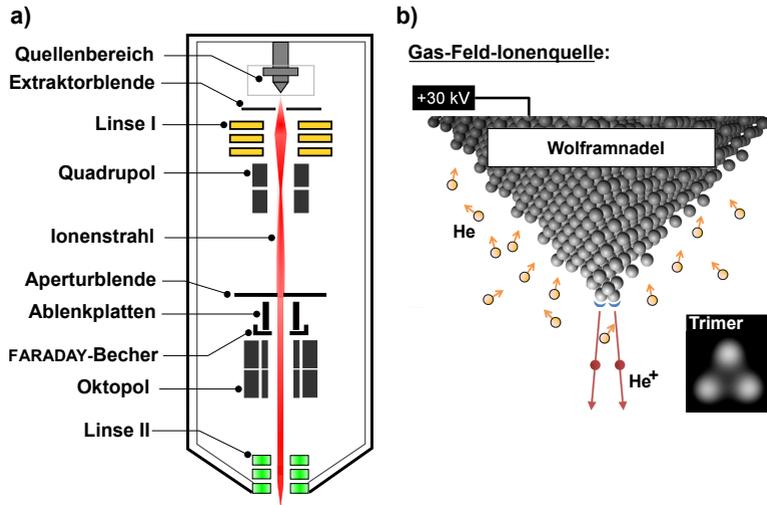


Abbildung A.1: a) Aufbau eines Helium-Ionen-Mikroskops (nach Zeiss NanoFab Manual). b) Schematische Darstellung einer Gas-Feld-Ionenquelle sowie der ablaufenden Prozesse zur Strahlerzeugung im Quellenbereich, nach [196].

del so präpariert, dass deren Spitze in nur drei Atomen endet. Jedes der drei Spitzenatome des sogenannten Trimers (siehe Abbildung A.1 b)) wird durch den Feldionisationsprozess zur „Quelle“ eines Ionenstrahls. Der intensivste Heliumionenstrahl des Trimers wird ausgewählt und gezielt in die Optik des Mikroskops gelenkt und ausgerichtet. Nach Verlassen des Quellenbereiches wird der Ionenstrahl durch eine Linse fokussiert sowie mit Hilfe eines Quadrupols dessen Lage und Richtung korrigiert und anschließend durch die Aperturblende weiter gebündelt. Durch Ablenkplatten werden die Ionen weiter in einen Faraday-Becher gelenkt und der Ionenstrom bestimmt. Eventuell auftretende Verkippung oder Astigmatismus kann nachfolgend mit Hilfe eines Oktopols eliminiert werden. Gleichzeitig dient der Oktopol

dazu, den Ionenstrahl über die Probenoberfläche zu rastern. Über eine zweite Linse wird dieser erneut fokussiert und trifft dann auf das abzubildende Objekt.

Zur Bildgebung dienen standardmäßig Sekundärelektronen (SE), wobei nur SE aus den obersten Nanometern einer Oberfläche nennenswert zum Signal beitragen. Im Falle eines REM werden die Elektronen des Strahls in der Probe schnell gestreut, was dazu führt, dass SE aus einem vielfach größeren Bereich als der Strahl selbst emittiert werden [196]. Heliumionen dringen bei gleicher Beschleunigungsspannung deutlich weiter in das Substrat ein. Dadurch weitet sich der Strahl erst in Tiefen auf, aus denen SE das Substrat nicht mehr verlassen können [195, 196]. Somit kann eine extrem hohe Oberflächenempfindlichkeit und Auflösung erreicht werden.

Vorrangige Zielstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mittels HIM stellte die Aufklärung der ablaufenden mikromechanischen Verformungsprozesse dar. In diesen Zusammenhang erfolgten post-mortem Analysen der Verformungsmorphologie ausgewählter PHU-Beschichtungen und Mikrodrucksäulen mit Hilfe eines HIM vom Typ *ORION NanoFab* sowie dessen Vorgängermodell *ORION Plus* (Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland). Der Heliumionenstrahl wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei Strömen von 0,1 pA–1,2 pA betrieben. Es wurde eine 10 µm Lochblende bei Spot Control 5 gewählt. Die SE wurden durch einen Everhart-Thornley Detektor bei einer grid-Spannung von 500 V gesammelt. Der Arbeitsabstand variierte zwischen 8 mm–22 mm je nach Probengeometrie und Aufnahmebedingung. Bedingt durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit von Polymeren wurde zur Ladungskompensation während der Bildgebung eine sogenannte „Flood Gun“ eingesetzt. Diese bringt gezielt Elektronen mit niedriger kinetischer Energie auf die Probenoberfläche und wirkt somit einer positiven Aufladung der Probe entgegen.

ANHANG B

SRIM-Simulationen

Als meist unerwünschte Begleiterscheinung kommt es bedingt durch die Wechselwirkungen von hochenergetischen Ionen in Materie zur Beeinflussung des bestrahlten Materials und dessen Struktur. Zur Abschätzung der daraus resultierenden Ionenreichweiten im Festkörper besteht die Möglichkeit auf semiempirische Datensammlungen zurückzugreifen, welche heutzutage in entsprechender Simulationssoftware frei zugänglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das SRIM (**ST**opping **R**ange of **I**ons in **M**atter) / TRIM (**TR**ansport of **I**ons in **M**atter)-Softwarepaket [197] in der Version 2013,00 verwendet. Seit der Entwicklung und Einführung von SRIM/TRIM im Jahre 1985 wurde der Softwarecode kontinuierlich verbessert und um neue theoretische Modelle und experimentelle Daten erweitert. Der Code berechnet dabei die Ionenbahnen als Folge von elastischen Wechselwirkungen mit den Atomen des Targets. Dabei wird das Target als völlig amorph angenommen und lediglich über die Dichte und chemische Zusammensetzung spezifiziert, wodurch das Bremsvermögen für sich darin bewegende energetische Teilchen genau definiert ist. Im Falle einer Verlagerung von Atomen, wie sie aus einer Ion-Atom-Kollision resultieren kann, können bei ausreichend hohem Energietransfer weitere Atome entfernt und sogenannte Stoßkaskaden eingeleitet werden.

Die Rückstoßatome dieser Stoßkaskaden können ebenfalls anhand der Simulationsergebnisse visualisiert werden.

Die SRIM/TRIM-Simulationen sollen im Rahmen dieser Arbeit eine erste Abschätzungen über die Implantationstiefe sowie Verlagerung von Atomen, wie sie im Rahmen der Präparation der Mikrodrucksäulen mittels fokussierten Gallium-Ionen (siehe Unterabschnitt 4.3.1) zu erwarten sind, erlauben. Hierfür wurde Epoxidharz als Targetmaterial gewählt, da es als strukturverwandtes Polymer für die untersuchten PHU-Hybridssysteme angesehen werden kann. Abbildung B.1 a) zeigt die simulierten SRIM/TRIM-Ergebnisse der Gallium-Implantation (1000 Ionen) bei einer kinetischen Energie von 30 keV unter einem Einfallswinkel von 0° . Das Trajektorienbündel der einfallenden Ionen (rote Pfade) repräsentiert die projizierte Darstellung des dreidimensionalen Wechselwirkungsvolumens mit einer Implantationstiefe von ~ 65 nm. Die laterale Ausbreitung bewegt sich im Bereich von ± 25 nm. An dieser Stelle sei jedoch anzumerken, dass die in SRIM/TRIM durchgeführten Simulationen von einer punktförmigen Quelle ausgehen. In der Realität unterliegt jedoch das Dichteprofil eines Ionenstrahls einer Gauß-ähnlichen Verteilung. Folglich werden die Randbereiche des Ionenstrahls mit geringerer Ionenintensität in den simulierten Ergebnissen nicht berücksichtigt. Ergänzend dazu sind in Abbildung B.1 b) die berechneten Trajektorien der durch Stoßkaskaden verlagerten Targetatome gezeigt. Blaue Pfade repräsentieren die verlagerten Wasserstoffatome, während Kohlenstoff grün und Sauerstoff pink dargestellt werden. Auffällig ist die größere Implantationstiefe, die sich bis zu ~ 80 nm tief in das Polymer erstreckt. Zudem ist die laterale Ausdehnung mit ± 60 nm deutlich größer gegenüber den eindringenden Ionen (Abbildung B.1 a)). Im Vergleich zu Metallen dringen die Ionen viel tiefer in das Polymer ein, was zu einem verhältnismäßig großen Wechselwirkungsvolumen führt.

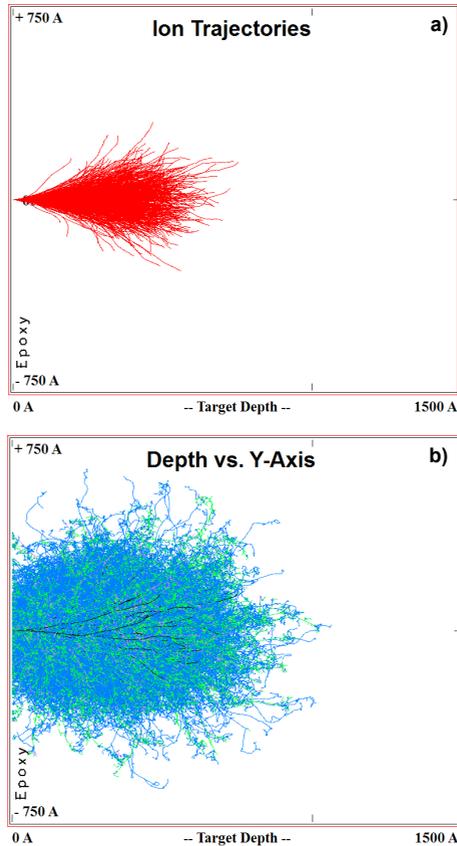


Abbildung B.1: SRIM/TRIM-Simulationen der Gallium-Ionenimplantation in Epoxidharz bei einer Ionenenergie von 30 keV unter einem Einfallswinkel von 0° . **a)** Trajektorienbündel (rote Pfade) der einfallenden Gallium-Ionen (1000 Ionen) mit einer Implantationstiefe von ~ 65 nm und einer lateralen Ausdehnung von ± 25 nm. **b)** Trajektorien der durch Stoßkaskaden verlagerten Kohlen- und Wasserstoffatome (grüne und blaue Pfade) sowie Sauerstoffatome (pinke Pfade). Die Implantationstiefe (~ 80 nm) und laterale Ausdehnung der Rückstoßatome (± 60 nm) erstreckt sich über einen deutlich größeren Bereich gegenüber den einfallenden Ionen. Im Koordinatensystem von SRIM/TRIM steht die x-Achse parallel zur Oberflächennormalen und entspricht der Targettiefe, während die y-Achse parallel zur Targetoberfläche liegt.

Es ist bekannt, dass hochenergetische Gallium-Ionen eine Aufspaltung und Neuvernetzung von Polymerketten induzieren und zur Ausbildung einer spröden Oberflächenschicht führen können [174–176]. Weiterhin können vergleichbare Effekte durch die Wechselwirkung zwischen den Rückstoßatomen und Polymerketten hervorgerufen werden [198]. Basierend auf den simulierten SRIM/TRIM-Ergebnissen gemäß Abbildung B.1 ist festzuhalten, dass das vernetzte Epoxidharz Veränderungen bis in Tiefen von ~ 90 nm durch das Ionenbombardement erfährt. Es ist demnach anzunehmen, dass die beschriebenen Ergebnisse in gleichem Maße auf die strukturverwandten PHU-Hybridssysteme dieser Arbeit übertragbar sind.