
Mechanische Spektroskopie an PMMA-Systemen: Nichtlineares Verhalten und UV-aktive Blockcopolymere

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doktor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Stefanie Finkhäuser

aus Kassel



Göttingen, 2016

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Konrad Samwer	1. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs	Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. Konrad Samwer	1. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen
-------------------------	---

Korreferent:

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs	Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen
-----------------------------	--

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Philipp Vana	Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Stefan Mathias	1. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Wolfram Kollatschny	Institut für Astrophysik Georg-August-Universität Göttingen
Dr. Richard Vink	Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2016

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Gläser und der Glasübergang	11
2.1.1. Der Glasbegriff	11
2.1.2. Glasübergang in Polymersystemen	12
2.1.3. Relaxationen im Glaszustand	13
2.1.4. Relaxationszeiten	15
2.1.5. Potentielle Energielandschaft	17
2.2. Mechanische Eigenschaften von Gläsern	19
2.2.1. Viskoelastizität	19
2.2.2. Dynamisch mechanische Spektroskopie an viskoelastischen Materialien	20
2.3. Charakteristische Eigenschaften von Polymeren	22
2.3.1. Struktur der Polymere	22
2.3.2. Polymerdynamik	23
2.3.3. Blockcopolymerer und Mikrophasenseparation	25
2.4. Nichtlineares Verhalten amorpher Materie	27
2.4.1. Nichtlineare Antwort	27
2.4.2. Box Modell und dielektrische Spektroskopie	31
2.4.3. Kooperativität und höhere nichtlineare Suszeptibilitäten	32
3. Experimentelle Methoden	35
3.1. Polymerproben	35
3.2. Thermogravimetrische Analyse	36
3.3. Dynamisch mechanische Messungen	38
3.3.1. Aufbau und Spezifikation	38
3.3.2. Zugversuch	39
3.3.3. Biegebalkenexperiment	40
3.3.4. Temperaturskans der Blockcopolymerer	40
3.3.5. Versuche mit UV-Bestrahlung	42
3.3.6. LAOS-Messtechnik und Modifikation DMA8000	42
3.4. Kleinwinkel-Röntgenstreuung	45
3.5. Rasterkraftmikroskopie	45

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA	49
4.1. Grundlegende mechanische Eigenschaften	49
4.2. Nichtlinearität in dynamisch mechanischen Messungen	51
4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte	57
4.3.1. Nichtlineares zeitabhängiges Verhalten von PMMA ^E	58
4.3.2. Nichtlineares zeitabhängiges Verhaltens für PMMA ^G	63
4.3.3. Quantifizierung der nichtlinearen Effekte über die Nachgiebigkeiten höherer Ordnung	67
4.3.4. Zeitkonstanten	68
4.3.5. Zusammenfassung der Ergebnisse	70
4.4. Diskussion	72
4.4.1. Detektion des nichtlinearen Verhaltens an PMMA ^E	72
4.4.2. Zeitabhängige Messungen	74
4.4.3. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Plateauwerte für PMMA ^E	75
4.4.4. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Plateauwerte für PMMA ^G	77
4.4.5. Vergleich der Messungen an PMMA ^E und PMMA ^G	77
4.4.6. Relaxationszeiten	78
5. UV-aktive Blockcopolymere	81
5.1. Thermische Stabilität	81
5.2. Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften	83
5.2.1. Einzelne Komponenten der BCPs	83
5.2.2. Blockcopolymere	85
5.3. Kleinwinkelröntgenstreuung	90
5.4. Lichtinduziertes Crosslinking und Decrosslinking	92
5.5. Ordnungs-Unordnungs-Übergang	96
5.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	100
5.7. Diskussion	100
5.7.1. Morphologie	101
5.7.2. Vernetzung und Entnetzung mit UV-Licht	106
5.7.3. Ordnungs-Unordnungsübergang	109
6. Zusammenfassung und Ausblick	111
Literatur	120
Abbildungen	126
A. Anhang	127
B. Abkürzungen	133

1. Einleitung

Polymere sind große Moleküle, die aus einzelnen Einheiten, den Monomeren zusammengesetzt sind. Polymerische Materialien werden in allen Bereichen des täglichen Lebens angetroffen und werden häufig aufgrund ihrer besonderen mechanischen Eigenschaften geschätzt. Schon vor dem Beginn der Kunststoffindustrie, die durch die Vulkanisierung des Gummi (1839) ihren Anfang nahm, war beispielsweise Seide aufgrund ihrer starken Festigkeit und einem gleichzeitigen geringen Gewicht sehr geschätzt. Nachdem Staudinger Anfang der 1920er Jahre mit seiner Arbeit den Grundstein für die moderne Makromolekulare Chemie gelegt hatte ([88], [87]) folgte eine rasante Entwicklung neuer synthetischer Polymerwerkstoffe. Insbesondere das zunehmende Verständnis der Verknüpfung der Struktur der Polymere mit ihren physikalischen Eigenschaften, hat dazu geführt, dass eine Vielzahl neuer Kunststoffe mit speziellen auf ihre Anwendung zugeschnittenen mechanischen Eigenschaften entwickelt wurden. Beispiele dafür sind moderne Autoreifen, funktionelle Textilfasern und Anwendungen in der Lebensmittel- oder Kosmetikindustrie.

Ein physikalisches Phänomen, welches unter anderem für die mechanischen Eigenschaften einer Vielzahl polymerer Werkstoffe grundlegend ist, ist der Glasübergang. Große Wichtigkeit besitzt er für die Produktion, da viele Kunststoffe im Glaszustand geformt werden können und er bestimmt das mechanische Verhalten grundlegend. Der Glasübergang und seine Physik sind bis heute nicht vollständig verstanden und daher Gegenstand aktueller Forschung in der Festkörperphysik. Insbesondere das Verhalten von Gläsern unter dem Einfluss großer externer Felder ist bisher kaum erforscht. Während der Verarbeitung vieler amorpher Polymerwerkstoffe, wie beispielsweise dem Spritzgussverfahren, wird das Material jedoch häufig sehr großen Spannungen ausgesetzt, so dass das Verhalten des Materials sich nicht mehr mit den wohlbekannten einfachen linearen Zusammenhängen beschreiben lässt. Amorphe Materialien verhalten sich bei niedrigen Temperaturen und kleinen Spannungen quasi elastisch, zeigen also global eine lineare Abhängigkeit von Dehnung und Spannung. Werden Temperatur oder Spannung ausreichend groß, so wird nichtlineares Verhalten beobachtet. Um diesen Übergang vom linearen zum nichtlinearen Verhalten zu charakterisieren, wird mechanische Spektroskopie mit großen Amplituden verwendet. Die auftretende Nichtlinearität ist eng mit der Struktur des amorphen Materials verknüpft und kann daher zu weiteren Informationen über die Natur und den mikroskopischen Hintergrund des Glasüberganges führen.

Der Glasübergang ist das bestimmende physikalische Phänomen in amorphen Polymeren. Jedoch gibt es viele Polymersysteme, die in einem ganz oder teilweise geord-

1. Einleitung

neten Zustand vorliegen. Insbesondere die Blockcopolymere, also Polymere die aus zwei Blöcken unterschiedlicher Monomere bestehen, haben in letzter Zeit viel Interesse auf sich gezogen. Aufgrund der Mikrophasenseparation die zur Ausbildung von geordneten Strukturen im Nanometerbereich führt, sind sie besonders interessant für Anwendungen. Ein Überblick über die jüngsten Anwendungen ist in [80] zu finden.

Besonders interessant sind hierbei UV-aktive Blockcopolymersysteme, da es möglich ist durch eine Bestrahlung mit UV-Licht die Polymere zu vernetzen. Dadurch können Nichtgleichgewichtszustände eingefroren werden und somit im Detail untersucht werden. Auch Übergänge zwischen zwei Nichtgleichgewichtszuständen sind somit experimentell zugänglich. Die mechanischen Eigenschaften von einem solchen System sind von großem Interesse, da die mikrophasenseparierte Struktur für eine heterogene Verteilung der lokalen mechanischen Eigenschaften sorgt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei verschiedenen Schwerpunkten. Einerseits wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Auftreten höherer nichtlinearer Beiträge mittels mechanischer Spektroskopie für Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Dafür wurde in Anlehnung an dielektrische Messungen bei großen Feldern, ein Experiment entwickelt, das diese Messmethode für das mechanische Verhalten überträgt. Die Ergebnisse dieser mechanischen Messungen werden in dieser Arbeit auf Konsistenz überprüft. Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Mikrophasenseparation von UV-aktiven Blockcopolymeren. Dafür wurden Blockcopolymere verschiedener Zusammensetzung mithilfe dynamisch mechanischer Messungen hinsichtlich ihrer temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften untersucht. Insbesondere wurde auch untersucht, ob eine lichtinduzierte Vernetzung sowie eine Entnetzung der Blockcopolymere möglich ist. Zunächst werden im Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen bereitgestellt. Im anschließenden Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Techniken behandelt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Messungen zum nichtlinearen mechanischen Verhalten von PMMA im Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Das Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen an den UV-aktiven Blockcopolymeren und deren Diskussion. Abschließend wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

Dieser Abschnitt der Arbeit behandelt die theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge, die zum Verständnis der folgenden Kapitel benötigt werden.

2.1. Gläser und der Glasübergang

2.1.1. Der Glasbegriff

Als Glas werden in der Physik amorphe Feststoffe bezeichnet, die einen Glasübergang zeigen [28]. Amorphe Materialien zeigen im Gegensatz zu Kristallen keine langreichweitige Ordnung ihrer mikroskopischen Bausteine. Diese mikroskopischen Bausteine können, wie im Fall der metallischen Gläser, einzelne Atome sein, oder auch relativ große Moleküle wie in einem Polymer. Somit gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien in der Klasse der Gläser, was zu einer großen Bandbreite physikalischer Phänomene auf diesem Gebiet führt. Besonders interessant ist dabei jedoch, dass diese Materialien trotzdem ein universelles Verhalten, den Glasübergang zeigen. Dieser ist bis heute noch nicht vollständig verstanden.

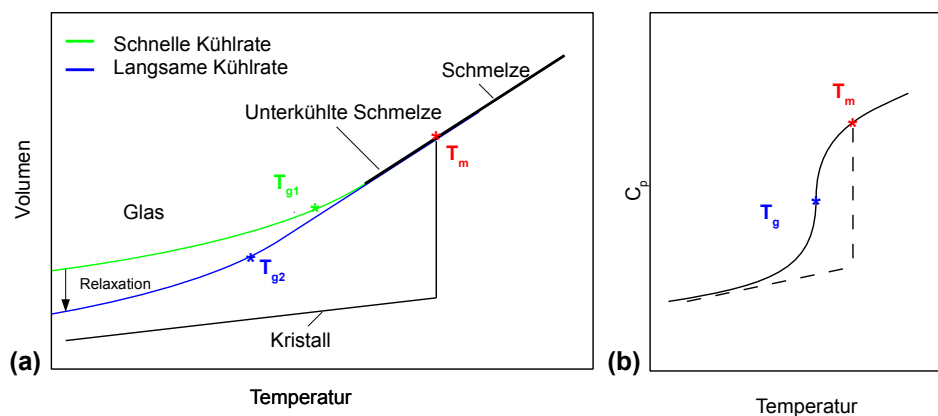


Abb. 2.1.: Schematisch dargestellte Temperaturabhängigkeit (a) des Volumens eines Glasbildners, (b) der spezifischen Wärme eines Glases. Nach [28]

Wird ein glasbildendes Material so schnell abgekühlt, dass Kristallisation vermieden wird, so zeigt sich mit sinkender Temperatur ein Abfall des Volumens, dessen Steigung sich an einem gewissen Punkt, dem Glasübergang ändert. Dies ist in der

2. Theoretische Grundlagen

Abbildung 2.1(a) dargestellt. Im Gegensatz zur Klassifikation der Kristallisation, welche eindeutig ein Phasenübergang 1.Ordnung ist, kann der Glasübergang nicht eindeutig im Ehrenfest'schen Schema eingeordnet werden, obwohl er einige Züge eines Phasenüberganges 2.Ordnung zeigt. Sollte es sich nämlich beim Glasübergang um einen Phasenübergang 2.Ordnung handeln, so erwartet man nach Ehrenfest [26] einerseits eine Unstetigkeit in der 1.Ableitung der Gibbschen Enthalpie, also z.B. im Volumen oder der Entropie und zudem einen Sprung in einer 2.Ableitung der Gibbschen Enthalpie, beispielsweise in der spezifischen Wärme c_p , die experimentell gut zugänglich ist. Die Abbildung 2.1(b) zeigt den schematischen Verlauf von c_p für ein Glas. Es wird jedoch statt eines Sprunges eine s-förmige Stufe beobachtet. Die Höhe der Stufe in c_p gibt Aufschluss, ob es sich um einen starken Glasbildner oder einen fragilen Glasbildner handelt. Die Einteilung in starke und fragile Gläser wird im Abschnitt 2.1.3 genauer thematisiert. Ein weiterer Unterschied zu einem klassischen Phasenübergang ist, dass der Glasübergang kühlratenabhängig ist. Je langsamer das Material gekühlt wird, desto geringer ist die beobachtete Glastemperatur. Es herrscht folglich auch kein Gleichgewichtszustand bei T_g , was eine Voraussetzung für eine echte thermodynamische Umwandlung ist. Häufig wird von einem metastabilen Gleichgewicht gesprochen. Da der Glasübergang kein echter thermodynamischer Phasenübergang ist, ist sein experimentell bestimmter Wert abhängig von den äußeren Parametern der Messung, sowie von der gewählten Messmethode. Damit sind Glasübergangstemperaturen nur dann direkt reproduzierbar, wenn das Material eine identische Vorgeschichte durchlaufen hat, und mit identischen Messparametern mit der gleichen Methode gemessen wird. Um diese Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit stets das gleiche Temperaturprotokoll und dieselben Messparameter verwendet.

2.1.2. Glasübergang in Polymersystemen

Viele Polymere sind sehr gute Glasbildner und zeigen häufig auch gar keine Kristallisation. Dies liegt an der komplexen und häufig stark unsymmetrischen Molekülstruktur, sowie der hohen Viskosität in der flüssigen Phase. Die Höhe der Glasübergangstemperatur ist bei Polymeren durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Betreffend die chemische Struktur, hat die Flexibilität der Hauptkette, die durch die Konstituenten festgelegt ist, den größten Einfluss. Dabei ist es von Bedeutung, ob die Strukturelemente um die Achse der Hauptkette verdrehbar sind. Bei einer festen Temperatur haben die Polymere mit höheren Glastemperaturen zudem typischerweise auch einen höheren Modul. Beispielsweise ist Polyethylen sehr flexibel und zeigt daher ein niedriges T_g von -133°C . Im Gegensatz dazu weist Polymethylmethacrylat eine relativ hohe Glasübergangstemperatur von ca. 105°C auf. Desweiteren führen große Seitengruppen zu einer Festigung der Hauptkette. Insbesondere große polare Seitengruppen führen zu einem erhöhten T_g [92]. Verzweigung und Vernetzung führen zu einer reduzierten Beweglichkeit der Hauptkette und führen daher häufig auch zu einer höheren Glastemperatur [62].

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Höhe des Glasüberganges hat die Molmasse M_W der Polymere. Für größere Molmassen werden höhere Werte von T_g beobachtet und es gilt der folgende empirische Zusammenhang, die sogenannte Flory-Fox-Gleichung [31]:

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

Hierbei ist $T_{g,\infty}$ die theoretische Glastemperatur für das Polymer mit unendlicher Molmasse und K eine Konstante >0 . Das bedeutet, dass für kleine Molmassen ($< 10^2$) die beobachtete Glastemperatur linear mit M_W ansteigt. Für größere Molmassen wird die Abhängigkeit geringer und sättigt schließlich bei sehr hohen Molmassen ($\approx 10^4 \text{ g/mol} - 10^5 \text{ g/mol}$).

2.1.3. Relaxationen im Glaszustand

Dynamische Prozesse spielen eine große Rolle bei der Beschreibung von Gläsern, denn der Glasübergang kann als ein Einfrieren der Molekulardynamik im Material verstanden werden. Im Hinblick auf diese Dynamik wird die experimentelle Beobachtungszeit sehr wichtig. Die Zeiten τ , die für molekulare Bewegungen und Umorientierungen im Glas nötig sind erstrecken sich in der Nähe der Glastemperatur typischerweise in einer Größenordnung von $\tau \approx 100\text{s}$. Besonders die Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Festkörper ist abhängig von der Beobachtungszeit, denn typische Gläser verhalten sich für kurze Beobachtungszeiten wie ein Festkörper und doch fließen sie und zeigen bei langen Beobachtungszeiten ein flüssigkeitsartiges Verhalten. Diese Charakteristik von Gläsern gleichzeitig viskos und elastisch zu reagieren wird als Viskoelastizität bezeichnet und in Abschnitt 2.2.1 näher erläutert. Trotzdem kann die Viskosität herangezogen werden um zwischen Flüssigkeit und Glas zu unterscheiden. Es wurde festgelegt, dass ein amorphes Material dann als eine Flüssigkeit bezeichnet wird, wenn die Viskosität η unterhalb von 10^{12} Pas liegt. Damit kann über die Viskosität die Glastemperatur wie folgt definiert werden :

$$T_g = T(\eta = 10^{12} \text{ Pas}) = T(\tau = 100 \text{ s}) \quad (2.2)$$

Die Viskosität eines Glases im flüssigen Zustand ändert sich sehr stark bei Annäherung an T_g . Sie erstreckt sich dabei über bis zu 16 Größenordnungen. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für verschiedene glasbildende Materialien ist in Abbildung 2.2, dem Angell-Plot abgebildet. Dabei wurde der Logarithmus der Viskosität gegen die inverse Temperatur multipliziert mit T_g aufgetragen. Messgrößen, denen thermisch aktivierte Sprünge über eine Energiebarriere E zugrundeliegen zeigen in einer Auftragung gegen $1/T$ typischerweise eine Gerade, deren Steigung gegen $1/k_B T$ die Höhe der Energiebarriere liefert [43]. Dieses Arrhenius-Verhalten wird jedoch nur von einem Teil der Gläser gezeigt. Sie werden als starke Gläser bezeichnet.

2. Theoretische Grundlagen

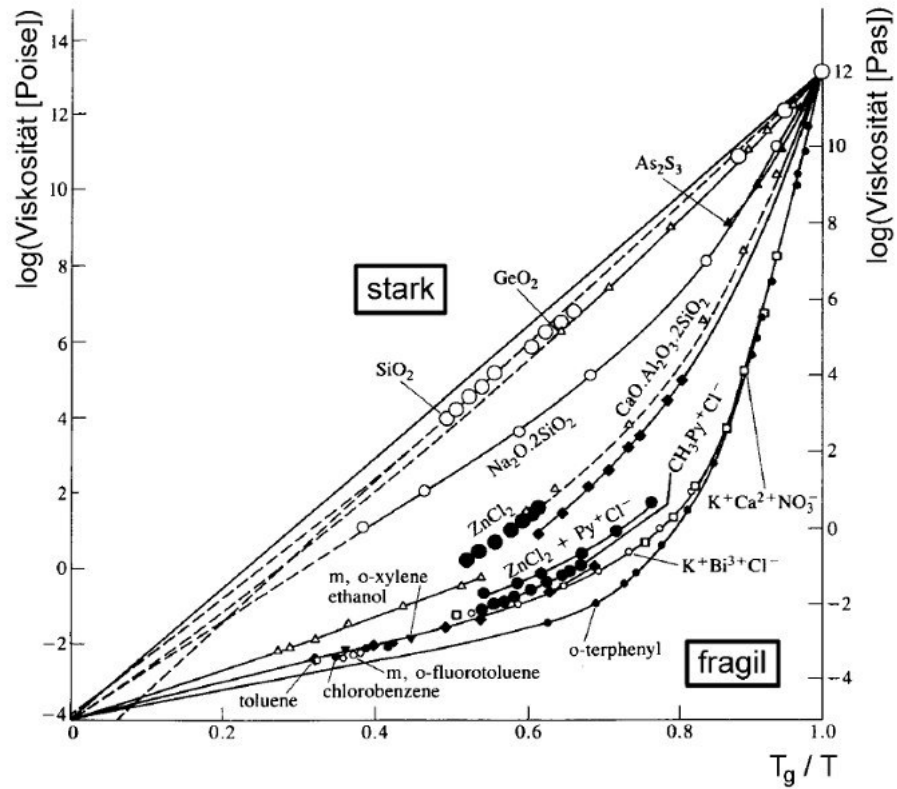


Abb. 2.2.: Angell-Plot: Temperaturabhängigkeit der Viskosität oberhalb der Glasstemperatur für verschiedene Gläser [1].

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Die andere Klasse von Gläsern zeigt einen gekrümmten Verlauf im Angell-Plot. Sie werden als fragil bezeichnet und ihre temperaturabhängige Viskosität lässt sich mittels des Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetzes beschreiben [96], [32], [90]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_{VFT}}{T - T_{VFT}}\right) \quad (2.4)$$

Um zwischen starken und fragilen Gläsern zu unterscheiden, wird ein Fragilitätsindex m definiert.

$$m = \left. \frac{d \log \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T_g=T} \quad (2.5)$$

Die meisten Polymere zeigen ein fragiles Verhalten. Für hohe Temperaturen geht das Vogel-Fulcher-Tammann Gesetz in ein Arrhenius-Verhalten [2] mit der Energiebarriere D über, während es mit sinkender Temperatur eine Zunahme der effektiven Energiebarriere zeigt.

2.1.4. Relaxationszeiten

Zunächst soll anhand eines einzelnen Relaxators (Debye-Relaxator, [21]) das Verhalten eines rein thermisch aktivierten Prozesses erläutert werden. Zugrunde liege ein Doppelmuldenpotential mit der Energiebarriere E . Die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens von einer der Mulden in die andere zu gelangen hängt von der äußeren Temperatur ab. Ist die Energie im System kleiner als E_A , so kann das Teilchen lediglich eine harmonische Schwingung der Frequenz f_0 in einer der Mulden ausführen. Die Häufigkeit der Sprünge über die Barriere kann über eine Sprungfrequenz f_s beschrieben werden.

$$f_s = f_0 \cdot \exp(-E_A/k_B T) \quad (2.6)$$

Liegt eine der Mulden tiefer, so ist es wahrscheinlicher das Teilchen nach einer Zeit t dort zu finden. Für eine Messgröße ϕ , die von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens abhängt, ergibt sich dann ein exponentieller Abfall mit einer Relaxationszeit τ .

$$\phi(t) = \phi_0 \exp(f_s t) = \phi_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2.7)$$

Im Experiment ist dieses Verhalten jedoch für den Glasübergang nicht typisch. Ein Prozess mit einer einzelnen Relaxationszeit ist der β -Prozess, der bei Temperaturen unterhalb von T_g auftritt und häufig im Experiment als eine Flanke des α -Peaks beobachtet wird. Stattdessen folgen die Daten für einen Glasübergang häufig dem

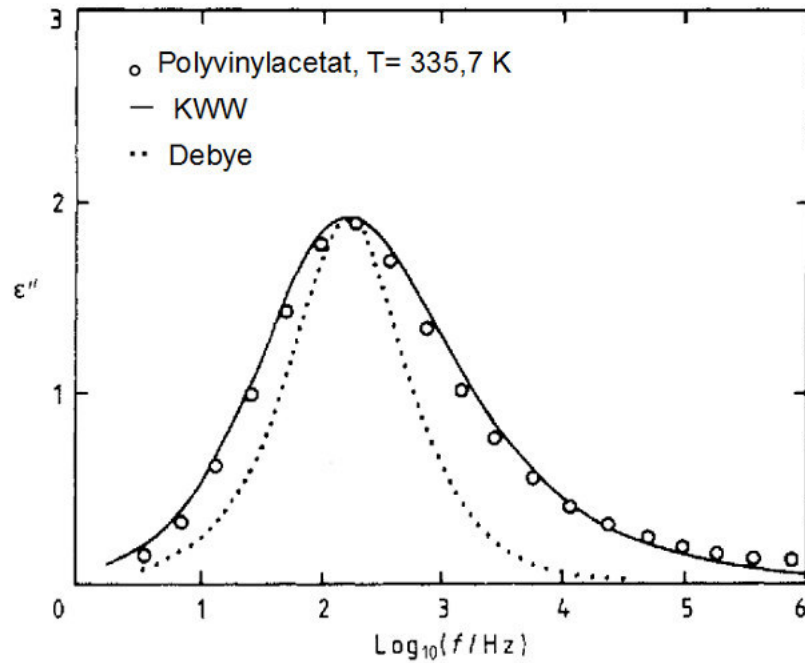


Abb. 2.3.: Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes ϵ'' aus [54]. Die Messung stammt von Ishida et al. [53].

empirischen Kohlrausch-William-Watts-Gesetz [58], [99]:

$$\phi(t) = \phi_0 \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (2.8)$$

Es handelt sich hierbei um eine gestreckte Exponentialfunktion (Streckfaktor $\beta < 1$). Im Frequenzraum zeigen die Debye- und die KWW-Funktion das in Abbildung 2.3 dargestellte Verhalten. Deutlich ist, dass die Kohlrauschfunktion eine breitere und zudem unsymmetrische Frequenzverteilung liefert. Als Erklärung für diesen in Experimenten häufig gefundenen Zusammenhang gibt es verschiedene Ansätze. Der einfachste geht von einer homogenen Verteilung aus, so dass überall im amorphen Material das gestreckte KWW-Relaxationsverhalten beobachtet würde. Es gibt jedoch viele Veröffentlichungen über das Auftreten von dynamischen Heterogenitäten in amorphen Materialien, die im Gegensatz zu dieser einfachen Vorstellung sind. Eine Übersicht dieser Veröffentlichungen bietet das Review [84]. Grundlage der dynamischen Heterogenitäten ist die Annahme, dass es im Material eine statistische Verteilung von schnell und langsam relaxierenden Bereichen gibt, die zu dem beobachteten Kohlrauschverhalten führen. Es handelt sich also um ein kooperatives Phänomen, bei dem es verschiedene Beiträge zu den Relaxationszeiten gibt. Im Abschnitt 2.4 wird das Konzept der dynamischen Heterogenitäten ausführlich behandelt.

Desweiteren, kann eine Verknüpfung des KWW-Exponenten β mit dem Fragilitäts-

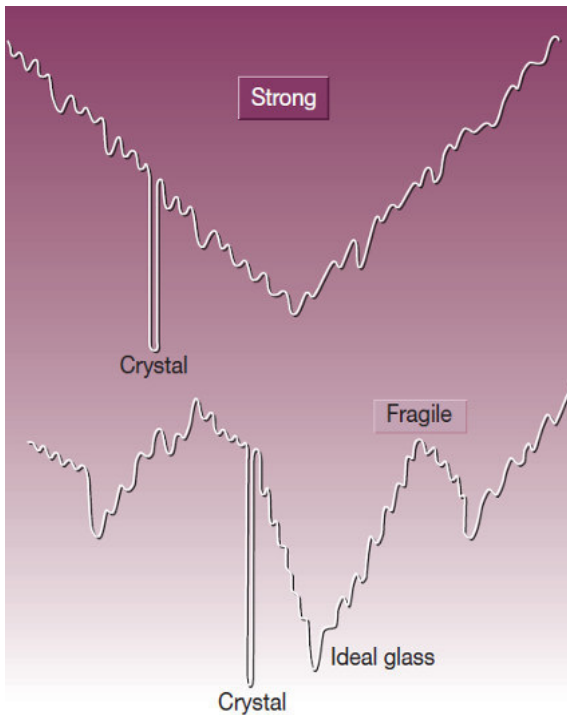


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung der PEL für ein starkes und ein fragiles Glas (aus [20])

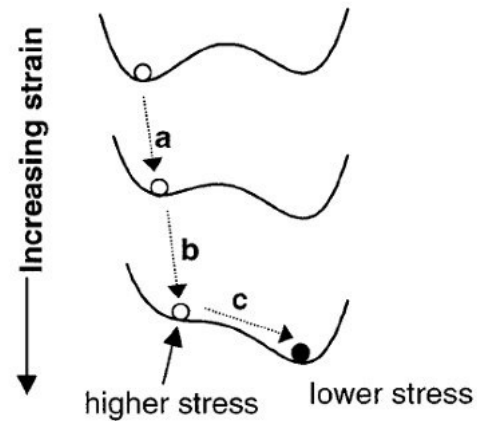


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung des Einflusses von mechanischer Dehnung auf eine Energiebarriere. [60]

index m beobachtet werden: Nach Böhmer gilt der empirische Zusammenhang [4]:

$$m \approx (250 \pm 30) - 320 \cdot \beta_{KWW} \quad (2.9)$$

Für das in dieser Arbeit untersuchte Polymethylmethacrylate wird in der Literatur [69] ein Wert von 0,34 für β_{KWW} im Bereich des Glasüberganges gefunden.

2.1.5. Potentielle Energielandschaft

Im folgenden Abschnitt soll das Konzept einer potentiellen Energielandschaft (PEL) zur Beschreibung der Phänomenologie von glasbildenden Systemen nach Debenedetti und Stillinger [20] vorgestellt werden. Den Grundgedanken für diese Beschreibung legte Goldstein 1969 [36], als er für die potentielle Energie von Gläsern eine Struktur vorschlug, die durch Energiebarrieren gekennzeichnet ist, welche hoch sind im Vergleich zur thermischen Energie. Die Funktion der potentiellen Energie $V(r_1, \dots, r_N)$ für ein System aus N Teilchen ist abhängig von den jeweils 3 Ortskoordinaten jedes der Teilchen. Da es im Festkörper zu vielen Wechselwirkungen der Teilchen untereinander kommt, müssen diese berücksichtigt werden. Damit ergibt sich eine N -Teilchen Funktion, so dass die Funktion der potentiellen Energie V ein $3(N-1)$ -dimensionales

2. Theoretische Grundlagen

Objekt ist. Diese multidimensionale Energiefunktion wird als die potentielle Energielandschaft bezeichnet. Handelt es sich bei den Teilchen nicht um einzelne Atome, sondern beispielsweise um Moleküle, so kommen zusätzliche Freiheitsgrade für Orientierung und Rotation dazu. Eine schematische Darstellung der potentiellen Energielandschaft ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Von besonderem Interesse sind die globalen Minima, und die Barrieren zwischen ihnen. Dabei unterscheidet man sogenannte Megabasins, welche durch eine besonders niedrige potentielle Energie gekennzeichnet sind und Subbasins, die eine Art Unterstruktur bilden, da zwischen ihnen die Barrieren vergleichsweise niedrig sind. Die PEL für ein N-Teilchen System bei konstantem Volumen ist fest und das unterschiedliche Verhalten des Materials wird darauf zurückgeführt, dass je nach äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck, verschiedene Bereiche der PEL zugänglich sind. Das dynamische Verhalten des Materials ist dabei dadurch bestimmt, wie in Abhängigkeit der Temperatur die PEL erkundet wird, während die Art, wie sich die Landschaft aufgrund von Änderungen der Dichte verformt, die mechanischen Eigenschaften festlegt [42].

Anhand von Molekular-dynamischen Simulationen konnten drei verschiedene Temperaturbereiche gefunden werden, in denen jeweils die PEL auf bestimmte Weise erkundet wird [79]. Für sehr hohe Temperaturen ist die Dynamik des Systems temperaturunabhängig, da die Barrieren im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein sind und damit dem System die gesamte Energielandschaft zugänglich ist (freie Diffusion). Für tiefere Temperaturen gibt es einige Barrieren, welche hoch sind im Vergleich der thermischen Energie, so dass das System in einem bestimmten Bereich der PEL „gefangen“ ist. Hierbei ändert sich das Verhalten und für die strukturelle Relaxation wird das gestreckte exponentielle Verhalten beobachtet. Damit wird die Aktivierungsenergie temperaturabhängig und steigt mit sinkender Temperatur. Sobald die Temperatur so niedrig ist, dass das System in einem einzelnen Minimum gefangen ist, spricht man von einem Glas. Dabei wird die Tiefe dieses Minimums durch die Kühlrate bestimmt.

Es wird angenommen, dass für die Verteilung der jeweiligen Tiefen der Minima und die Höhe der Sattelpunkte entlang der Pfade benachbarter Basins ein Skalengesetz besteht, welches helfen könnte die Verknüpfung von Dynamik und Thermodynamik in Gläsern besser zu verstehen [20]. Wie im Abschnitt 2.1.3 beschrieben, werden für Gläser zwei verschiedene Arten von Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten bzw. der Viskosität beobachtet. Diese fragilen und starken Gläser können im Rahmen der PEL dadurch unterschieden werden, dass für starke Gläser eine relativ homogene PEL zugrundeliegt, welche jedoch durch ein einzelnes tiefes Minimum (Megabasin) gekennzeichnet ist. In einem fragilen Glas hingegen liegt die PEL sehr heterogen vor. Das bedeutet, es gibt mehrere Megabasins. In der Abbildung 2.4 ist jeweils die PEL für ein starkes und ein fragiles Glas dargestellt.

Im Experiment werden durch Temperaturänderung verschiedene Bereiche der PEL für die Probe zugänglich. Somit führt eine Erhöhung der Temperatur dazu, dass die mittlere Energie der besuchten lokalen Minima ebenfalls steigt. Dadurch lässt sich

eine fiktive Temperatur definieren, die angibt, welche Minima in der PEL für ein System im Gleichgewicht zugänglich sind. Weiteren Einfluss auf das Material hat eine mechanische Einwirkung durch äußere Spannungen. MD-Simulationen konnten zeigen, dass in einem System, welches sich in einem lokalen Minimum der PEL befindet, unter Dehnung zunächst kontinuierlich Spannung und Energie steigen, jedoch zusätzlich immer wieder sogenannte Stress drops beobachtet werden [22], [65], [95]. Es konnte gezeigt werden, dass externe Dehnung des Systems zum Verschwinden eines Energiminimums führt und damit das System in ein anderes Minimum mit einem geringeren Spannungszustand zwingt. Es werden folglich dehnungs-aktivierte Relaxationen für hohe externe Spannungen erwartet [60]. Dieses Szenario ist in der Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

2.2. Mechanische Eigenschaften von Gläsern

2.2.1. Viskoelastizität

Gläser zeigen viskoelastisches Verhalten, das bedeutet, sie reagieren sowohl elastisch als auch viskos auf eine äußere Spannung σ . Für ein rein elastisches Verhalten gilt das Hooksche Gesetz und die durch die äußere Spannung hervorgerufene Dehnung ϵ ist proportional zur Spannung.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass die untersuchten Materialien isotrop sind, wird hier auf eine vektorielle bzw. tensorielle Schreibweise verzichtet. Die Proportionalitätskonstante in der obigen Gleichung ist der Modul, er ist materialspezifisch. Flüssigkeiten hingegen zeigen eine Proportionalität der äußeren Spannung zur Änderung der Dehnung.

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.11)$$

Da Gläser beide Arten von Verhalten zeigen, gibt es verschiedene Modelle, die dieses mechanische Verhalten beschreiben. Dafür wird der viskose Anteil durch einen beweglichen Kolben in einer Flüssigkeit der Viskosität η beschrieben und der elastische Anteil durch eine Feder der Stärke E . Im Maxwellmodell werden diese beiden in Reihe hintereinander platziert. Dieses Modell beschreibt die Spannungsrelaxation, jedoch wird hier das in viskoelastischen Materialien beobachtete Kriechen nicht erfasst. Dafür kann eine Parallelschaltung von Kolben und Feder, das Kelvin-Voigt-Modell diesen Effekt beschreiben. Die Abbildung 2.6 zeigt beide Modelle.

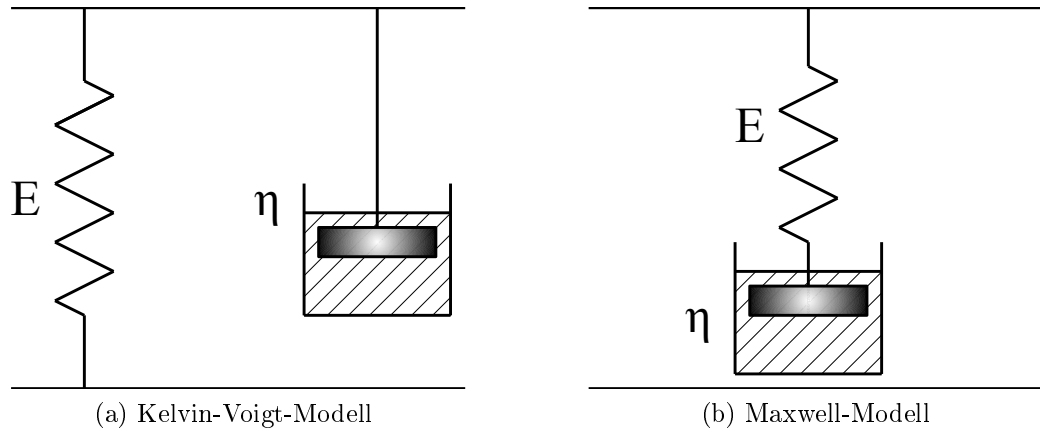


Abb. 2.6.: Einfache Modelle zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens nach [38]

2.2.2. Dynamisch mechanische Spektroskopie an viskoelastischen Materialien

Dynamisch mechanische Spektroskopie (kurz: DMA, Dynamical Mechanical Analysis) ist ein kraftvolles Werkzeug bei der Charakterisierung viskoelastischer Materialien. Da das Material dynamisch beansprucht wird, können zeitabhängige Prozesse direkt beobachtet werden. Typische Messgrößen sind dabei der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' , sowie die Dämpfung, die über den $\tan \delta$ ausgedrückt wird. Diese Messgrößen und das Prinzip der dynamisch mechanischen Spektroskopie sollen im Folgenden beschrieben werden.

Dynamisch mechanische Spektroskopie beruht im wesentlichen darauf, dass das Probenmaterial einer sich periodisch ändernden externen Dehnung $\epsilon(t)$ ausgesetzt wird und die Antwort des Materials in Form der dafür benötigten zeitabhängigen Spannung beobachtet wird.

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

Die zeitabhängige Spannung σ zeigt typischerweise ebenfalls einen periodischen Verlauf mit einer Phasenverschiebung.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.13)$$

Häufig wird eine komplexe Darstellung gewählt und es können die komplexe Spannung σ^* und die komplexe Dehnung ϵ^* definiert werden:

$$\epsilon^*(t) = \epsilon_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (2.14)$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \cdot \exp(i\omega t - i\delta) = E^* \epsilon^*(t) = (E' + iE'') \epsilon^*(t) \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet E^* den komplexen Modul, der sich aus einem elastischen Anteil, der in Phase mit der Anregung ist (E') und einem viskosen Anteil (E'') zusammensetzt. Das viskose Verhalten ist durch Verlustprozesse im Material zurückzuführen und führt zu einer Phasenverschiebung δ . Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 2.7 schematisch dargestellt.

Dabei wird E' als Speichermodul oder auch Youngsmodul bezeichnet und E'' als Verlustmodul. Diese beiden Größen sind geometrieabhängig und können mithilfe des Geometriefaktors g aus Anregungskraft F und Auslenkung d bestimmt werden.

$$E' = E^* \cdot \sin \delta = \frac{F}{d} \cdot \frac{1}{g} \cdot \sin \delta \quad (2.16)$$

$$E'' = E^* \cdot \cos \delta = \frac{F}{d} \cdot \frac{1}{g} \cdot \cos \delta \quad (2.17)$$

Für die Messung kann entweder die Amplitude der dynamischen Spannung vom Gerät vorgegeben werden oder die Amplitude der Dehnung wird konstant gehalten. Typische Messgrößen für beide Messmethoden sind in der Tabelle 2.1 zu sehen (nach [104]). Dabei sind jeweils die elastischen Anteile mit einem Strich und die inelastischen mit zwei Strichen gekennzeichnet. Im Fall einer dehnungskontrollierten Messung, wird die Spannung aufgezeichnet und es können direkt der Speichermodul E' und der Verlustmodul E'' bestimmt werden. Für den spannungskontrollierten Fall wird analog die Dehnnachgiebigkeit (Compliance) gemessen. Im linearen Fall ist die Nachgiebigkeit jeweils der Kehrwert des Moduls. Kommen jedoch höhere harmonische Beiträge hinzu, so ist dieser einfache Zusammenhang nicht mehr gegeben.

Dehnungskontrolliert	Spannungskontrolliert
$\epsilon_0 = \text{const}$	$\sigma_0 = \text{const.}$
$\sigma(t) = \epsilon_0 \cdot E' \sin(\omega t) + \epsilon_0 \cdot E'' \cos(\omega t)$	$\epsilon(t) = \sigma_0 \cdot C' \sin(\omega t) + \sigma_0 \cdot C'' \cos(\omega t)$
$E^* = \frac{F}{d} \cdot \frac{1}{g} = \frac{\sigma}{\epsilon} = E' + iE''$	$C^* = \frac{d}{F} \cdot g = \frac{\epsilon}{\sigma} = C' + iC''$
$E' = E^* \cos \delta$	$C' = C^* \cos \delta$
$E'' = E^* \sin \delta$	$C'' = C^* \sin \delta$

Tab. 2.1.: Typische Größen der DMA, für dehnungs- und spannungskontrollierte Messungen nach [104].

2. Theoretische Grundlagen

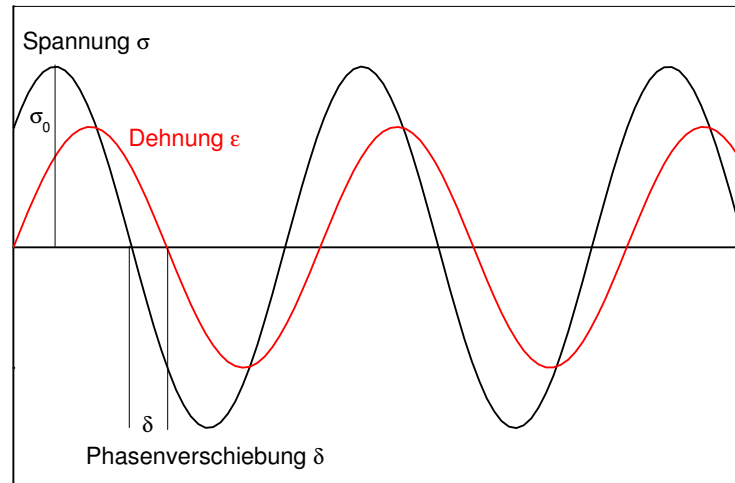


Abb. 2.7.: Der Phasenwinkel zwischen Anregung und Antwort ist ein Maß für den Verlust im Material.

2.3. Charakteristische Eigenschaften von Polymeren

2.3.1. Struktur der Polymere

Polymere, auch als Makromoleküle bezeichnet, bestehen aus einer großen Anzahl sich wiederholender molekularer Bausteine, den Monomeren, die durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Typischerweise bestehen diese Bausteine aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Die Anzahl der Monomere wird als Polymerisationsgrad N bezeichnet. Bei den meisten Polymeren, sind die Monomere über Kohlenstoffatome verbunden, so dass sich ein sogenanntes Polymerrückgrat aus Kohlenstoff bildet, von dem aus die Seitenketten abzweigen. Ein Beispiel für ein Monomer ist in Bild 2.8 gezeigt.

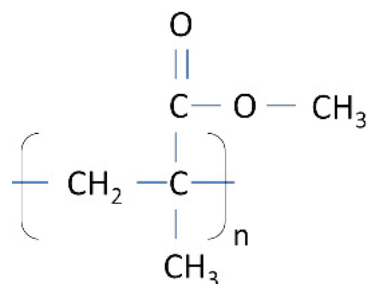


Abb. 2.8.: Monomereinheit von Polymethylmethacrylate (PMMA)

Die Herstellung von Polymeren liefert keinen einheitlichen Polymerisationsgrad, sondern eine Verteilung. Zur Charakterisierung dieser Verteilung der Molmassen kann einerseits das Gewichtsmittel \bar{M}_w und andererseits das Zahlenmittel \bar{M}_n bestimmt werden. Das Verhältnis dieser beiden Größen zueinander:

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.18)$$

gibt die Breite der Verteilung an und wird als Polydispersitätsindex bezeichnet [13]. Für eine monodisperse Probe, also Polymermaterial, bei dem alle Ketten den gleichen Polymerisationsgrad aufweisen, wäre er genau eins. Besteht ein Polymer aus verschiedenen Monomeren, so wird es als Copolymer bezeichnet. Die verschiedenen Monomere können dabei entweder statistisch angeordnet sein, oder in Blöcken aus jeweils einer Monomersorte, dies wird dann als Blockcopolymer bezeichnet.

2.3.2. Polymerdynamik

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren zeigen eine extrem große Bandbreite, welche auf die große Vielfalt an verschiedenen Polymerstrukturen zurückzuführen ist. Dadurch stehen dem Polymer eine Vielzahl verschiedener Bewegungsmöglichkeiten offen und der Frequenzbereich dieser Bewegungen erstreckt sich über einen Bereich von $10^{-3} - 10^{14}$ Hz [13]. Im Folgenden soll ein Überblick der wichtigsten dieser Polymerbewegungen gegeben werden. Bei sehr kleinen Temperaturen sind nur Molekülschwingungen möglich. Für höhere Temperaturen können dann Segmentbewegungen stattfinden. Dabei kann es sich beispielsweise um eine Rotation von Seitenketten handeln [85]. Bei diesen sekundären Bewegungsvorgängen bleibt die Konformation der Hauptkette jeweils nahezu konstant. Da aufgrund der großen Unterschiede in der Polymerstruktur sehr verschiedene Relaxationen auftreten können, sollen hier nur einige am Beispiel von PMMA kurz behandelt werden. Die Abbildung 2.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verlustmoduls. Es werden neben der α -Relaxation 3 weitere Peaks beobachtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass der β -Peak durch Seitenkettenbewegungen der Ester-Gruppen hervorgerufen wird, während bei kleineren Temperaturen die Bewegung von Methylgruppen der Hauptkette (γ) und der Seitenketten δ zu einem deutlichen Peak im Verlust führen [41].

Der bedeutendste Übergang ist jedoch der Glasübergang, der als α -Peak bezeichnet wird. Als mikroskopische Ursache wird hier eine Bewegung der Hauptkette gesehen, die sich in erster Näherung mithilfe des Rouse-Modells beschreiben lässt [78]. Das Rouse-Modell beschreibt ein Polymer anhand von Massepunkten, sogenannten Perlen, die mit Federn verbunden sind. Diese Rousesegmente unterliegen einerseits der Brownschen Bewegung aufgrund von thermischer Anregung und andererseits einer zusätzlichen stochastischen Verteilung von Kräften ($f_n(t)$). Dies führt zu einer

2. Theoretische Grundlagen

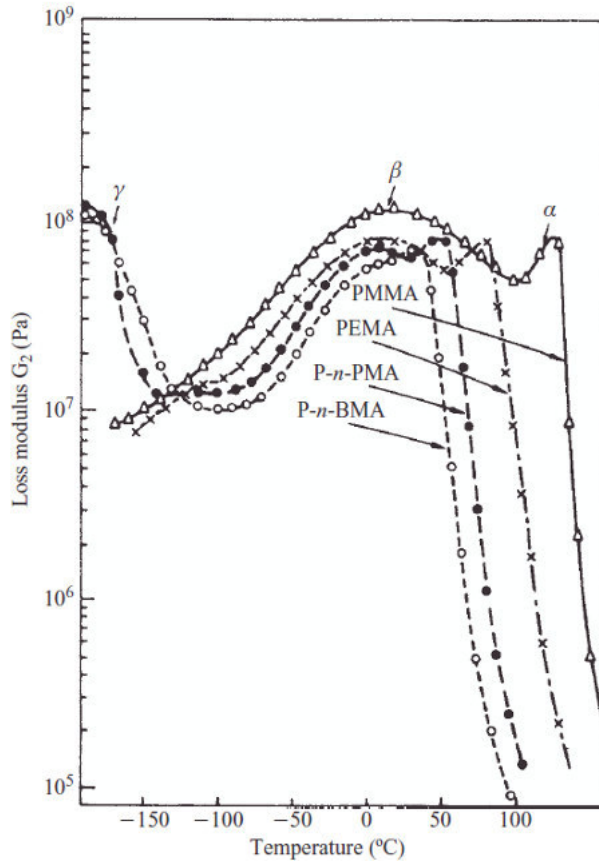


Abb. 2.9.: Temperaturabhängigkeit des Verlustmoduls für verschiedene Polymere [41].

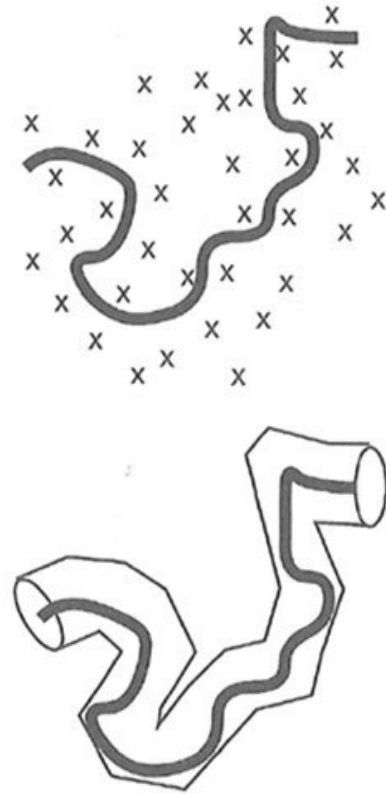


Abb. 2.10.: Schema der Reptation eines Polymers [56]

Langevin-Gleichung für jedes Segment n [43]:

$$\zeta \frac{d\vec{r}_n}{dt} = \frac{3k_B T}{a^2} (\vec{r}_{n+1} - 2\vec{r}_n) + \vec{f}_n \quad (2.19)$$

Dabei stellt ζ den Reibungskoeffizient pro Segment und a die Segmentlänge dar. Daraus kann schließlich die folgende Relaxationszeit ermittelt werden:

$$\tau_R = \frac{\xi N^2 a^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (2.20)$$

Bei diesem Modell sind jedoch einige wichtige Eigenschaften von Polymeren nicht berücksichtigt. So werden Volumenwechselwirkungen und topographische Wechselwirkungen der Ketten untereinander ausgeschlossen, so dass sich im Modell die Ketten durchdringen können. Damit ist das Rouse-Modell geeignet die Kurzzeitdynamik in Polymerschmelzen gut zu beschreiben, da hier noch keine großskaligen Bewegungen der Kette erfasst werden. Für längere Zeiten wird erwartet, dass es zu Fließprozessen

sen kommt und daher Volumenausschlusseffekte wichtig werden. Dies wird durch das nachfolgend beschriebene Reptationsmodell erfasst [35], [24]. Dieses Modell ist besonders geeignet, den Fließprozess in verknäulten Polymerschmelzen zu beschreiben. Aufgrund der Verknäulung der Polymere untereinander, kann eine einzelne Polymerkette seine Position nur verändern, indem sie sich zwischen den anderen Polymeren hindurchschlängelt. Zur Beschreibung dieser Schlängelbewegung (Reptation) wird zunächst eine Röhre definiert, durch die sich das Polymer bewegt. Diese Röhre wird gebildet durch die Begrenzungen der anderen Polymere. In der Abbildung 2.10 ist dies schematisch dargestellt. Da die Anzahl der Verschlaufungspunkte grundlegend durch die Molmasse der Polymere bestimmt ist, kann mit diesem Modell der Zusammenhang von Relaxationszeit und Molmasse der Polymere bestimmt werden. Dabei wird in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [27] der Zusammenhang $\tau \propto M^3$ gefunden.

2.3.3. Blockcopolymere und Mikrophasenseparation

Blockcopolymere bestehen aus zwei oder mehr Blöcken einer Monomersorte. Sind nur zwei verschiedene Monomere A und B vertreten, so wird das Polymer als Diblockcopolymer bezeichnet. Neben dem Polymerisationsgrad sind diese Polymere vor allem durch die Zusammensetzung f gekennzeichnet. Dabei bezeichnet f den Volumenanteil der Komponente A des Polymers. Damit kann für die beiden Blöcke jeweils ein spezifischer Polymerisationsgrad $N_A = fN$ beziehungsweise $N_B = (1 - f)N$ angegeben werden. Von besonderem Interesse ist die Wechselwirkung zwischen den Blöcken, die die Mischbarkeit der beiden Blöcke bestimmt. Diese Mischbarkeit wird durch den temperaturabhängigen Flory-Huggins Parameter χ beschrieben. Besteht eine Tendenz zur Entmischung, so können sich jedoch die kovalent aneinander gebundenen Blöcke nicht makroskopisch entmischen, sondern dies nur im Bereich ihrer Größenordnung tun. Dies führt zur Bildung von sogenannten Mikrophasen. Die Abbildung 2.11 veranschaulicht dies schematisch. Mit steigender Temperatur sinkt jedoch der Flory Huggins Parameter und es kann zu einer Mischung der Phasen kommen. Diesen temperaturgetriebenen Übergang bezeichnet man als Ordnungs-Unordnungs-Übergang (kurz : ODT von engl. Order to Disorder Transition).

Abhängig von der Zusammensetzung f des Blockcopolymers werden eine Vielzahl verschiedener Morphologien der Mikrophasen beobachtet. Diese Morphologien können beispielsweise Lamellen, geordnete Zylinder oder Kugeln auf einem bcc-Gitter sein. Besonders etabliert zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie ist die Rasterkraftmikroskopie, die im Abschnitt 3.5 behandelt wird. Die Abbildung 2.12 zeigt ein theoretisches Phasendiagramm nach Bates. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen können auch verschiedene mechanische Eigenschaften der Phasen beobachtet werden.

Für binäre Polymermischungen können anhand der Werte von T_g zusätzlich Aussagen über die Kompatibilität der Mischungen getroffen werden. Eine perfekte Misch-

2. Theoretische Grundlagen

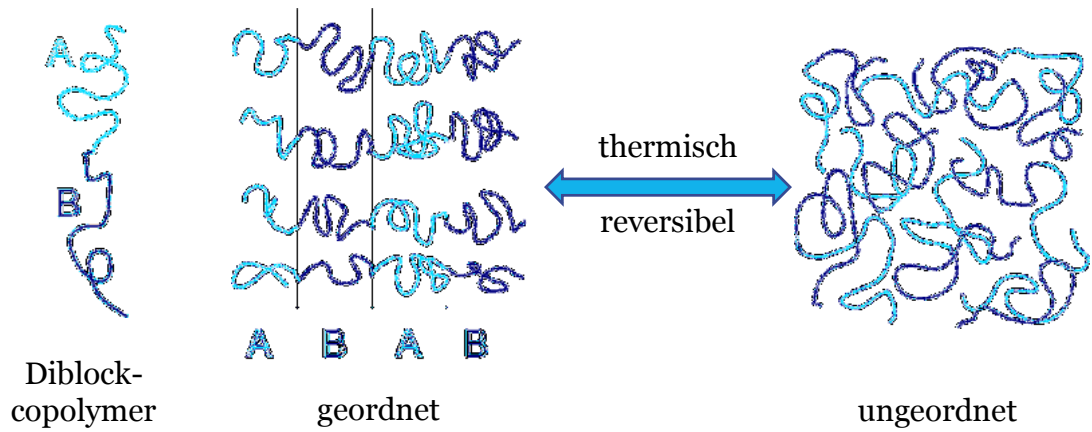


Abb. 2.11.: Ein Diblockcopolymer kann nur auf Längenskalen entsprechend der Polymerlänge entmischen. Mit steigender Temperatur wird die Entropie erhöht, so dass es zu einem ungeordneten Zustand kommt. Nach [6]

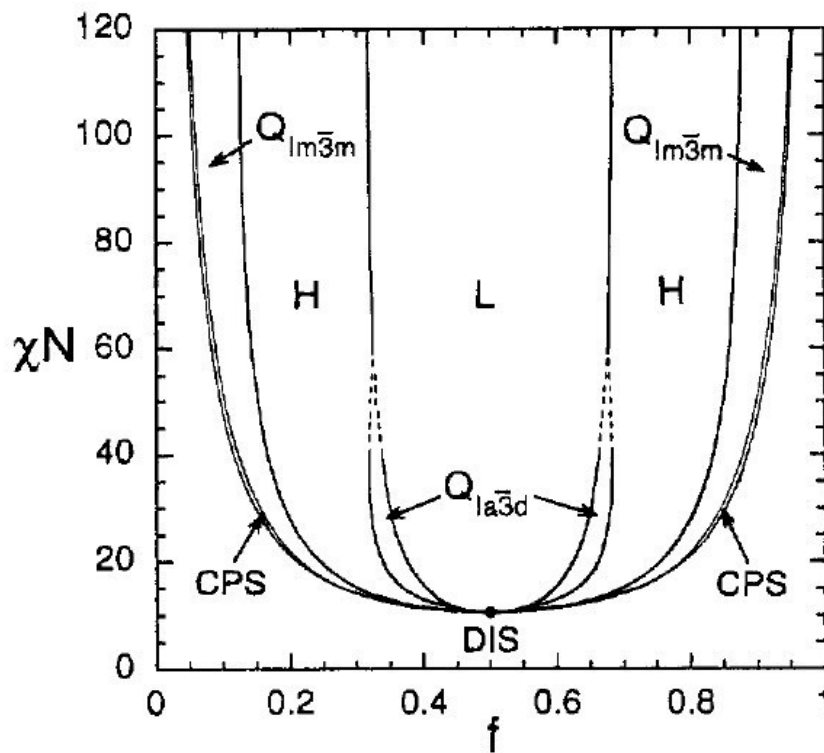


Abb. 2.12.: Theoretisches Phasendiagramm für ein symmetrisches Blockcopolymer nach [64].

barkeit zeigt sich in diesem Fall durch die Beobachtung einer einzigen Glastemperatur. Für nicht mischbare Systeme werden zwei einzelne Glastemperaturen erwartet, die mit der Komposition f der Zusammensetzung variieren [15].

Aus den mechanischen Daten der in dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymere können jedoch wenig Rückschlüsse auf die vorliegenden Morphologien der untersuchten Probensysteme geschlossen werden. Das hier untersuchte BCP besteht nämlich aus einem weichen BA-Block und einem harten PMMA-Block, so dass für Proben verschiedener Zusammensetzung auch ohne Berücksichtigung der Morphologie eine signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften erwartet wird. Daher können Proben verschiedener Zusammensetzung nicht anhand ihrer globalen mechanischen Eigenschaften bestimmten Morphologien zugeordnet werden. Stattdessen kann mithilfe des Rasterkraftmikroskops anhand der Oberflächentopologie die Morphologie bestimmt werden. Falls ein Übergang jedoch von einer Struktur zu einer anderen mithilfe der Temperatur erreicht wird, so ist dies direkt in den mechanischen Eigenschaften zu beobachten.

2.4. Nichtlineares Verhalten amorpher Materie

In diesem Abschnitt soll kurz in das nichtlineare Verhalten amorpher Materialien eingeführt werden. Zunächst wird ein Überblick gegeben, wann nichtlineares Verhalten auftritt und die zu erwartenden nichtlinearen Beiträge werden eingeführt. Anschließend wird das Box-Modell vorgestellt, welches erfolgreich die nichtlinearen Effekte für einige Experimente der dielektrischen Spektroskopie erklärt. Am Ende wird die Verknüpfung der nichtlinearen Suszeptibilitäten mit N_{corr} , der Zahl der korrelierten Teilchen im Glas vorgestellt.

2.4.1. Nichtlineare Antwort

Typische Versuche an amorphen Materialien beschränken sich auf den Bereich kleiner externer Felder, so dass eine lineare Beschreibung, bei der die Antwort des Materials proportional zum äußeren Feld ist, das Materialverhalten gut wiedergibt. In Anwendungen werden Materialien häufig jedoch solch großen Spannungen ausgesetzt, bei denen die sich die Materialantwort nicht mehr durch einen einfachen linearen Zusammenhang beschreiben lässt. Desweiteren können durch hohe Anregungsspannungen zusätzliche mikroskopische materialpsepezifische Eigenschaften der Probe sichtbar werden. Beispielsweise kann bei Polymeren Information über die Topologie und die Verzweigung gewonnen werden. Insbesondere ist jedoch die nichtlineare Antwort in amorphen Materialien als Folge ihrer komplexen langreichweitigen Struktur zu verstehen und kann daher weiteren Aufschluss über die komplexe Dynamik der Flüssigkeiten geben.

Neben der Anregungsamplitude haben vor allem die äußeren Bedingungen unter de-

2. Theoretische Grundlagen

nen ein Experiment abläuft Einfluss darauf, ob nichtlineares Verhalten beobachtet wird. Diese äußeren Parameter sind beispielsweise Temperatur und Druck. Sie beeinflussen die materialspezifische Relaxationszeit τ_0 , in welcher das Material vollständig relaxieren kann. Daneben ist auch die charakteristische Beobachtungszeit des Experimentes t_{be} von Bedeutung und kann mit der Relaxationszeit über die Deborahzahl $De = \frac{\tau_0}{t_{be}}$ verknüpft werden. Große Werte von De werden für kurze Beanspruchung oder lange Relaxationszeiten erreicht, so dass für diese Experimente ein elastisches Verhalten beobachtet wird. Experimente mit Deborahzahlen nahe Null beobachten den Fließprozess eines Materials. Das bedeutet das Material kann innerhalb der Beobachtungszeit vollständig relaxieren und verhält sich damit wie eine Newtonsche Flüssigkeit. Dies tritt auf, wenn die Relaxation entweder sehr schnell ist oder das Experiment entsprechend lange dauert. Für $De \approx 1$ tritt das in Abschnitt 2.2.1 behandelte viskoelastische Verhalten auf. Wird die Deborahzahl in Zusammenhang zur externen Anregungsamplitude gesetzt, so ergibt sich das von Pipkin entwickelte Diagramm (Abbildung 2.13) anhand dessen eine Abschätzung getroffen werden kann, ob sich ein Material in einem Experiment nichtlinear verhält.

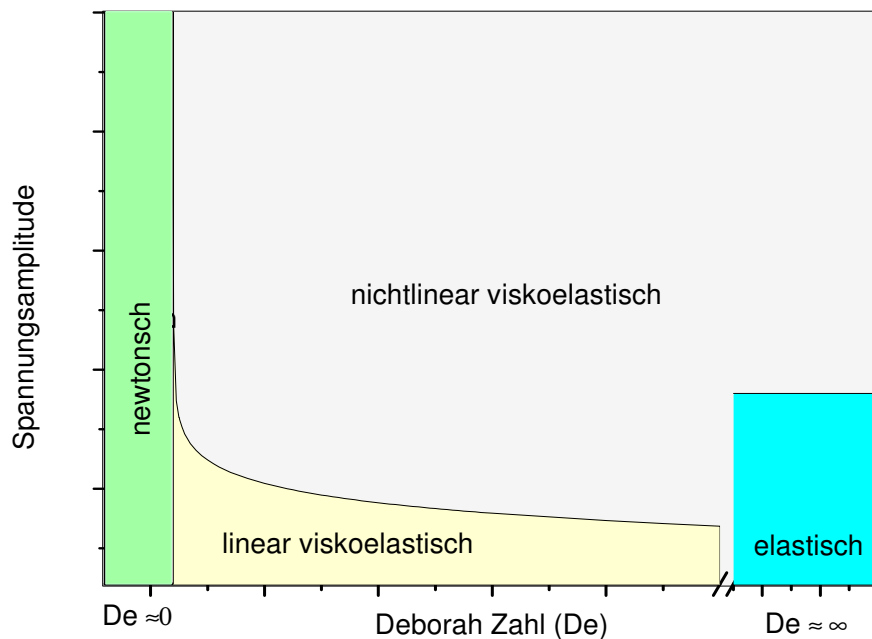


Abb. 2.13.: *Mechanisches Verhalten von Materialien in Abhängigkeit der Deborahzahl und der Spannungsamplitude. [68]*

Ein typisches Experiment, um komplexe Flüssigkeiten im nichtlinearen Bereich zu untersuchen, ist das Anlegen eines äußeren periodischen Feldes mit großer Amplitude. Die hohe Amplitude sorgt dafür, dass man sich im oberen Teil des Diagrammes

bewegt und das Material nichtlineares Verhalten zeigt. Mithilfe des periodischen Feldes können direkt, die in Abschnitt 2.2.2 behandelten, dynamischen Größen untersucht werden. Im Folgenden sollen die benötigten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des nichtlinearen Verhaltens in Anlehnung an [16] bereitgestellt werden. Die Formeln werden für die in dieser Arbeit verwendeten dynamisch mechanischen Spektroskopie angegeben. Sie sind jedoch für andere Spektroskopiearten analog zu formulieren.

Ein Material werde einer äußeren mit der Frequenz ω oszillierenden Spannung $\sigma(t)$ ausgesetzt.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (2.21)$$

Das Material wird darauf mit einer zeitabhängigen Dehnung reagieren, die sich nach dem externen Spannungsfeld entwickeln läßt. Für einen symmetrischen Messaufbau, bei dem die Spannungsozillation um die Nulllinie stattfindet ($|\sigma(t)| = |\sigma(t + \pi)|$) muss die Antwortfunktion eine ungerade Funktion sein, so dass keine geraden Terme erlaubt sind.

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^{\infty} C_1(t-t')\sigma(t')dt' + \int \int \int_{-\infty}^{\infty} C_3(t-t'_1, t-t'_2, t-t'_3) \times \sigma(t'_1)\sigma(t'_2)\sigma(t'_3)dt'_1dt'_2dt'_3 + \dots \quad (2.22)$$

Dabei ist C_1 die lineare Nachgiebigkeit und C_3 die kubische nichtlineare Nachgiebigkeit in der Zeitdomäne. Der Übersicht halber wird die Entwicklung nach dem kubischen Term abgebrochen, sie kann jedoch analog weitergeführt werden für Terme höherer Ordnung. Mit dem Feld aus Gleichung 2.21 kann die Dehnung in Gleichung 2.22 fouriertransformiert werden und es ergibt sich folgender Zusammenhang in der Frequenzdomäne [16]:

$$\epsilon(t) = \sigma_0 \left| \hat{C}_1 \right| \cos(\omega t - \delta_1) + \frac{3}{4} \sigma_0^3 \left| \hat{C}_1^{(3)} \right| \cos(\omega t - \delta_1^{(3)}) + \dots + \frac{1}{4} \sigma_0^3 \left| \hat{C}_3^{(3)} \right| \cos(3\omega t - \delta_3^{(3)}) + \dots \quad (2.23)$$

Es zeigt sich, dass es zwei verschiedene Nachgiebigkeiten dritter Ordnung gibt. Beide sind proportional zu σ_0^3 , jedoch treten sie bei jeweils verschiedenen Frequenzen auf. $C_1^{(3)}$ ist der Beitrag dritter Ordnung bei der fundamentalen Frequenz, während $C_3^{(3)}$ bei der 3. Harmonischen auftritt.

Damit ergeben sich für die Dehnungsantwort bei der fundamentalen Frequenz ω und bei der dritten harmonischen Frequenz 3ω jeweils die folgenden Dehnungsamplituden $\hat{\epsilon}_1$ und $\hat{\epsilon}_3$ (nach [16],[72]):

$$\hat{\epsilon}_1 = \hat{C}_1 \sigma_0 + \frac{3}{4} \hat{C}_1^{(3)} \sigma_0^3 + \frac{5}{8} \hat{C}_1^{(5)} \sigma_0^5 + \frac{35}{64} \hat{C}_1^{(7)} \sigma_0^7 + \dots \quad (2.24)$$

$$\hat{\epsilon}_3 = \frac{1}{4} \hat{C}_3^{(3)} \sigma_0^3 + \frac{5}{16} \hat{C}_3^{(5)} \sigma_0^5 + \frac{21}{64} \hat{C}_3^{(7)} \sigma_0^7 + \dots \quad (2.25)$$

2. Theoretische Grundlagen

Zunächst soll die Antwortfunktion bei der fundamentalen Frequenz $\hat{\epsilon}_1$ betrachtet werden. Der dominierende Term ist dabei die Nachgiebigkeit C_1 , wird diese in Imaginär- und Realteil zerlegt, so ergeben sich die aus der linearen Beschreibung bekannten Größen C' (Speichernachgiebigkeit) und C'' (Verlustnachgiebigkeit).

Soll die nichtlineare Antwort bei der Fundamentalen direkt mit dem linearen Fall verglichen werden, so kann ein $\Delta \ln \hat{C}$ definiert werden, welches den nichtlinearen Beitrag zur fundamentalen Antwort beschreibt.

$$\hat{\epsilon}_1 = \hat{C}_1 \sigma_0 + \frac{3}{4} \hat{C}_1^{(3)} \sigma_0^3 = \hat{C}_1 \sigma_0 \left(1 + \underbrace{\frac{3}{4} \lambda_1^{(3)} \sigma_0^2}_{\Delta \ln C} \right) = \hat{C}_1^{nl}(\sigma) \sigma_0 \quad (2.26)$$

$$\Rightarrow \Delta \ln \hat{C}(\sigma) = \frac{C_1^{nl}(\sigma) - \hat{C}_1}{\hat{C}_1} \quad (2.27)$$

Damit kann $\Delta \ln \hat{C}(\sigma)$ bestimmt werden, indem zunächst im linearen Bereich bei kleinen Anregungen \hat{C}_1 gemessen wird. Anschließend wird bei großer Spannungsamplitude im nichtlinearen Bereich gemessen, so dass die Nachgiebigkeit \hat{C}_1^{nl} erhalten wird, welche zusätzlich nichtlineare Beiträge enthält. Es wird erwartet, dass $\Delta \ln \hat{C}$ mit dem Quadrat der Anregungsamplitude skaliert.

Die andere Herangehensweise versucht die Quantifizierung der nichtlinearen Effekte über die Beiträge bei den höheren harmonischen Frequenzen. Zunächst wird dabei stets die Antwort bei der 3. Harmonischen untersucht, da diese den größten Beitrag liefert. Jedoch können auch weitere höhere Harmonische ausgewertet werden, wenn deren Intensität ausreichend ist.

Vergleicht man die Amplitude bei der fundamentalen Frequenz mit der der Amplitude der 3. Harmonischen, so ergibt sich:

$$\frac{\hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1} = \frac{\frac{1}{4} \hat{C}_3^{(3)} \sigma_0^3}{\hat{C}_1 \sigma_0 + \frac{3}{4} \hat{C}_1^{(3)} \sigma_0^2} = \frac{\frac{1}{4} \hat{C}_1 \lambda_3^{(3)} \sigma_0^3}{\hat{C}_1 \sigma_0 \left(1 + \underbrace{\frac{3}{4} \lambda_1^{(3)} \sigma_0^2}_{\Delta \ln C} \right)} \quad (2.28)$$

Es werden folglich die nachfolgenden Zusammenhänge im Experiment erwartet. Für die Antwort bei der fundamentalen Frequenz wird zunächst ein linearer Verlauf beobachtet, welcher bei großen Amplituden von diesem Verhalten abweicht. Diese Abweichung kann auf einen zusätzlichen Beitrag $\Delta \ln \hat{C}$ zurückgeführt werden. Dieser Beitrag soll mit dem Quadrat der Spannungsamplitude σ_0^2 wachsen. Für die Dehnungsantwort bei der dritten Harmonischen wird erwartet, dass diese mit σ_0^3 wächst. In Gleichung 2.28 ist das Verhältnis der Antwort bei der dritten Harmonischen und der Fundamentalen dargestellt. In erster Näherung kann der Beitrag $\Delta \ln C$ vernachlässigt werden, da er im Vergleich zu $\hat{C}_1 \sigma_0$ ungefähr nur 1% ausmacht. Damit ergibt

sich für das Verhältnis der Amplituden.

$$\frac{A_3}{A_1} \propto \frac{\sigma_0^3}{\sigma_0^1} = \sigma_0^2 \quad (2.29)$$

Also wird eine Abhängigkeit von σ_0^2 erwartet.

2.4.2. Box Modell und dielektrische Spektroskopie

Im Folgenden soll im Zusammenhang der dielektrischen Spektroskopie ein Modell für das Auftreten nicht linearer zeitabhängiger Beiträge, das sogenannte „Box Modell“, vorgestellt werden. Die dielektrische Spektroskopie steht mit der mechanischen Spektroskopie in einem engen Zusammenhang. Typischerweise wird hierbei die Polarisation einer Probe als Antwort auf ein elektrisches Wechselfeld in Abhängigkeit dessen Frequenz bestimmt. Besonders hervorzuheben ist hierbei der große Frequenzbereich von 10^{-6} bis 10^{12} Hz, der experimentell zugänglich ist. Dies führt dazu, dass die in amorphen Materialien auftretenden molekularen Bewegungen hinsichtlich ihrer Zeitskalen sehr detailliert untersucht werden können.

Vor allem in Hinblick auf das Konzept der dynamischen Heterogenitäten, als Ursache für das beobachtete gestreckt exponentielle Relaxationsverhalten, konnte die dielektrische Spektroskopie einen experimentellen Nachweis liefern [81]. Für diesen Nachweis wurde die Methode des dielektrischen Lochbrennens verwendet. Dabei wird jeweils ein Subensemble des Materials selektiert, indem mit einer bestimmten Frequenz angeregt wird. Anschließend wird das Absorptionsspektrum der Probe gemessen und die dadurch entstandene Veränderung $\Delta\epsilon''$ des Verlustspektrums beobachtet. Die Abbildung 2.14 zeigt die erwarteten Absorptionsspektren für den Fall, dass das Spektrum auf eine heterogene Verteilung oder auf eine homogene Verteilung zurückzuführen ist. Dabei wird für das homogene Szenario lediglich eine Verschiebung des gesamten Spektrums erwartet. Für den heterogenen Fall hingegen entsteht bei der Frequenz der angeregten Mode ein Loch, da diese aufgrund der aufgenommenen Energie nun eine beschleunigte Dynamik besitzt und damit nun bei höherer Frequenz beiträgt (inverses Loch).

Im Kontext des dielektrischen Lochbrennens wurde das Box-Modell entwickelt. Dabei werden im System einzelne Boxen definiert, die unabhängig voneinander dynamisch relaxieren und dabei ein Debye-Verhalten mit einer jeweils eigenen Relaxationszeit τ_i zeigen. Wird nun ein starkes elektrisches Feld ($E = E_0 \sin(\omega t)$) angelegt, so wird Energie im Material dissipiert. Dabei nimmt jedoch jede der Boxen abhängig von ihrem τ_i eine unterschiedliche Energiemenge auf. Diese selektiv aufgenommene Energiemenge wird in Form einer lokalen fiktiven Temperatur $T_{f,i}$ erfasst. Gleichzeitig bedeutet eine Zunahme der fiktiven Temperatur eine schnellere Relaxationszeit und damit eine andere Position im experimentellen Absorptionsspektrum.

Dies wird in Abbildung 2.15 schematisch für 5 Moden und ein elektrisches Feld der

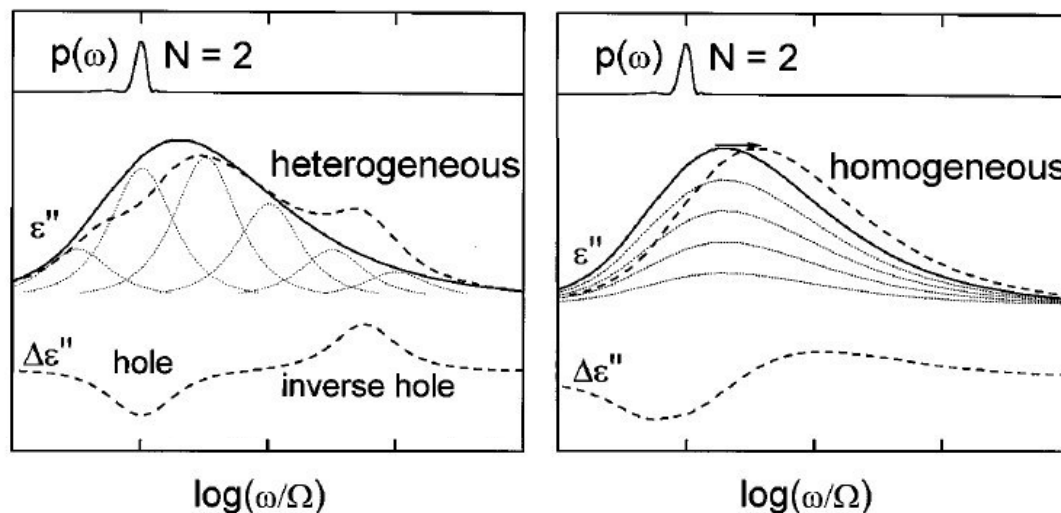


Abb. 2.14.: Darstellung des Prinzips des dielektrischen Lochbrennens zur Unterscheidung eines homogenen und eines heterogenen Szenarios als Ursache für das Absorptionsspektrum [81].

Frequenz ω gezeigt. Die kleinen Pfeile an den einzelnen Verlustpeaks der Moden symbolisieren dabei, wie weit jeweils eine Mode durch die Anregung verschoben wird. Dabei zeigen die langsamen Moden eine stärkere Verschiebung, da sie mehr Energie akkumulieren, die sie erst nach ihrer spezifischen Relaxationszeit τ_i ihre Energie an das Phononenbad weitergeben können [46]. Damit wird die Zeitskala, bis das System nach einer spektralen Anregung wieder im Gleichgewicht ist, also die einzelnen Moden ihre Energie abgegeben haben, durch die langsamen Moden bestimmt [97]. Dieses Modell konnte bisher erfolgreich das nichtlineare Verhalten des dielektrischen Verlustes bei hohen Feldern beschreiben [77], [45].

2.4.3. Kooperativität und höhere nichtlineare Suszeptibilitäten

Das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Box-Modell geht zwar von dynamischen Heterogenitäten (den Boxen) aus, trifft jedoch keinerlei Aussagen über die Größe oder die räumliche Verteilung dieser Boxen. Ein anderer Ansatz ist das Konzept der dynamischen Heterogenitäten, nach welchem die Relaxationen direkt durch kollektive Bewegungen von Molekülgruppen bestehend aus der Anzahl N_{corr} , verursacht werden [25], [75],[84]. Desweiteren wird der in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Effekt, der stark ansteigenden Viskosität bei Annäherung an T_g aus der Schmelze, auf einen Anstieg der Zahl der korrelierten Moleküle N_{corr} zugeschrieben. Daher ist die Temperaturabhängigkeit von N_{corr} ein direkter Zugang zum Verständnis des Glasüberganges. Ein großer Beitrag dazu wurde von Bouchaud und Biroli gelie-

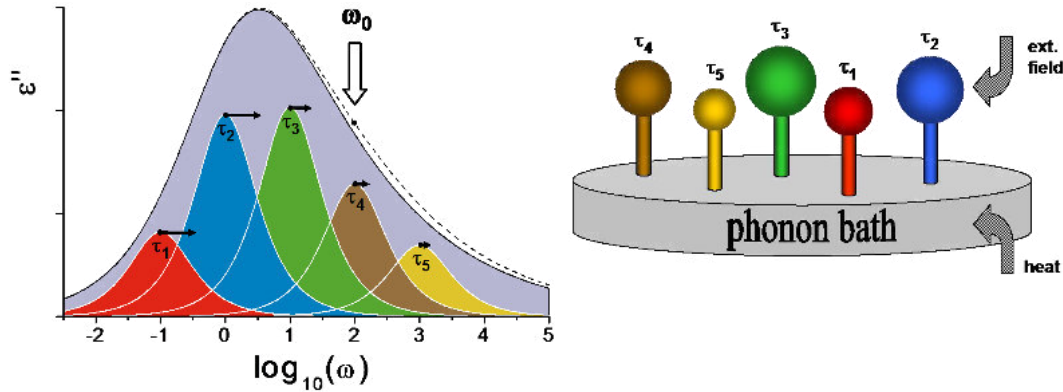


Abb. 2.15.: Schematische Darstellung der spektralen (links) und der räumlichen (rechts) Verteilung der Relaxationszeiten in einem System mit heterogener Dynamik. Die Dispersion wird durch 5 unterschiedliche Zeitkonstanten beschrieben τ_1 bis τ_5 . Die räumliche Darstellung verdeutlicht, dass eine relativ schnelle Mode wahrscheinlich von viel langsameren Moden begrenzt ist. [74]

fert [12]. Sie konnten eine proportionale Abhängigkeit von N_{corr} zur nichtlinearen Suszeptibilität χ_3 zeigen. Da die langreichweitige Ordnung in amorphen Materialien typischerweise nicht durch eine Zweipunkt-Korrelationsfunktion erfasst werden kann, sondern es sich vielmehr um eine quadrupolare Struktur handelt, kann erst eine Korrelationsfunktion höherer Ordnung diese Struktur beschreiben. Indem die nichtlineare Antwort untersucht wird, kann jedoch Information über Beiträge höherer Ordnung erhalten werden. Zudem konnten Bouchaud et al. voraussagen, dass diese nichtlineare Antwort auf typischen Frequenzen $1/\tau_\alpha$, die direkt mit der strukturellen Relaxationszeit τ_α verknüpft sind, auftritt. Erste experimentelle Arbeiten zeigen, dass die nichtlineare dielektrische Suszeptibilität einen Peak für χ_3 zeigt [91], [19], [7]. Die Abbildung 2.16 zeigt das Ergebnis einer dieser Messungen. Es wurde für verschiedene Temperaturen oberhalb von T_g jeweils für einen Frequenzbereich von 10^{-3} Hz bis 10^2 Hz die nichtlineare dielektrische Suszeptibilität χ_3 aufgetragen. Dabei zeigt χ_3 jeweils ein breites Maximum. Die Temperaturabhängigkeit des Maximums ist im Inset gezeigt und ist direkt proportional zu N_{corr} . Da der verwendete DMA eine zu geringe spektrale Auflösung hat, kann dieser Peak in den mechanischen Spektren nicht eindeutig beobachtet werden. Insbesondere der Bereich oberhalb von T_g ist experimentell nicht zugänglich.

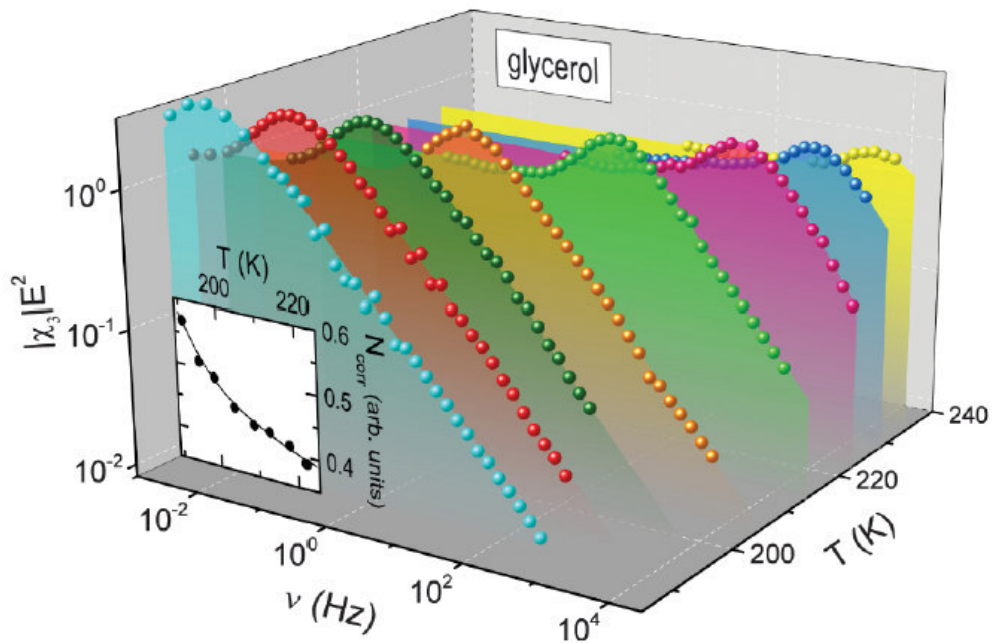


Abb. 2.16.: Spektrum für die dielektrische Suszeptibilität dritter Ordnung aufgetragen als $|\chi_3 E^2|$ für verschiedene Temperaturen. Das Inset zeigt die Amplitude des Maximums von χ_3 , welches proportional zu N_{corr} ist [7].

3. Experimentelle Methoden

In diesem Teil der Arbeit werden die verwendeten experimentellen Techniken und deren physikalische Grundlagen erläutert.

3.1. Polymerproben

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymerproben handelt es sich einerseits um reine Polymethylmethacrylat-Proben (PMMA) und andererseits um Blockcopolymerere P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA in verschiedener Stöchiometrie.

Für die Untersuchung des nichtlinearen Verhaltens wurde kommerziell hergestelltes PMMA verwendet. Einerseits wurde Plexiglas[®] von Evonik Industries verwendet. Dieses PMMA ist für technische Anwendungen hergestellt. Daher können in dem Material Zusätze wie beispielsweise UV-Absorber enthalten sein. Da jedoch trotz eventuell vorhandener Zusätze die α -Relaxation sehr gut ausgeprägt ist und sich die gemessene Glasübergangstemperatur von der für reines PMMA erwarteten nicht signifikant unterscheidet, werden Effekte der Zusätze auf das Relaxationsverhalten der PMMA-Proben zunächst vernachlässigt.

Es wurden zum Vergleich jedoch zusätzlich Proben aus PMMA von Goodfellow gemessen, welches laut Hersteller frei von UV-Absorbern ist und sich durch eine hohe Reinheit auszeichnet. Die Proben lagen jeweils in Form von Platten mit einer Dicke von 2mm (Evonik) beziehungsweise 1mm (Goodfellow) vor. Diese Platten wurden in Probenstäbchen von einer Breite von ca. 0.7-1mm Breite und 20mm Länge geschnitten.

Die im zweiten Teil der Arbeit untersuchten Blockcopolymere wurden von Katharina Tietz ¹ unter Verwendung der Reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Polymerisation hergestellt. Diese Methode gehört zu den kontrollierten freien radikalischen Polymerisationen. Diese Polymerisationen verbinden die Vorteile einer kontrollierten Polymerisation, welche Polymere mit einheitlichem Molgewicht und geringer Dispersität liefert, mit den Vorteilen einer freien radikalischen Polymerisation. Denn die freie radikalische Polymerisation ist besonders unempfindlich gegenüber Verunreinigungen.

¹Arbeitsgruppe Vana, Institut für Makromolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

3. Experimentelle Methoden

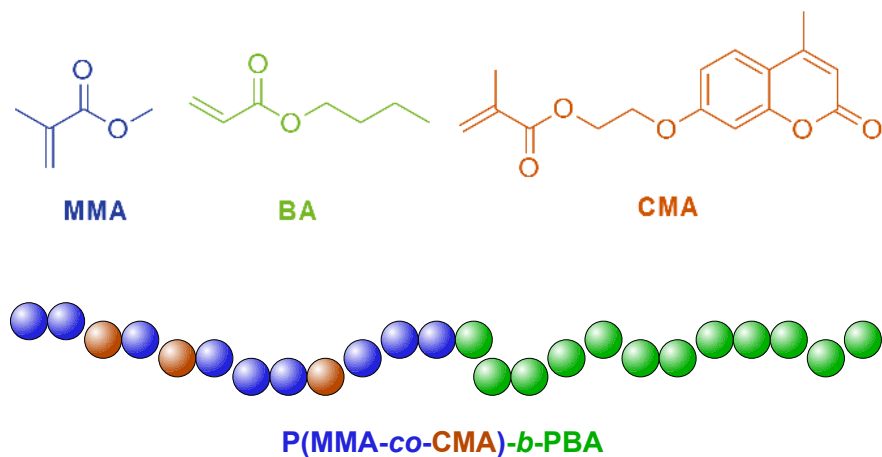


Abb. 3.1.: Schematischer Aufbau der Blockcopolymeren

Die Blockcopolymeren bestehen jeweils aus einem MMA-Block und einem BA-Block. Zusätzlich ist in den MMA-Block ein Coumarin-Derivat statistisch integriert. Die Abbildung 3.1 zeigt schematisch die einzelnen Konstituenten und den Aufbau der Blockcopolymeren.

Die erhaltenen BCPs zeichnen sich aus durch typische Molgewichte im Bereich von $(40000 - 110000) \text{ molg}^{-1}$ und Dispersitätsindizes von $1,2 - 1,6$. Die verschiedenen Proben unterscheiden sich in ihrem relativen Anteil des enthaltenen BA, sowie in der Gesamtkettenlänge, also dem Molekulargewicht. Der Coumarinanteil in den Proben liegt bei ca. 5%.

3.2. Thermogravimetrische Analyse

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität, wurden Proben mithilfe simultaner Thermogravimetrie und Dynamischer Differenzthermoanalyse untersucht. Für diese Messungen wurde ein STA 449C Jupiter der Firma Netzsch verwendet. Das Gerät bietet einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1773 K und weist die in Tabelle 3.1 gelisteten Spezifikationen auf. Das Gerät misst simultan die Masse, sowie ein DTA-Signal. Bei dem DTA-Signal handelt es sich um die Differenz der Temperaturen, die sich ergibt, wenn jeweils ein leerer Referenztiegel sowie der mit Probenmaterial gefüllten Tiegel mit gleicher Leistung geheizt werden. Aus dieser Temperaturdifferenz kann anschließend c_p , die spezifische Wärme bei konstantem Druck, des Probenmaterials bestimmt werden, was Aufschluss über exo- oder endotherme Prozesse gibt, die während der Messung ablaufen. Um das Signal der Probe von dem der Tiegel zu trennen, wird jeweils vor der Messung eine Basislinie gemessen, bei welcher der später verwendete Tiegel leer gemessen wird. Zusätzlich

bietet der Aufbau die Möglichkeit, die Bestandteile des Gases in der Probenkammer während der Messung mithilfe eines Massenspektrometers zu analysieren. Für die Messungen wurde ca. 20mg Probenmaterial in einem Aluminiumoxidtiegel eingewogen und unter Argonatmosphäre mit einer Rate von 5K/min auf 773K aufgeheizt.

Massenauflösung	1 μ g
c_P -Meßgenauigkeit	\approx 5%
Signal/Rausch-Verhältnis	15 μ W(temperaturabhängig)
Basislinienlinearität	3 μ V
Temperaturgenauigkeit(TE TypS)	<1K

Tab. 3.1.: Spezifikation der STA 449C Jupiter der Firma Netzsch.

3.3. Dynamisch mechanische Messungen

Zur Untersuchung der globalen mechanischen Eigenschaften makroskopischen Probenmaterials, werden dynamisch mechanische Messungen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde dafür ein DMA8000 von Perkin Elmer verwendet. Dieses Gerät bietet verschiedene Messmodi und Messgeometrien, die je nach untersuchtem Material und Fragestellung verwendet werden, wie im Folgenden erläutert wird. Die Steuerung der Messungen erfolgt einerseits über die mitgelieferte Software "DMA Control" der Firma Perkin Elmer, andererseits wurde für stark zeitaufgelöste Experimente das Gerät mit einem externen Rechner, sowie einer Analog-Digital-Wandler Karte gesteuert und ausgelesen.

3.3.1. Aufbau und Spezifikation

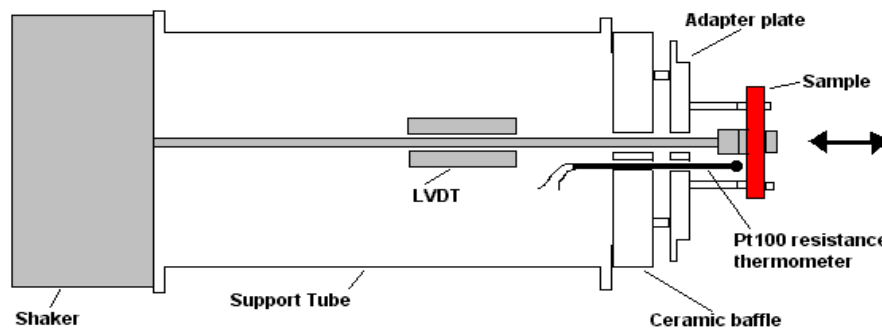


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau der DMA8000 (nach [107])

Ein dynamisch mechanischer Analysator untersucht die mechanischen Eigenschaften einer Probe, indem er diese einer oszillierenden mechanischen Spannung aussetzt und simultan die daraus resultierende Deformation der Probe aufzeichnet. Der schematische Aufbau des verwendeten DMA8000 ist in Abbildung 3.2 skizziert. Die Probe kann in verschiedenen Messgeometrien eingespannt werden, ist jedoch stets mit dem beweglichen Sondenstab verbunden. Dieser ist frei gelagert und an seinem hinteren Ende mit einem Kraftmotor verbunden, welcher aus einer Spule und einem Magneten besteht. Die Auslenkung des Sondenstabes wird mithilfe eines LVDT (Linear Variable Differential Transformer) gemessen. Dabei handelt es sich um ein abgeglichenes Spulenpaar, welches den Sondenstab umschließt und dessen Bewegung einen Spannungspuls im Spulensystem zur Folge hat. Für die Messungen können jeweils die Parameter Temperatur, dynamische Auslenkung, statische Kraft, sowie Frequenz individuell eingestellt werden. Die Spezifikationen die das Gerät laut Hersteller für diese Parameter bietet sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Temperatur wird über ein Pt-Thermoelement erfasst.

Parameter	Messbereich	Auflösung
Frequenz	0 – 300 Hz	0,001 Hz
Auslenkung	$\pm 1000 \mu\text{m}$	1 nm
Kraft	$\pm 10 \text{ N}$	0,002 N
Temperatur	83 K – 673 K	abhängig von der Rate

Tab. 3.2.: Spezifikation der DMA8000 der Firma Perkin Elmer.

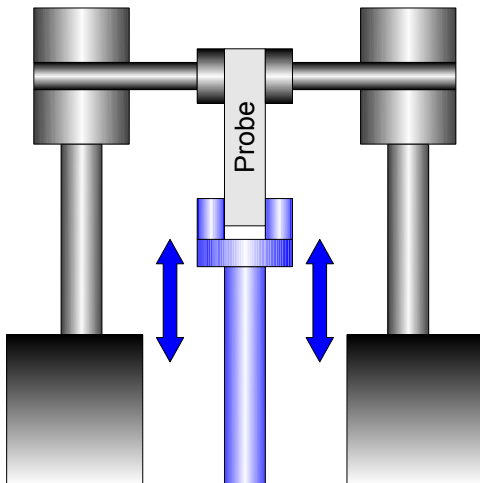


Abb. 3.3.: Messgeometrie im Zugversuch

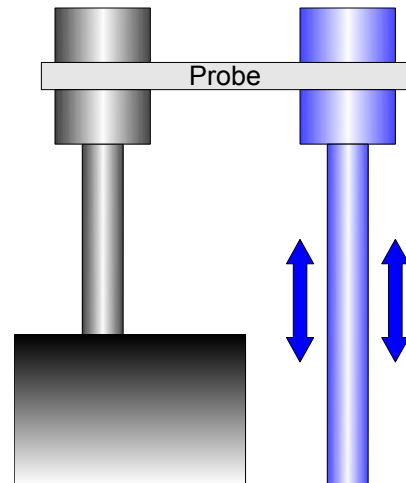


Abb. 3.4.: Messgeometrie im Biegebalkenexperiment

3.3.2. Zugversuch

Für Proben, die in mindestens einer Dimension sehr klein sind, wie Folien, Bänder oder Fasern ist diese Messgeometrie besonders geeignet. Die Probe wird erst in den beweglichen Probenstab eingespannt. Dabei sind einige wichtige Punkte zu beachten, damit Fehler bei der anschließenden Messung vermieden werden. Die Probe sollte möglichst senkrecht zwischen den Backen befestigt werden. Beim Festschrauben muss je im Wechsel eine der beiden Schrauben festgezogen werden, damit die bewegliche Backe nicht verkantet und somit die Probe rutschen kann. Ob es zu einer Verkantung gekommen ist wird überprüft, indem mithilfe einer Schieblehre die Breite beider Backen am oberen und unteren Ende verglichen wird. Dabei sollten sich die Werte nicht mehr als 0,1mm unterscheiden. Werden sehr weiche Proben, wie Polymere in der Zuggeometrie gemessen ist es wichtig, dass die Schrauben keinesfalls zu fest angezogen werden, da dadurch der eingespannte Teil der Probe stark deformiert werden könnte.

3.3.3. Biegebalkenexperiment

Für stabförmige Proben hat sich ein Biegebalkenversuch bewährt. In diesem Experiment wird eine Seite der Probe fest eingespannt, während die andere Seite der Probe in dem beweglichen Probenstab eingespannt ist. Der Vorteil bei dieser Methode ist, dass keinerlei zusätzlichen statischen Kräfte notwendig sind und die Oszillation während der Messung um eine Nulllinie stattfindet. Aus der Software der DMA 8000 können die Größen Spannung σ und die Dehnung ϵ können aus den Rohdaten Kraft F und Auslenkung d über den Geometriefaktor g_f und den strain-Faktor s_f wie folgt berechnet werden [107],[102].

$$\sigma = F \cdot \frac{s_f}{g_f} = F \cdot \frac{3 \cdot t}{l^2} \cdot \left(\frac{w \cdot (t/l)^3}{1 + 2.9(t/l)^2} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

$$\epsilon = d \cdot s_f = d \cdot \frac{3 \cdot t}{l^2} \quad (3.2)$$

Die Größen w , t und l stehen für die Probendimensionen Breite, Dicke und Länge. Die Dehnnachbiebigkeit (englisch: Compliance) C kann dann wie folgt bestimmt werden:

$$C = \frac{\epsilon}{\sigma} = \frac{d}{F} \cdot g_f \quad (3.3)$$

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der Verwendung sogenannter Materialpockets für weiche oder pulverförmige Proben, die ohne Unterstützung nicht einzuspannen wären. Dafür wird das Probenmaterial in einen Umschlag aus rostfreiem Stahl gegeben, dieser wird zusammengefaltet und in die Apparatur eingebaut. Da Stahl einen konstanten Modul und einen konstanten Verlust in den untersuchten Temperaturbereichen aufweist, können alle Änderungen in den mechanischen Eigenschaften auf das Probenmaterial im Innern des Materialpockets zurückgeführt werden.

3.3.4. Temperaturscans der Blockcopolymere

Um das temperaturabhängige mechanische Verhalten der Blockcopolymere zu untersuchen, wurde das Probenmaterial mithilfe von Material Pockets in der Biegebalkengeometrie gemessen. Durch den Einsatz der Materialpockets können Proben der Blockcopolymere für verschiedene Zusammensetzungen mit der gleichen Methode gemessen werden, obwohl diese sich stark in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Es liegen einerseits Butylacrylat-reiche Proben vor, welche nahezu flüssig sind, da $T_g(\text{BA})$ weit unterhalb Raumtemperatur liegt. Andererseits zeigen sich MMA-reiche Proben bei Raumtemperatur als ein sprödes Pulver. Die Messungen wurden mit einer Auslenkung von 0,02 mm und einer Frequenz von 5 Hz

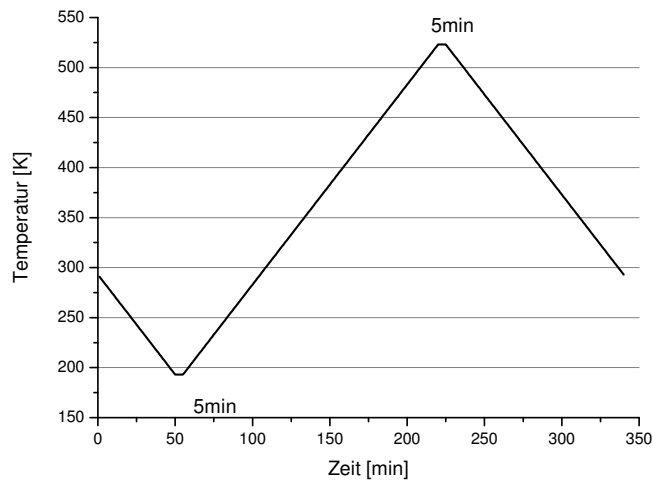


Abb. 3.5.: Temperaturprotokoll für die Charakterisierung der Blockcopolymere. Die Probe wird von Raumtemperatur mit einer Rate von $2\text{K}/\text{min}$ auf 193K gekühlt, nach 5 min Haltezeit wird das Material mit $2\text{K}/\text{min}$ auf 523K erhitzt, und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt.

durchgeführt. Das dabei verwendete Temperaturprotokoll ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Temperaturscans wurden hinsichtlich der Glasübergangstemperaturen wie folgt ausgewertet. Es wurde einerseits der Peak im $\tan\delta$ als T_g bestimmt. Dafür wurde ein Gaussfit an den Peak angepasst. Für einige der Proben war der Peak im $\tan\delta$ jedoch so schwach ausgeprägt, dass diese Art der Bestimmung nicht mehr möglich war. Alternativ konnte dann der Wendepunkt im Modul als T_g bestimmt werden. Die Bestimmung des Wendepunktes kann auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Für glatte Kurven kann die Messkurve abgeleitet werden und das Maximum in der Ableitung mithilfe eines Gaussfits ermittelt werden. Ist die Messung jedoch verrauscht, beziehungsweise der Übergang sehr schwach ausgeprägt, so hat sich die sogenannte Tangentenmethode bewährt. Wie die Abbildung 3.6 zeigt, werden dabei jeweils 3 Tangenten an die Messkurve angelegt. Die Glasübergangstemperatur ist dann diejenige Temperatur, die genau zwischen den beiden Schnittpunkten der Tangenten liegt. Diese Methode ist jedoch sensitiv auf die Wahl der Bereiche, in dem die Tangenten gefittet werden.

Für die Blockcopolymere wurde jeweils der Glasübergang des Butylacrylates aus dem $\tan\delta$ und für den MMA-Anteil mittels der Tangentenmethode aus dem Modul bestimmt. Um eine gute Vergleichbarkeit der Temperaturen zu gewährleisten, wurden stets die Aufwärmkurven betrachtet und ausgewertet. Die Aufwärmkurven sind daher zu bevorzugen, da die Temperatur hierbei gleichmäßiger von dem Ofen des DMA gesteuert werden kann, als beim Abkühlvorgang.

3. Experimentelle Methoden

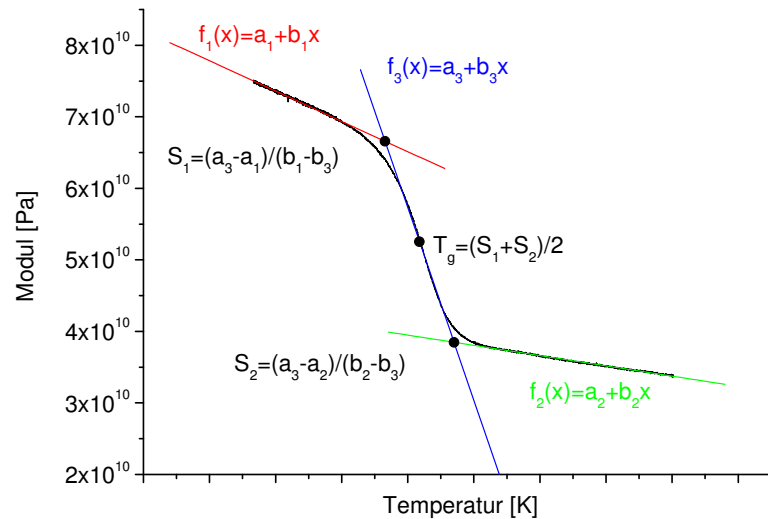


Abb. 3.6.: Bestimmung von T_g über den Wendepunkt im Modul mittels der Tangentenmethode, beispielhaft gezeigt an der Abkühlkurve der Probe 28 (PMMA-co-Coumarin).

3.3.5. Versuche mit UV-Bestrahlung

Für die Bestrahlungsversuche wurde eine Quecksilberdampfampe XH 100 der Firma Müller (100 W) mit einem Lichtleiter LLEF der Firma Müller verwendet. Um die benötigten Wellenlängen herauszufiltern wurden zwei verschiedenen Filter eingesetzt. Für Wellenlängen von $\lambda > 305$ nm wurde ein Langpassfilter N-WG305 SCHOTT (ITOS) verwendet und ein Bandpassfilter F39-HG1 (AHF) liefert Licht der Wellenlänge 254nm. Die Blockcopolymerproben werden für die UV-Versuche im Zugversuch gemessen. Dafür werden rechteckige Bänder aus dem Probenmaterial herausgeschnitten. Die gemessenen Bänder haben typischerweise eine Breite von 2 mm bis 5 mm und eine Dicke von ca. 0,1 mm. Die Längen betragen zwischen 4mm und 10mm. Zum Einspannen wird eine Vorspannung von -0,2N verwendet, damit die Proben im Zugversuch parallel zur Zugrichtung ausgerichtet sind. Vor Beginn der Bestrahlung wird für 5 min lang eine dynamische mechanische Messung mit einer Frequenz von 1 Hz und einer dynamischen Kraftamplitude von 0,02 N durchgeführt. Dann wurde die Probe für eine Stunde mit UV-Licht mit einer Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt und anschließend erneut für 5 min dynamisch gemessen. Dieser Ablauf wurde mehrfach wiederholt, so dass sich Änderungen im Modul in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer untersuchen lassen.

3.3.6. LAOS-Messtechnik und Modifikation DMA8000

Um das Auftreten nichtlinearen Verhaltens von PMMA-Proben zu untersuchen wurden diese in der Biegebalkengeometrie eingebaut und der folgende Messablauf ver-

wendet. Die Probe wird bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten statischen Spannung mit einer sinusförmigen Spannung angeregt. Abhängig von Temperatur, statischer und dynamischer Spannung, sowie Frequenz wird das Auftreten höherer Harmonischer in der Dehnungsantwort der Probe untersucht. Die Messungen wurden mit einem Dynamisch Mechanischen Analysegerät (DMA) von Perkin Elmer durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Arbiträrfunctionengenerator an das Messsystem angeschlossen und eine Software programmiert, die individuelle Messabläufe zusätzlich zu den in der DMA8000 implementierten ermöglicht. Die Dehnungsantwort der Probe wird mittels eines 16 bit Analog-to-digital-converter (ADC) digitalisiert. Die verwendete ADC-card von National Instruments besitzt eine maximale Sampling-rate von 250kHz pro Kanal. Diese hohe Sampling-rate führt zu einer hohen zeitlichen Auflösung der Signale, was wichtig ist für die Frequenzanalyse mittels Fouriertransformation.

Zunächst wird ein Überblick über die experimentellen Bedingungen für das Auftreten des nichtlinearen Verhaltens gewonnen, indem die einzelnen Parameter : Frequenz, Temperatur und dynamische Kraftamplitude systematisch variiert werden. Es wurde dafür zunächst bei einer festen Temperatur die dynamische Kraftamplitude variiert und die jeweilige Dehnungsantwort des Materials mitgeschrieben. So konnte zunächst festgestellt werden, inwieweit die Methode geeignet ist nichtlineares Verhalten zu detektieren. Zudem kann für das jeweilige Material ein Überblick erhalten werden bei welchen äußeren Parameter Nichtlinearität auftritt, um anschließend weitergehende Messungen durchzuführen. Zu diesen Messungen gehört die Untersuchung der Zeitabhängigkeit. Diese Messmethode soll im Folgenden erläutert werden.

Um zu untersuchen, ob das Auftreten der Nichtlinearität mit einer bestimmten Zeitskala verknüpft ist, wurden zeitaufgelöste Messungen in Form eines NHN-Experiments (Niedrigfeld-Hochfeld-Niedrigfeld-Experiment) durchgeführt. Dafür wird die Probe erst mit einer dynamischen Kraft mit einer so kleinen Amplitude angeregt, dass die erwartete Materialantwort rein linear ist. Nach einer festen Anzahl Schwingungen wird die Kraftamplitude instantan auf einen so großen Wert erhöht, dass nichtlineares Verhalten zu erwarten ist. Anschließend wird die Amplitude wieder auf den kleinen Wert reduziert. Es wird sowohl die Anregung, also die Kraft $F(t)$ und die Antwort der Probe, die Auslenkung $D(t)$ für jede Periode fouriertransformiert und jeweils Amplitude A und Phase ϕ der Signale bestimmt:

$$A = \sqrt{Re^2 + Im^2} \quad (3.4)$$

$$\phi = \arctan(Im/Re) \quad (3.5)$$

3. Experimentelle Methoden

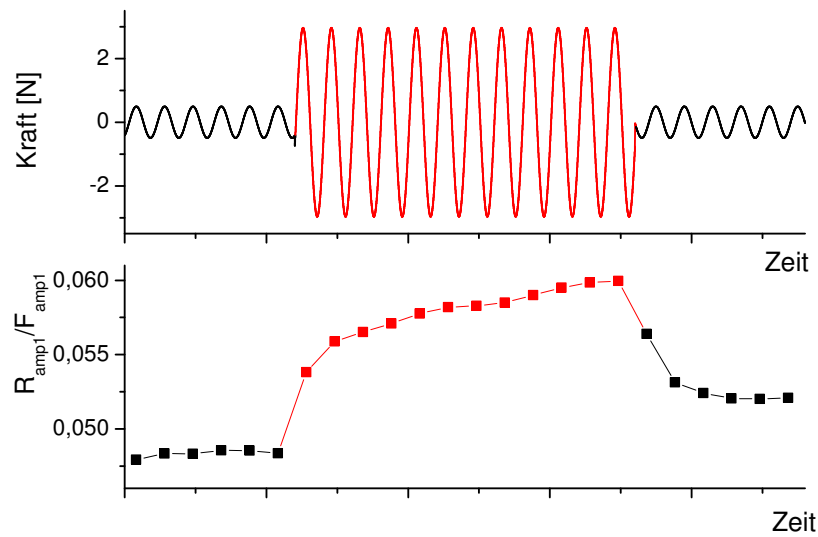


Abb. 3.7.: Typischer Zeitverlauf einer Messung. Der obere Graph zeigt die Kraftanregung und der untere zeigt eine typische Antwortfunktion, die für jede Periode fouriertransformiert wurde.

Dabei sind Im und Re jeweils der Imaginär- und Realteil, hier gezeigt für $F(t)$:

$$Re(F(t)) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sin(n\omega t) F(t) dt = A \cos(\phi) \quad (3.6)$$

$$Im(F(t)) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \cos(n\omega t) F(t) dt = A \sin(\phi) \quad (3.7)$$

$$(3.8)$$

Für $D(t)$ gelten die obigen Formeln entsprechend.

Die Abbildung 3.7 zeigt den Messablauf, sowie die Datenreduktion durch die periodenweise Fouriertransformation schematisch. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass jeweils bei Änderung der Anregungsamplitude einen Phasensprung im Anregungssignal auftritt. Dies wird durch die Messsoftware hervorgerufen und sollte für nachfolgende Arbeiten durch eine alternative Software gelöst werden. So könnte das Antwortsignal dann direkt auf Phasenänderungen bei Erhöhung oder Reduzierung der Anregungsamplitude untersucht werden. Die periodenweise Fouriertransformation wurde mit einem Programm von Prof. Richert² automatisch durchgeführt.

Während die sehr hohe dynamische Spannung auf die Probe wirkt tritt im Material vermehrt Dissipation auf. Dies kann dazu führen, dass sich das Probenmaterial deutlich erwärmt. Wird diese Wärme nicht schnell genug abgeführt, so akkumuliert sie sich und die Probe heizt sich immer weiter auf. Dieser Effekt kann in den

²Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, Tempe, Arizona 85287-1604, USA

Experimenten beobachtet werden. Typische Temperaturverläufe während der Messungen sind im Anhang A zu finden. Anhand dieser Messdaten wird zudem deutlich, dass die Temperaturregelung im Bereich der Glasübergangstemperatur von PMMA ($T \approx 373\text{ K}$) nicht optimal ist, sondern die Temperatur vielmehr eine Schwingung mit einer Periode von 250s und einer Amplitude von etwa 0,2 K zeigt. Da in dieser Arbeit jedoch zunächst das Experiment auf Konsistenz geprüft werden soll, sind diese Messungenauigkeiten erstmal weniger gravierend.

3.4. Kleinwinkel-Röntgenstreuung

Kleinwinkelstreuung ist eine besondere Form der experimentelle Röntgenbeugung, bei der die gestreute Strahlung unter sehr kleinen Winkeln ($2\theta \leq 5^\circ$) zum Primärstrahl auftritt. Gemäß der Bragg-Bedingung bedeutet ein kleinerer Streuwinkel, eine umso größere geordnete Struktur, an welcher die Strahlung gebeugt wurde. Mit dieser Methode können typischerweise Strukturen in der Größenordnung einiger Nanometer aufgelöst werden, so dass diese Technik vor allem für die Untersuchung von Kolloiden und Polymeren Anwendung findet.

Die untersuchten Blockcopolymere wurden vor dem Einbau auf eine Mylar-Folie aufgebracht. Der verwendete Aufbau besteht aus einer modularen Röntgenquelle der Firma iMOXS und arbeitet mit einer Kupferanode mit der Wellenlänge $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 0.154\text{ nm}$ und typischen Energien von 8-9keV. Der Röntgenstrahl wird mithilfe einer modernen Kratky-Kamera der Firma Xenocs, die unter anderem über Göbel-Spiegel verfügt, kollimiert [9]. Eine Kollimation des Strahles ist für die Kleinwinkelstreuung von großer Wichtigkeit, da eine zu hohe Divergenz der eingestrahnten Röntgenstrahlung dazu führen kann, dass unter den beobachteten Winkeln Anteile des Primärstrahles detektiert werden. Die gesamte Optik der Anlage befindet sich unter Vakuum, so dass keinerlei Streuung an Luftbestandteilen auftreten kann. Die gestreute Strahlung wird anschließend mithilfe eines Pixel-Detektors der Firma Pilatus detektiert. Die so erhaltenen zweidimensionalen Diffraktogramme wurden radialintegriert und die Intensität in Abhängigkeit des Wellenvektors q dargestellt. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Oliva Saldanha ³ durchgeführt.

3.5. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop, kurz AFM (Atomic force microscope) gehört zu den Rastersondenmikroskopen, und dient zur Oberflächenanalyse von Materialien im atomaren Bereich. Durch die Wahl geeigneter Sonden einerseits und passender Software und Berechnungsmodell können eine Vielzahl von Eigenschaften der Proben untersucht werden. Dadurch kann das AFM sehr vielseitig eingesetzt werden und gehört

³Arbeitsgruppe Köster, Institut für Röntgenphysik der Georg-August-Universität Göttingen

3. Experimentelle Methoden

im Bereich der Nanotechnologie zu den Standard-Untersuchungsmethoden.

Das AFM arbeitet mithilfe einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever an dessen Ende sich die Messspitze befindet. Wird diese in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit den Atomen an der Oberfläche, so dass eine Kraft auf die Messspitze wirkt, die zur Verbiegung des Cantilevers führt. Die Abbildung 3.8 veranschaulicht dieses. Zur Detektion der Verbiegung ist ein Laserstrahl auf den Cantilever fokussiert, so dass sich bei Verbiegung der Winkel unter dem der Strahl reflektiert wird ändert. Dies wird mit einem positionssensitiven Photodetektor aufgezeichnet. Die Spitze wird kontrolliert in Bahnen über die Probe

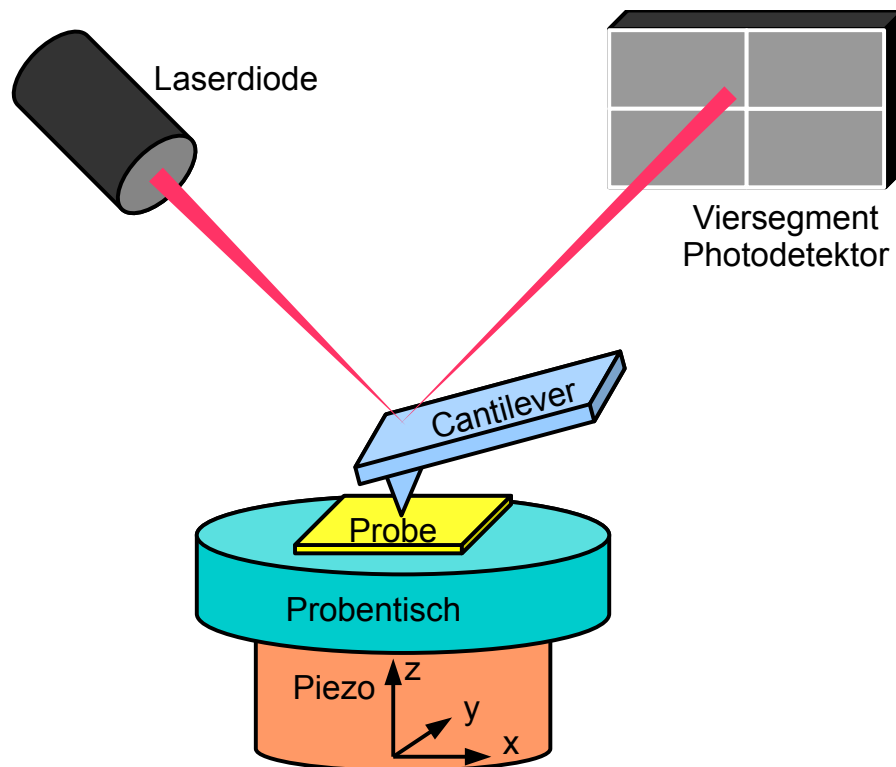


Abb. 3.8.: Funktionsprinzip des AFM. Schematisch dargestellt.

gefahren, und für jeden Punkt auf der Oberfläche die Cantileverbiegung aufgezeichnet. Dies ergibt schließlich ein zweidimensionales Bild der Probenoberfläche. Um die mechanischen Eigenschaften lokal zu untersuchen, können Kraft-Abstandskurven ausgewertet werden. Daraus lassen sich mithilfe geeigneter Modellierung Modulus, Verlust, Viskosität und Adhäsion bestimmen [17].

Die AFM-Messungen wurden von Katharina Tietz⁴ an einem Multimode 8 AFM der Firma Veeco/Digital Instruments durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Nanoscope V Controller ausgestattet. Es wurde der *PeakForce-QNMTM*-Modus für die Mes-

⁴Arbeitsgruppe Vana, Institut für Makromolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

3.5. Rasterkraftmikroskopie

sungen verwendet. Die verwendeten Cantilever hatten Federkonstanten von 3N/m, 2N/m und 0,4 N/m. Es wurden Scanraten im Bereich von 0,5Hz bis 1Hz verwendet.

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung des nichtlinearen Verhaltens in dynamisch mechanischer Spektroskopie an Polymethylmethacrylat-Proben. Dafür wurden PMMA-Probenchargen zweier verschiedener Hersteller mit dem DMA8000 im Biegebalkenversuch untersucht. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden das PMMA der Firma Evonik mit PMMA^E bezeichnet und das von Goodfellow mit PMMA^G . Zur Charakterisierung der Proben, sowie für eine Einschätzung, bei welchen äußeren Parametern nichtlineares Verhalten zu erwarten ist, werden zunächst konventionelle Temperaturscans der Proben, sowie ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm gezeigt. Anschließend wird das Auftreten des nichtlinearen Verhaltens qualitativ gezeigt. Dafür werden einerseits die Fourierspektren der Anregung und der Antwort der Proben untersucht, andererseits wird die Nichtlinearität und die Dissipation mittels Lissajousfiguren visualisiert. Eine systematische Erhöhung der Spannungsamplitude für verschiedene Temperaturen wird anschließend gezeigt. Der zweite Teil dieses Abschnittes behandelt Messungen, bei denen die Fourierkomponenten zeitaufgelöst untersucht werden. Dabei werden einerseits für verschiedene Temperaturen unterhalb von T_g und andererseits für verschiedene Spannungsamplituden, die Probenantwort bei der fundamentalen, sowie bei der 3. harmonischen Frequenz für beide PMMA gezeigt. Es werden daraus die Plateauwerte, sowie Zeitkonstanten bestimmt. Außerdem werden die Feldabhängigkeiten der nichtlinearen Dehnnachgiebigkeiten C_1 und C_3 gezeigt.

4.1. Grundlegende mechanische Eigenschaften

Das nichtlineare Verhalten in DMA-Experimenten wird in der Nähe von T_g beobachtet. Es manifestiert sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Form eines Abweichens von dem streng linearen Verlauf, der für kleine Spannungen und kleine Temperaturen gefunden wird. Ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Es wurde in der Biegebalkengeometrie für PMMA^E eine statische Kraft angelegt, die mit einer Rate von $0,5 \text{ N/min}$ auf 10 N (entspricht $\approx 15,2 \text{ MPa}$) erhöht wurde und dabei die resultierende Auslenkung der Probe aufgezeichnet. Es ist deutlich ein Abweichen vom linearen Verlauf für die Messungen bei 353 K und 363 K zu beobachten. Auch bei kleinen Spannungen verhält sich die

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

Probe für diese Temperaturen nicht linear. Im Gegensatz dazu wird bei 298 K für kleine Spannungen ein linearer Verlauf gemessen, der jedoch bei höheren Spannungen auch ein leichtes Abweichen vom linearen Verhalten zeigt. Insgesamt kann beobachtet werden, dass das PMMA^E für größere Spannungen eine erhöhte Nachgiebigkeit zeigt.

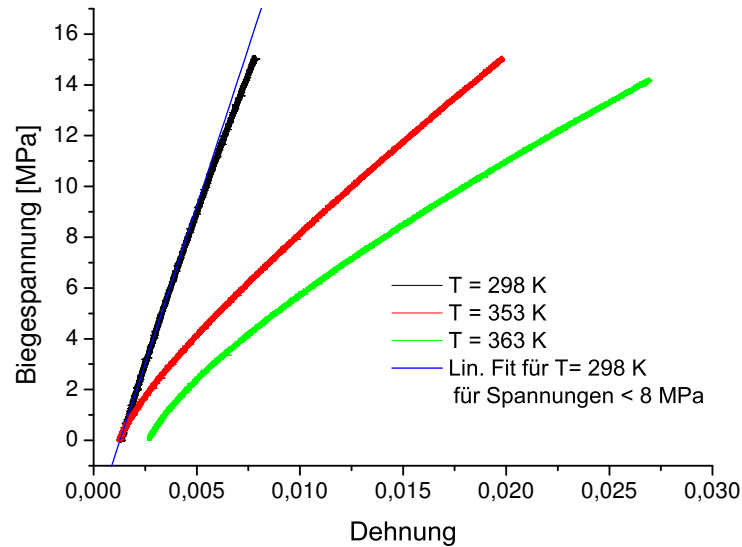


Abb. 4.1.: Spannungs-Dehnungsdiagramm für PMMA^E gemessen in Biegebalkengeometrie bei verschiedenen Temperaturen. Die Kraft wurde mit einer Rate von 0,5N/min bis auf einen Maximalwert von 10N erhöht.

Die temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften beider Materialien im linearen Bereich wurden mithilfe von Temperaturscans mit dem DMA8000 bestimmt. Dafür wurde jeweils ein PMMA-Stab im Biegeversuch mit einer Auslenkung von 0,02mm und einer Frequenz von 1 Hz beansprucht und dabei mit einer Rate von 2K/min auf 453 K geheizt. Die gemessenen Werte für den Speichermodul und den $\tan \delta$ sind in der Abbildung 4.2 dargestellt.

Wie erwartet, wird für beide PMMA-Proben ein sehr ähnlicher Verlauf beobachtet. Der Speichermodul liegt bei Raumtemperatur jeweils bei einem Wert von 2500 MPa und zeigt eine deutliche Abnahme im Bereich der Glasübergangstemperatur. Diese wurde aus den Daten für den Modul auf einen Wert von $T_g(\text{PMMA}^E) = 383 \text{ K}$ und $T_g(\text{PMMA}^G) = 390 \text{ K}$ bestimmt. Der Peak im $\tan \delta$ ist ebenfalls für beide Proben sehr deutlich ausgeprägt. Jedoch zeigt der Peak für das PMMA^E einen früheren Onset bei etwa 360 K und ist weniger scharf. Die Asymmetrie der Peaks ist auf den β -Prozess zurückzuführen. Dieser ist eindeutig für das PMMA^E stärker ausgeprägt, da hier die Asymmetrie stärker ist. Der Verlauf des $\tan \delta$ zeigt für das PMMA^G einen sehr scharfen Peak, der jedoch nach dem Maximum einen verrauschten Verlauf zeigt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund des Erweichens des Materials

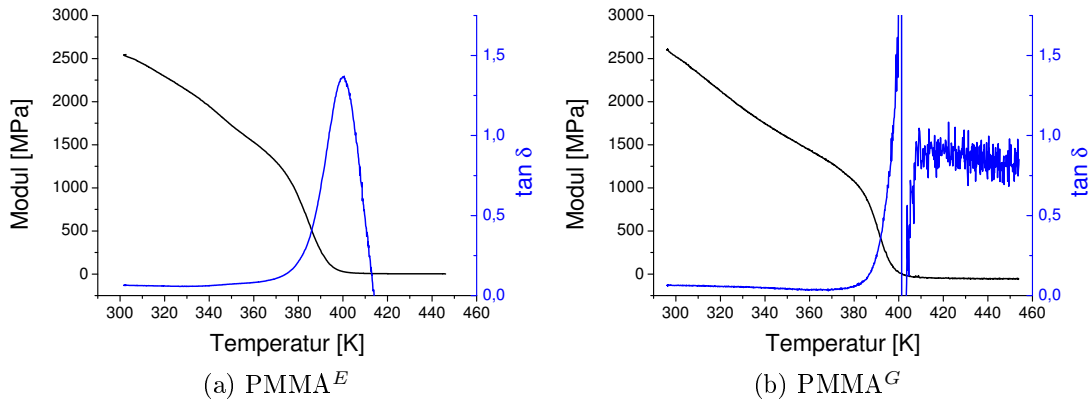


Abb. 4.2.: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls und des $\tan \delta$ einer $PMMA^E$ -Probe und einer $PMMA^G$ -Probe im Biegebalkenexperiment.

bei T_g , die Geometrie des Probenkörpers ändert. Daher wird sich in den folgenden experimentellen Ergebnissen auf Messungen unterhalb von T_g beschränkt. Außer der Charakteristik am Glasübergang zeigen beide PMMA-Systeme keine weiteren Effekte im abgebildeten Temperaturbereich. Daher kann angenommen werden, dass die nachfolgend beobachteten Effekte nur aus der Physik des Glasüberganges stammen.

4.2. Nichtlinearität in dynamisch mechanischen Messungen

Wie sich das in dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm beobachtete nichtlineare Verhalten in dynamisch mechanischen Messungen manifestiert, soll hier untersucht werden. Dafür wurde $PMMA^E$ mit dem DMA bei einer Temperatur von 353 K bei verschiedenen dynamischen Spannungsamplituden und einer Anregungsfrequenz von 17 Hz gemessen. Die resultierende Dehnungsantworten sind in der Form von Lissajousfiguren in der Abbildung 4.3 dargestellt.

In Lissajousfiguren können Dissipation und Nichtlinearität besonders anschaulich dargestellt werden. Die Lissajousfigur eines rein elastischen Verhaltens zeigt hierbei eine Linie. Im Gegensatz dazu wird ein rein viskoses Material einen Kreis in der Lissajous Darstellung zeigen. Für viskoelastische Materialien wird eine Ellipse beobachtet, deren umschlossene Fläche proportional zur dissipierten Energie ist. Für eine Spannung von $\sigma = 2,2$ MPa reagiert das PMMA noch elastisch und das Lissajousdiagramm zeigt eine Linie. Für Spannungsamplituden von $\sigma = 3,7$ MPa kommt es zu Verlusten im Material, was sich durch die elliptische Form zeigt. Für diese Anregung zeigt das Material folglich viskoelastisches Verhalten. Für größere Anregungsamplituden wächst die von der Kurve umschlossene Fläche und damit die Dissipation.

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

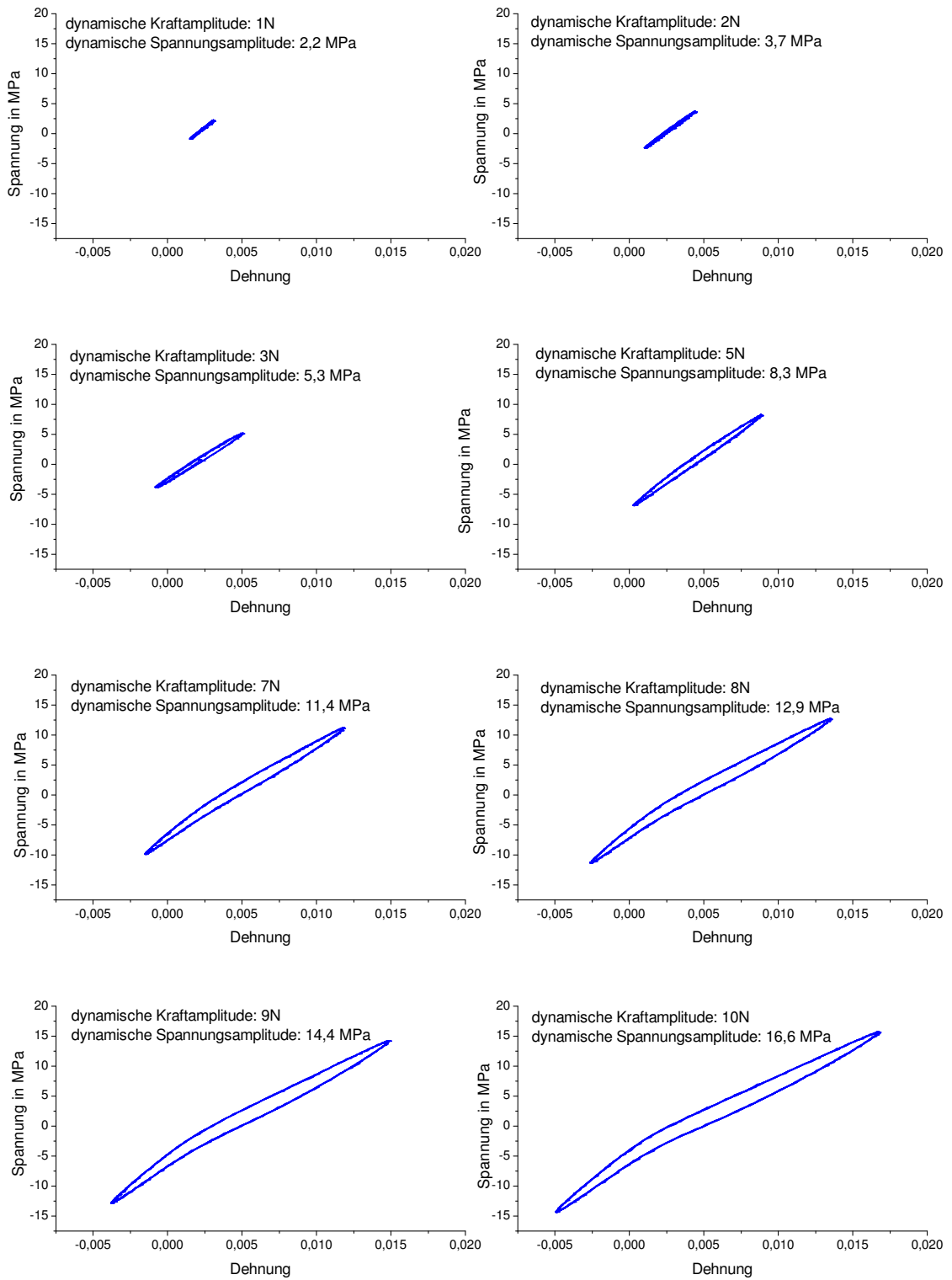


Abb. 4.3.: Lissajousfiguren für eine PMMA^E-Probe im Biegebalkenversuch bei 353K für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei einer Temperatur von 353K.

Für Amplituden größer als $\sigma = 8,3 \text{ MPa}$ kann zudem eindeutig eine Abweichung von der elliptischen Symmetrie beobachtet werden. Dieser Symmetrieverlust ist auf den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Anregungsspannung und Dehnungsantwort zurückzuführen.

Um die Abweichung vom linearen Verhalten zu quantifizieren werden die Signale fouriertransformiert und im Hinblick auf höhere Harmonische ausgewertet. Zunächst soll überprüft werden, ob schon das Anregungssignal höhere Harmonische enthält und inwieweit das Antwortsignal die erwarteten höheren Frequenzen enthält. Dafür wurde eine PMMA^E-Probe bei einer Frequenz von 17 Hz und einer Temperatur von 373 K mit einer dynamischen Spannungsamplitude von 10 MPa angeregt und die Auslenkung der Probe mit hoher Zeitaufösung aufgezeichnet. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der Abbildung 4.4 dargestellt. Auf der linken Seite sind das Signal der Anregungsspannung und der Dehnungsantwort dargestellt. Auf der rechten Seite befinden sich jeweils die Fourierpektren der Signale.

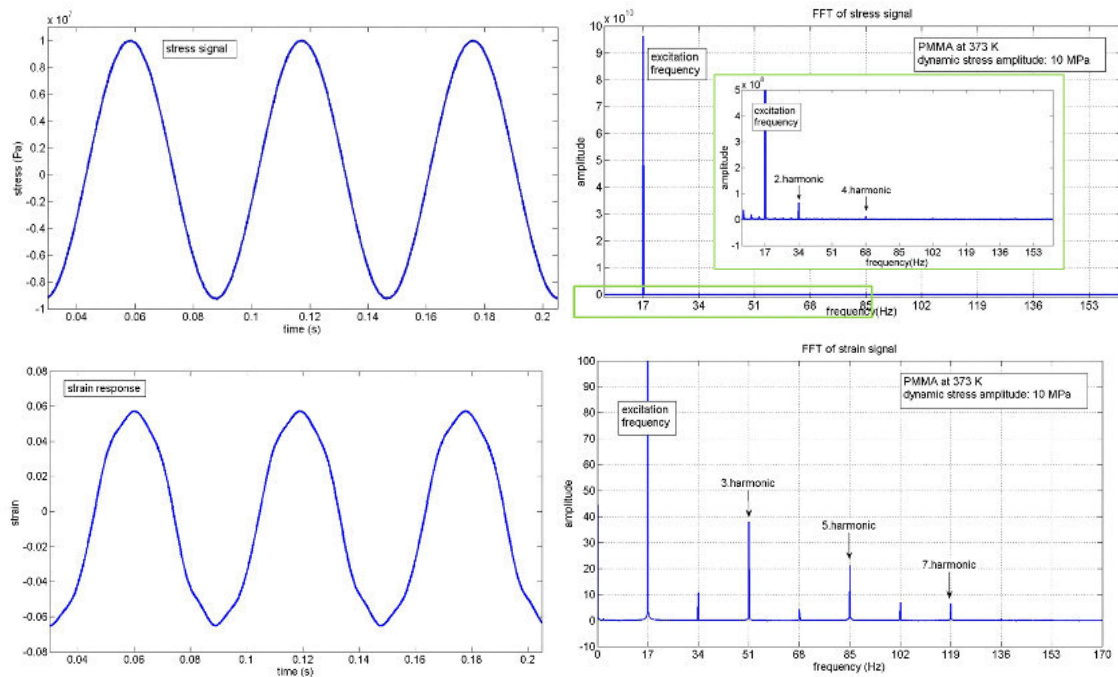


Abb. 4.4.: Spannungssignal und Dehnungsantwort (linke Seite) und die daraus bestimmten Fourierpektren für PMMA^E bei $T=373\text{K}$.

Das Anregungssignal zeigt keine höheren harmonischen Beiträge bei den ungeraden Vielfachen der Anregung. Lediglich die zweite und die vierte Harmonische zeigen kleine Peaks im Fourierpektrum. Dabei beträgt jedoch schon die Amplitude bei 2ω weniger als 0,1% der Amplitude der Fundamentalen. Das Antwortsignal zeigt hingegen ein reicheres Fourierpektrum. Neben der Fundamentalen werden vor allem, wie erwartet, die ungeraden Harmonischen beobachtet. Die geraden Harmonischen werden auch detektiert, jedoch mit geringerer Intensität als die ungeraden. Die geraden

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

Harmonischen können einerseits darauf zurückgeführt werden, dass schon das Anregungssignal minimale Anteile der geraden Harmonischen enthielt und andererseits werden sie erwartet, wenn das Experiment nicht ganz symmetrisch abläuft. Also wenn beispielsweise auch ohne äußere angelegte Kraft eine Spannung an der Probe wirkt. Zu einer solchen Spannung kann es durch den Einbau der Probe kommen.

Um für weitere Analysen einen Überblick zu erhalten, welche Spannungen und Temperaturen geeignet sind, das nichtlineare Verhalten im PMMA zu untersuchen, wird das Amplitudenverhältnis $A_{3\omega}/A_{1\omega}$ als geeignete Größe für die Stärke der nichtlinearen Effekte, herangezogen. Dafür wurde eine PMMA^E-Probe (mit einer Rate von 2K/min auf eine Temperatur unterhalb von T_g geheizt und anschließend das folgende Messprotokoll durchgeführt. Die Probe wird mit 17 Hz und einer Kraftamplitude von 0,5 N dynamisch angeregt. Nach 10s wird die Probe mit einer höheren dynamischen Kraft angeregt und jeweils nach 1s Einschwingzeit, die Anregung und die Auslenkung der Probe aufgezeichnet. Die dynamische Amplitude wird jeweils um 0,1 N erhöht bis zu einem Wert von 8 N. Für jede der Kräfte werden damit 170 Schwingungen aufgezeichnet, die anschließend einer Fouriertransformation unterzogen werden. Damit ergibt sich für jede Anregungsamplitude ein Fourierspektrum, aus welchem jeweils die Amplitude bei der dritten Harmonischen ($A_{3\omega}$) auf die entsprechende fundamentale Amplitude ($A_{1\omega}$) normiert werden kann. Die Auswertung wurde mithilfe von Matlab gemacht. Das Skript befindet sich im Anhang A. Dieses Verhältnis $A_{3\omega}/A_{1\omega}$ ist in Abbildung 4.5 für verschiedene Temperaturen unterhalb von T_g ($\approx 283\text{K}$) dargestellt. Da nach Abschnitt 2.4 das Verhältnis der Intensitäten in erster Näherung proportional zum Quadrat der Anregungsamplitude sein muss, wurde es in der Abbildung gegen das Quadrat der Anregungsamplitude σ_0^2 aufgetragen. Diese Abbildung zeigt, dass $A_{3\omega}/A_{1\omega}$ für die Temperaturen zwischen 353 K und 368 K linear mit σ_0^2 wächst. Zu beachten ist jedoch, dass dieses Verhalten für den Bereich kleiner Spannungen noch nicht beobachtet werden kann. Dies kann jedoch auf die Auswertung zurückgeführt werden, denn für kleine Spannungen, ist das Signal zu Rauschverhältnis der 3. Harmonischen sehr schlecht, so dass im ersten Bereich die Werte weniger verlässlich sind. Für die Messung bei der höchsten Temperatur von 373 K kann kein eindeutiger linearer Zusammenhang beobachtet werden. Stattdessen ändert sich die Steigung immer wieder sprunghaft. Es wurde jeweils ein linearer Fit für die verschiedenen Kurven durchgeführt. Dabei wurde der Bereich kleiner Spannungen nicht berücksichtigt. Für die Messung bei der höchsten Temperatur wurde der Bereich gefittet, bevor die erste Steigungsänderung auftritt. Die so berechneten Steigungen sind in der Abbildung 4.6 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Die Temperaturabhängigkeit der Steigung b kann mit einer exponentiellen Funktion angepasst werden. Aus dem Fit ergibt sich eine Konstante für das exponentielle Verhalten von $\approx \frac{1}{4}$. Dies zeigt sich auch am linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Steigung ($\ln(b - b_0)$) und der Temperatur, der in der Abbildung 4.7 gezeigt ist. Hervorzuheben ist, dass ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln b$ und der Temperatur nicht gegeben ist, sondern der Offset b_0 zu berücksichtigen ist.

4.2. Nichtlinearität in dynamisch mechanischen Messungen

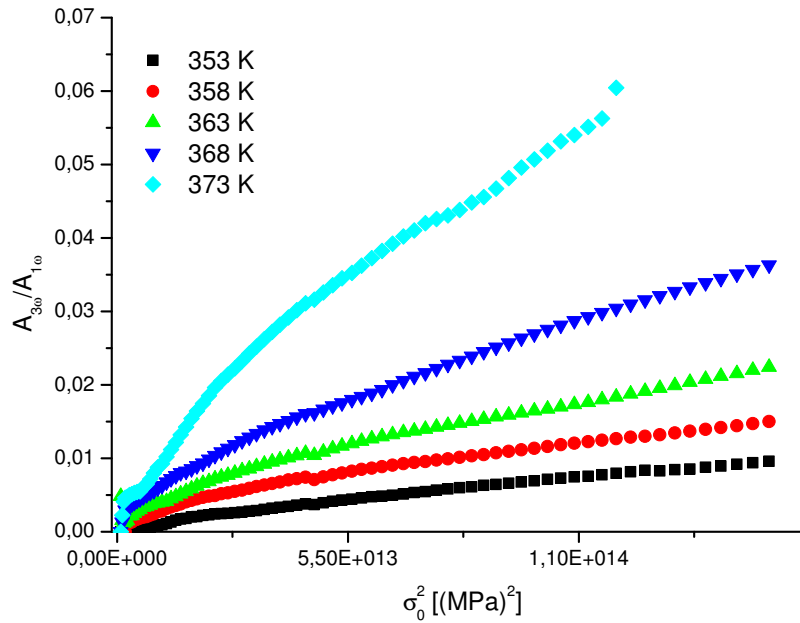


Abb. 4.5.: Verhältnis der Amplituden der Dehnungsantwort bei ω und 3ω , aufgetragen gegen das Quadrat der Spannungsamplitude für verschiedene Temperaturen.

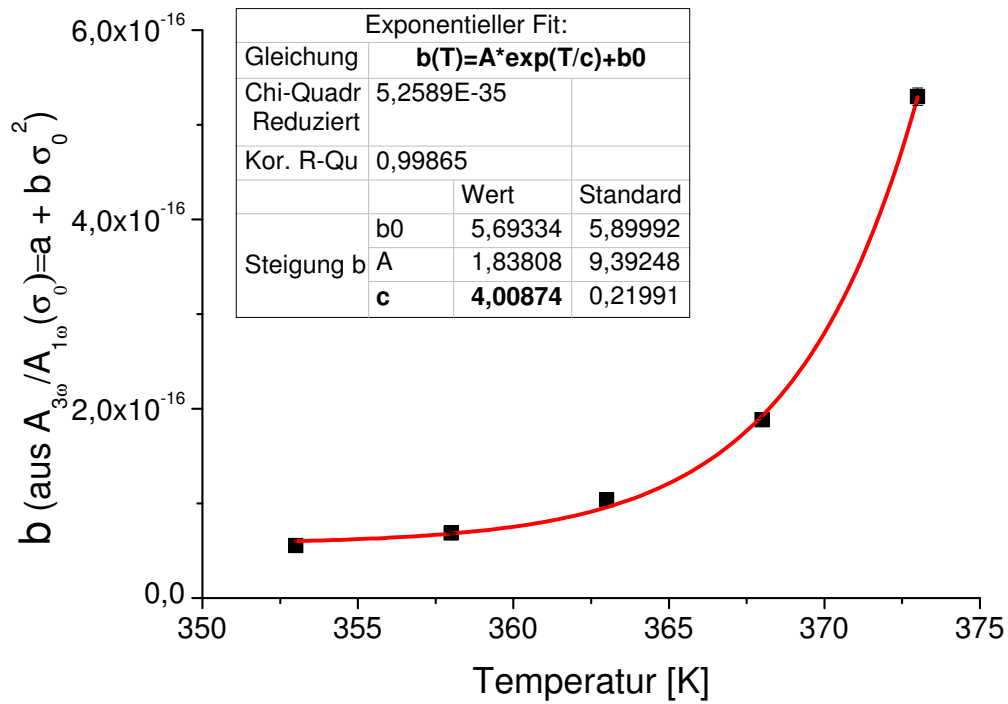


Abb. 4.6.: Steigung b der Geraden $A_{3\omega}/A_{1\omega}(\sigma_0) = a + b\sigma_0^2$

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

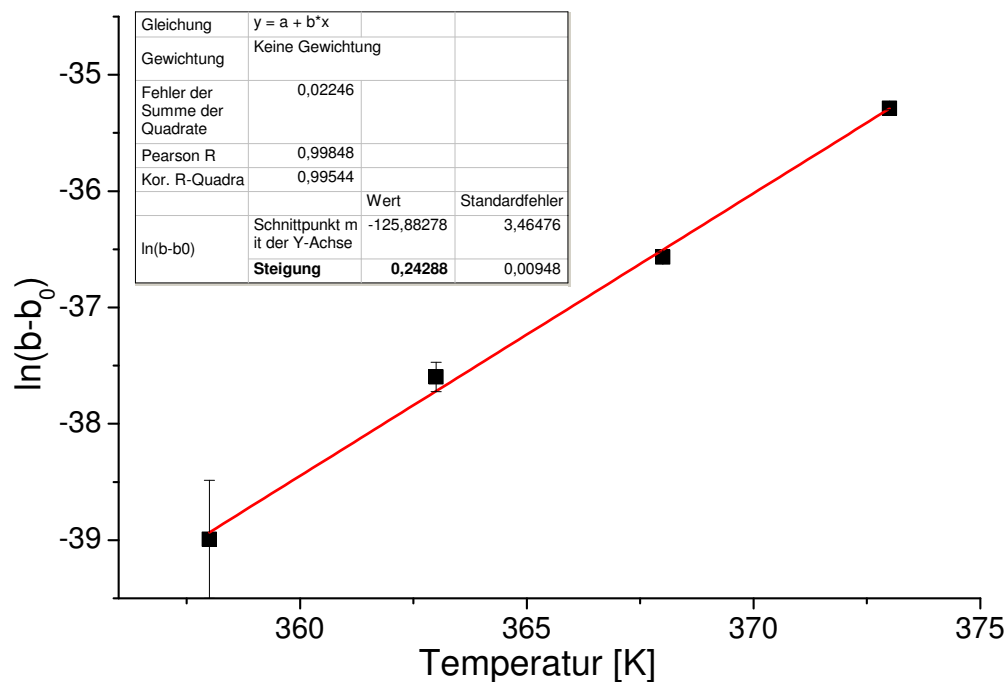


Abb. 4.7.: Die Auftragung von $\ln(b - b_0)$ in Abhängigkeit der Temperatur zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Steigung 0,24.

Neben dem Anstieg der dritten Harmonischen zeigen mit steigender Spannungsamplitude auch weitere höhere Harmonische signifikante Beiträge. Dies ist in der Abbildung 4.8 dargestellt. Es sind hier jeweils die Amplituden für einige der ungeraden Harmonischen in Abhängigkeit der Spannungsamplitude aufgetragen. Es zeigt sich, dass ungefähr bei einer Spannung von 3 MPa die Amplituden der höheren Harmonischen stark ansteigen. Diese Spannung kann als eine kritische Grenze erfasst werden, ab welcher ein Depinning-Prozess stattfindet. Das bedeutet, dass eine kritische Spannung erreicht ist, ab welcher großskaligere Bewegungen der Polymere möglich sind.

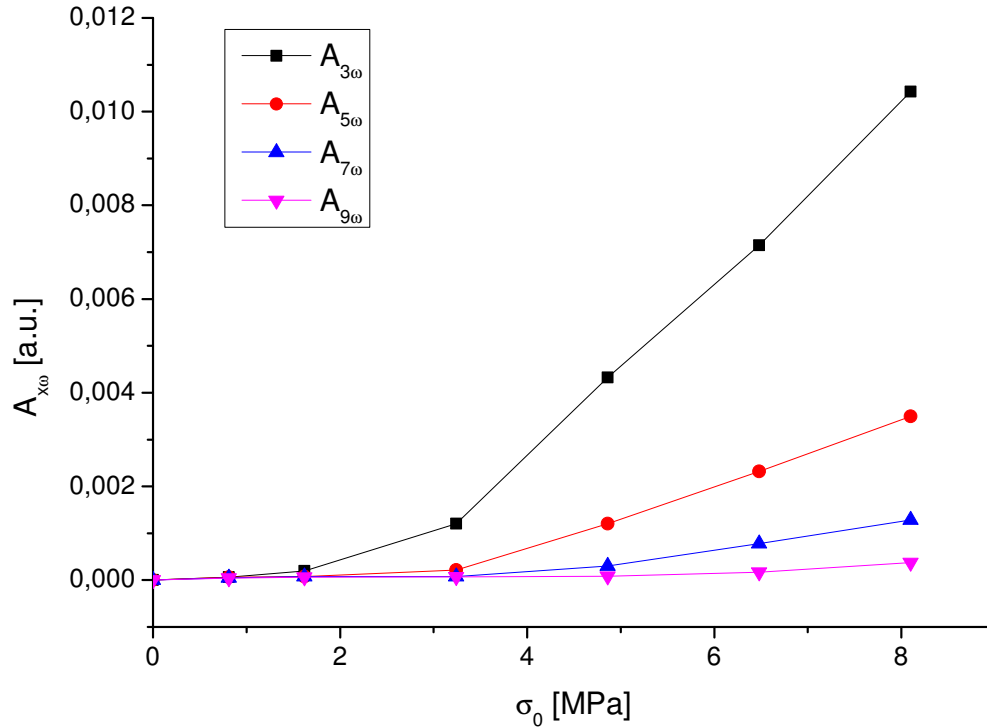


Abb. 4.8.: Amplituden der ungeraden Harmonischen der Probenantwort in Abhängigkeit der Spannungsamplitude für PMMA^E bei einer Temperatur von $T = 373$ K.

4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt zunächst Experimente vorgestellt wurden, die einen Überblick über das Auftreten der nichtlinearen Beiträge geben, soll hier zusätzlich noch die Zeitabhängigkeit der Nichtlinearität analysiert werden. Außerdem manifestiert sich, wie in der Theorie beschrieben, die Nichtlinearität der Probenantwort nicht nur in der der Antwortamplitude bei der 3. Harmonischen, sondern auch in der Antwortfunktion bei der fundamentalen Frequenz. Experimentell können diese zusätzlichen nichtlinearen Beiträge zu $\epsilon_{1\omega}$ über einen Vergleich der Nachgiebigkeit im Niedrigfeld mit der Nachgiebigkeit im Hochfeld ermittelt werden. Dafür wurde das in Abschnitt 3.3.6 vorgestellte NHN-Messprotokoll (Niedrigfeld-Hochfeld-Niedrigfeld) verwendet. Diese Messungen wurden einer periodenweisen Fouriertransformation unterzogen und zeigen daher zusätzlich die Zeitabhängigkeit der Nichtlinearität. Zunächst soll sich jedoch auf die Plateauwerte beschränkt werden und erst später soll die Zeitabhängigkeit untersucht werden.

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

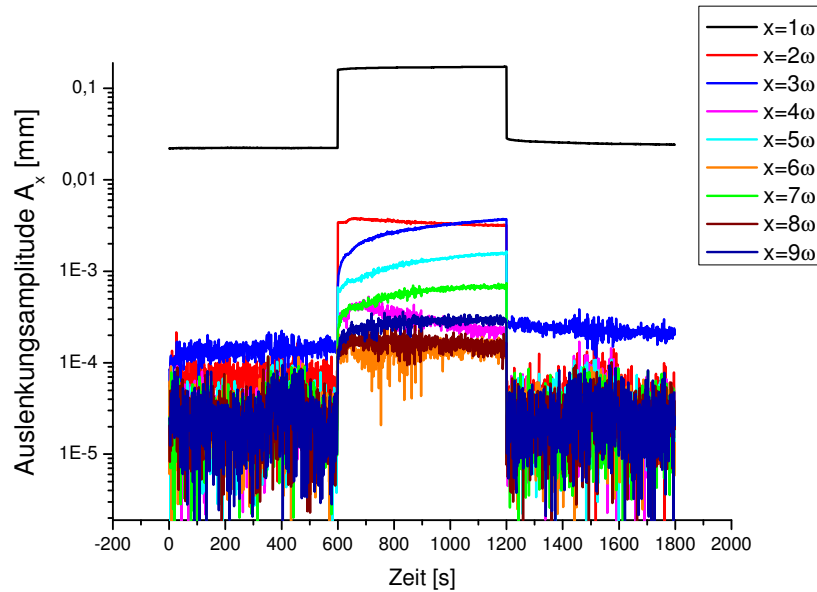


Abb. 4.9.: *Fouriertransformierte Auslenkungsamplitude einer PMMA-Probe bei 373 K für verschiedene harmonische Frequenzen $i\omega$, der Anregungsfrequenz $\omega = 1$ Hz. Die Kraftamplitude im niedrigen Feldbereich betrug $0,5\text{ N}$ ($\approx 0,8\text{ MPa}$) und im Hochfeldbereich 3 N ($\approx 5\text{ MPa}$).*

4.3.1. Nichtlineares zeitabhängiges Verhalten von PMMA^E

Die Abbildung 4.9 zeigt für eine PMMA^E-Probe bei $T = 373\text{ K}$ den zeitlichen Verlauf der Antwortamplitude für verschiedene Harmonische $i\omega$ der fundamentalen Frequenz ω für ein solches NHN-Experiment. Im ersten Zeitabschnitt bis 600 s , wird das Material mit einer kleinen Kraftamplitude von $0,5\text{ N}$ ($\approx 0,8\text{ MPa}$) angeregt, so dass davon ausgegangen wird, dass das Material rein linear darauf antwortet. In diesem Bereich zeigt die Auslenkung in der Fundamentalen Werte der Größenordnung $0,022\text{ mm}$. Dazu im Gegensatz liefern die höheren Harmonischen deutlich geringere Beiträge. Die 3. Harmonische zeigt den größten Beitrag mit einem Wert von ca. $1,5 \cdot 10^{-4}$, was $0,7\%$ des Wertes der Fundamentalen entspricht. Nach 600 s wird die Kraftamplitude sprunghaft auf 3 N ($\approx 5\text{ MPa}$) erhöht, was eine signifikante Änderung des Frequenzspektrums der Antwortfunktion zur Folge hat. In diesem Hochfeldbereich sind höhere Harmonische bis hin zur 9. Harmonischen im Antwortsignal der Probe zu beobachten. Die Beiträge der höheren Harmonischen steigen dabei zunächst sprunghaft an und zeigen dann eine Art Kriechverhalten, welches im Folgenden näher untersucht werden soll.

Für verschiedene Temperaturen unterhalb von T_g wurde für PMMA^E jeweils das NHN-Messprotokoll verwendet und die Dehnungsantwort des Systems periodenweise fouriertransformiert. Die Abbildung 4.10 zeigt die komplexe Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ der PMMA^E-Proben bei der fundamentalen Frequenz 1 Hz .

4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte

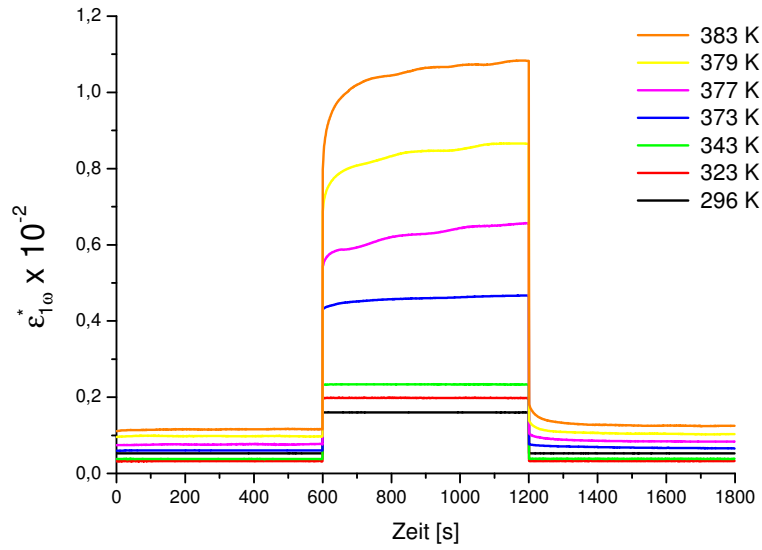


Abb. 4.10.: Erste harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für $PMMA^E$. Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 0,8 \text{ MPa}$ und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 5 \text{ MPa}$. Die verwendete Frequenz betrug 1 Hz .

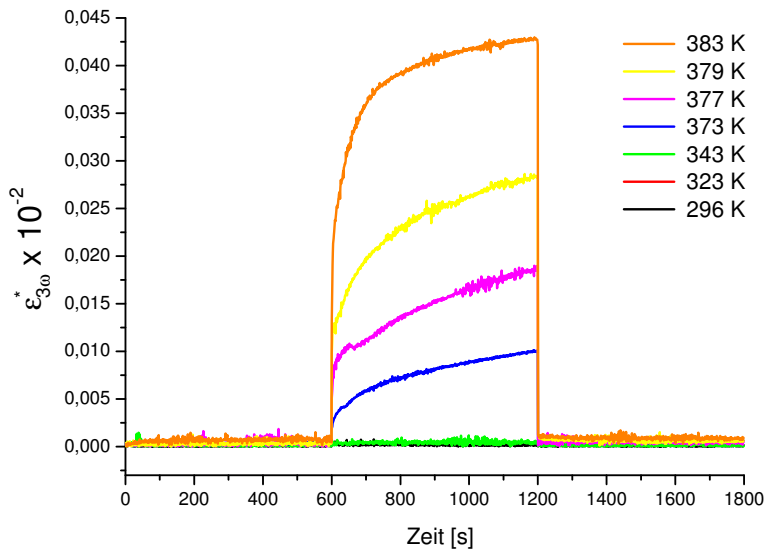


Abb. 4.11.: Komplexe Dehnungsamplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für $PMMA^E$. Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 0,8 \text{ MPa}$ und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 5 \text{ MPa}$. Die verwendete Frequenz betrug 1 Hz .

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

Es kann eindeutig für alle Temperaturen ein instantaner Sprung auf einen höheren Amplitudenwert für den Hochfeldbereich beobachtet werden. Jedoch sind zwei Temperaturbereiche zu unterscheiden. Für die Temperaturen unterhalb $T = 343$ K zeigt sich keine Änderung des Hochfeldwertes mit der Zeit. Für die Messungen oberhalb von 343 K kann jedoch eine zeitliche Abhängigkeit beobachtet werden. Es zeigt sich ein Kriechverhalten. Wird die Amplitude wieder auf den kleinen Anfangswert ($\sigma_0 = 0,8$ MPa) geregelt, so zeigt sich auch hier zunächst ein Sprung zu kleineren Werten gefolgt von einem Kriechprozess. Auffällig ist zudem, dass die Werte eine zusätzliche Schwingung zeigen. Dies ist auf die Temperaturregelung des DMA8000 zurückzuführen, wie im Abschnitt 3.3.6 beschrieben wurde.

Die Abbildung 4.11 zeigt die komplexe Amplitude der Dehnungsantwort bei der 3. Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{3\omega}^*$. Auch hier kann eindeutig eine Zeitabhängigkeit für Temperaturen oberhalb von 343 K für den Hochfeldbereich beobachtet werden. Dabei ist jedoch auffällig, dass hier am Ende der Hochfeldphase die Kurven noch eine eindeutige Steigung aufweisen. Das bedeutet, dass für die dritte harmonische Dehnung der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Zeitkonstante für die dritte Harmonische größer ist, als für die Fundamentale. Für Temperaturen unterhalb von 343 K zeigt die dritte Harmonische keine Amplitude im Rahmen der Messauflösung. Im Bereich der kleinen Anregungsamplitude können auch keine signifikanten Beiträge der dritten Harmonischen beobachtet, so dass hier das für die Fundamentale beobachtete Kriechverhalten nicht zu beobachten ist.

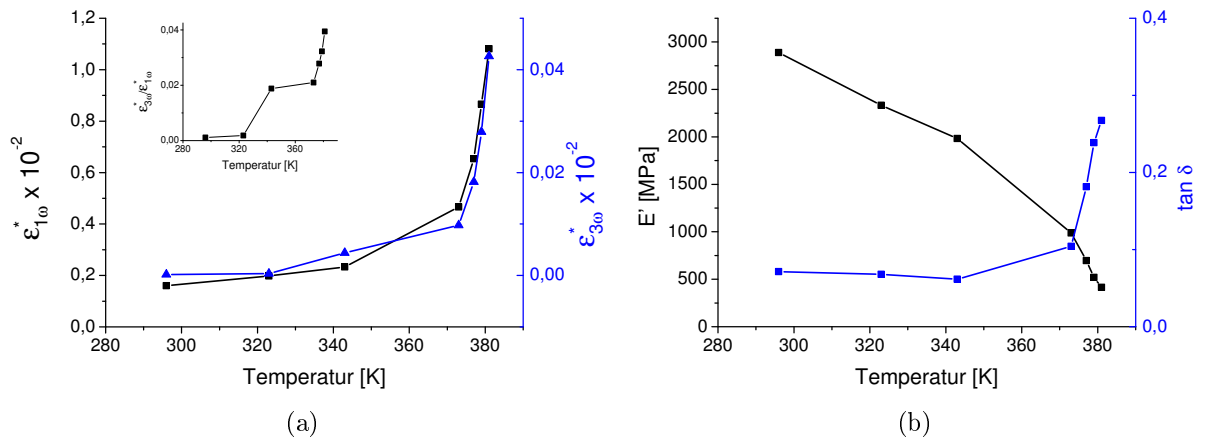


Abb. 4.12.: a) Plateauwerte für die komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ für PMMA^E. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\epsilon_{3\omega}^*/\epsilon_{1\omega}^*$. b) Speichermodul und Verlust bestimmt aus den Plateauwerten von $\epsilon_{1\omega}^*$. Die gezeigten Werte wurden aus den letzten 100 Perioden des Hochfeldbereiches bestimmt. In diesem Bereich hatte die Anregung eine Spannungsamplitude von 5 MPa bei einer Frequenz von $\omega = 1$ Hz.

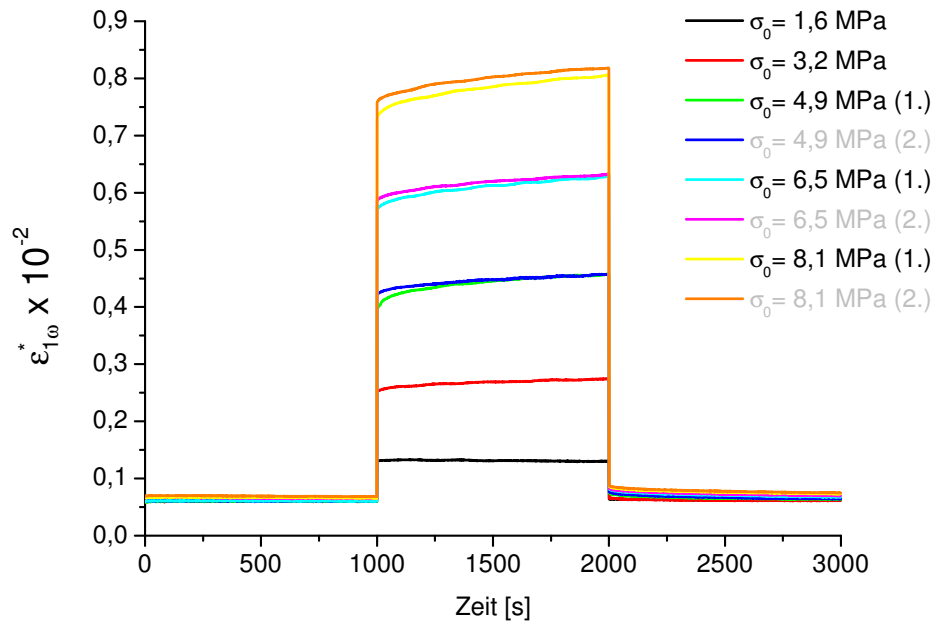


Abb. 4.13.: Dehnungsantwort bei der fundamentalen Frequenz 1 Hz, $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei $T=373$ K für PMMA^E .

Die Abbildung 4.12 zeigt die Plateauwerte für $\epsilon_{1\omega}^*$, $\epsilon_{3\omega}^*$, $\tan \delta$ und den Speichermodul E' für die verschiedenen Temperaturen. Da in dem beobachteten Zeitbereich keine Sättigung der Größen eingetreten ist, wurde als Plateauwert jeweils der Mittelwert der 100 letzten Perioden in der Hochfeldphase bestimmt. Es zeigt sich ein Anstieg sowohl der ersten harmonischen Dehnungsantwort $\epsilon_{1\omega}^*$, als auch von der Dehnung bei 3ω , $\epsilon_{3\omega}^*$. Dabei wächst jedoch $\epsilon_{3\omega}^*$ relativ zu $\epsilon_{1\omega}^*$ stärker an, was durch das im Inset dargestellte Verhältnis der beiden Größen verdeutlicht wird. Für E' und $\tan \delta$ ergibt sich das aus dem DMA-Temperaturscan bekannte Bild. Es werden bei Annäherung an T_g ein Absinken des Speichermoduls und ein simultaner Anstieg des Verlustes ($\tan \delta$) beobachtet.

Die Abhängigkeit der nichtlinearen Beiträge von der externen Spannung wird im folgenden Abschnitt für PMMA^E gezeigt. Dafür wurden die PMMA -Proben wieder einem NHN-Messablauf unterzogen. Dabei wurden jeweils verschiedene Spannungsamplituden im Hochfeld σ_0^h verwendet. Die Abbildung 4.13 zeigt die komplexe Dehnungsantwort bei der fundamentalen Frequenz 1 Hz und in Abbildung 4.14 sind die dazugehörigen Signale der Dehnung bei der 3. harmonischen Frequenz dargestellt.

Sowohl die Dehnung bei der Fundamentalen, als auch bei der dritten Harmonischen zeigen das typische zeitabhängige Verhalten, für Spannungsamplituden $\sigma_0 \geq 3,2$ MPa. Nach einem Sprung, sobald der Hochfeldbereich beginnt, ist jeweils ei-

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

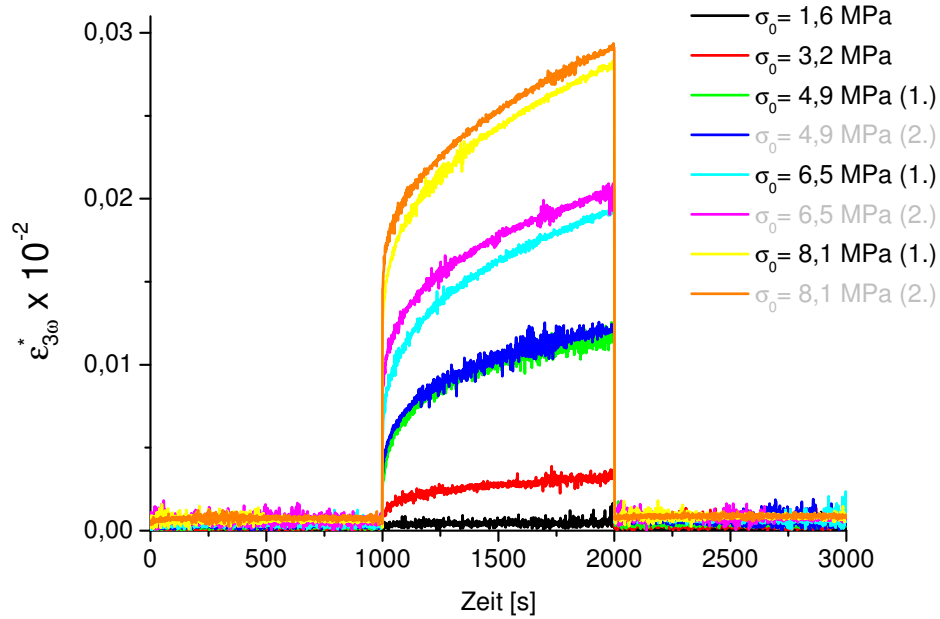


Abb. 4.14.: Antwort der Dehnung bei der 3. Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei $T=373\text{ K}$ für PMMA^E .

ne weitere zeitabhängige Zunahme der Dehnung zu beobachten. Dabei ist für $\epsilon_{3\omega}^*$ der Sättigungswert am Ende des Hochfeldbereiches eindeutig nicht erreicht und die Kurve zeigt dort noch eine ausgeprägte Steigung. Im Gegensatz dazu hat $\epsilon_{1\omega}^*$ am Ende der Hochfeldphase schon nahezu ein Plateau erreicht. Um trotz fehlender Sättigung Plateauwerte vergleichen zu können, wurden diese ebenfalls als Mittelwert über die 100 letzten Perioden im Hochfeld bestimmt. Diese Plateauwerte zeigen die in der Abbildung 4.15a dargestellte Abhängigkeit von der Spannungsamplitude σ_0 . Dabei zeigt $\epsilon_{1\omega}^*$ einen nahezu linearen Verlauf, wie es nach Gleichung 2.27 erwartet wird. Dazu im Gegensatz zeigt $\epsilon_{3\omega}^*$ zwar auch einen Anstieg, jedoch wird die erwartete kubische Abhängigkeit von der Spannungsamplitude nicht beobachtet. Neben der Abbildung sind der aus den Plateauwerten bestimmte Speichermodul und der Verlust zum Vergleich dargestellt. Es zeigen sowohl der Speichermodul, als auch der Verlust einen Abfall mit steigender Spannung. Es wird jedoch ein Anstieg des Verlustes erwartet.

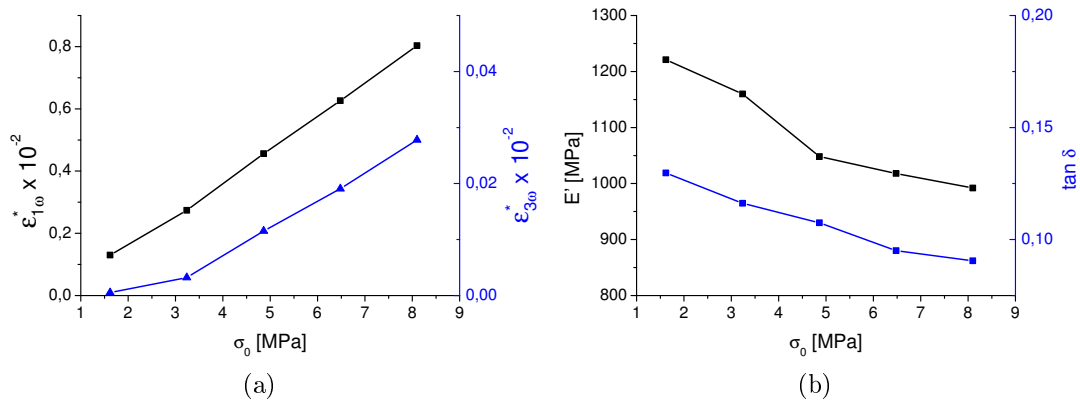


Abb. 4.15.: Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA^E für verschiedene Anregungsamplituden bei einer Temperatur von 373K (10K unterhalb von T_g .) a) Komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ b) Speichermodul und Verlust.

4.3.2. Nichtlineares zeitabhängiges Verhalten für PMMA^G

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Messungen an PMMA^E wurden analog für das PMMA^G durchgeführt und sollen in diesem Teil der Arbeit gezeigt werden. Zunächst wird auch hier die Temperaturabhängigkeit behandelt und im Anschluss der Einfluss der externen Spannungsamplitude. Es wurden auch für das PMMA^G die Zeitabhängigkeit der Nichtlinearität mit dem NHN-Messprotokoll, für verschiedene Temperaturen bei einer Frequenz von 1Hz untersucht. Die angelegten Spannungsamplituden betragen 2,8MPa in den Niedrigfeldbereichen und 16,8MPa in den Hochfeldbereichen. Dies ist eine etwa dreimal so große Spannung, wie in den Messungen für PMMA^E. Dies liegt daran, dass die gleichen Kraftamplituden verwendet wurden, jedoch eine andere Probengeometrie für die PMMA^G-Proben verwendet wurde. Die Abbildung 4.16 zeigt die komplexe Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für PMMA^G bei verschiedenen Temperaturen. Die entsprechende Dehnungsamplitude bei der 3. Harmonischen ist in der Abbildung 4.17 abgebildet.

Im Gegensatz zu PMMA^E zeigt sich die Zeitabhängigkeit von $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ weniger stark und ist nur für die Temperatur von 383K sehr ausgeprägt. Bei dieser Temperatur zeigt sich dann das schon für PMMA^E beobachtete Verhalten. Insbesondere zeigt $\epsilon_{3\omega}^*$ am Ende des Hochfeldbereiches noch eine starke Steigung und ist damit noch nicht im Bereich eines Gleichgewichtszustandes.

Zunächst sollen auch hier die Temperaturabhängigkeit der Plateauwerte des Hochfeldbereiches ausgewertet werden. Da sich während der Messung in diesem Bereich keine Sättigung eingestellt hat, also kein „steady state“ erreicht wurde, wurden auch hier die Plateauwerte als Durchschnitt aus den letzten 100 Perioden des Hochfeldbereiches bestimmt. Die Abbildung 4.18a zeigt die Plateauwerte der komplexen

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

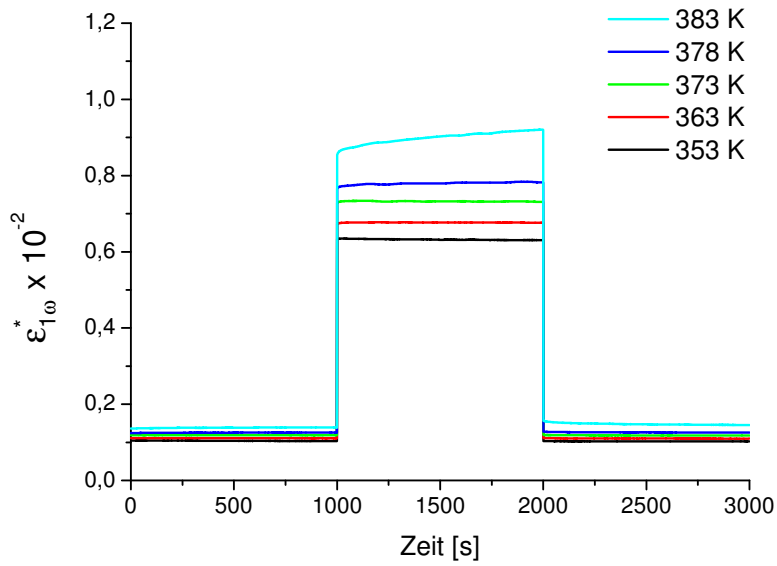


Abb. 4.16.: Erste harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA^G. Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 2,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 16,8$ MPa. Die verwendete Frequenz ist 1 Hz.

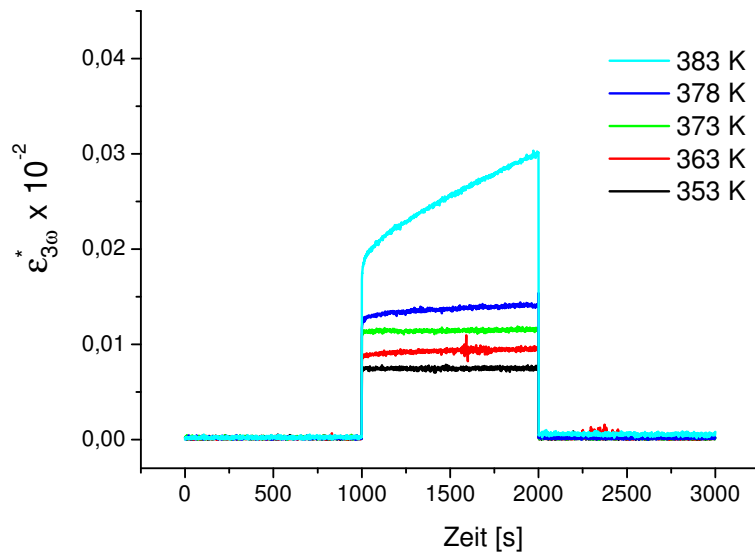


Abb. 4.17.: Dritte harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA^G. Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 2,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 16,8$ MPa. Die verwendete Frequenz ist 1 Hz.

4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte

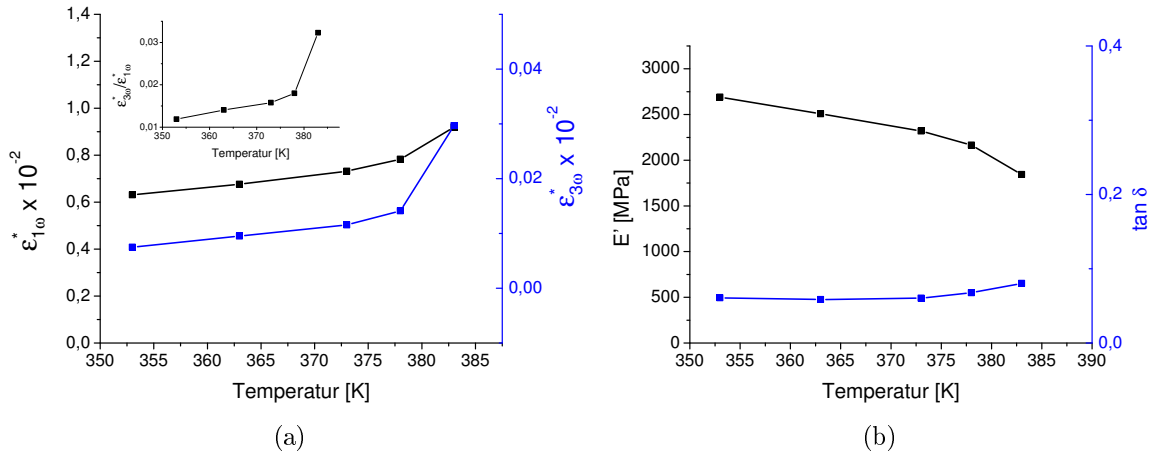


Abb. 4.18.: Temperaturabhängigkeit der Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA^G. a) Komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\epsilon_{3\omega}^*/\epsilon_{1\omega}^*$ b) Speichermodul und Verlust. Die gezeigten Werte wurden aus den letzten 100 Perioden des Hochfeldbereiches bestimmt. In diesem Bereich hatte die Anregung eine Spannungsamplitude von 16,8 MPa bei einer Frequenz von $\omega = 1$ Hz.

Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der 3. harmonischen Frequenz für verschiedene Temperaturen. Die entsprechenden Plateauwerte des Speichermoduls E' und des $\tan \delta$ sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

Analog zu dem für PMMA^E beobachteten Verhalten zeigt sich auch für PMMA^G der Onset des α -Peaks in den Messungen. Bei Annäherung an T_g steigen beide Dehnungsamplituden $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$. Dieser Anstieg ist aber weniger deutlich ausgeprägt als für PMMA^E. Auch der Verlauf von E' und $\tan \delta$ zeigt das erwartete Verhalten. E' steigt bei Annäherung an den Glasübergang an, dabei wächst auch simultan der Verlust ($\tan \delta$). Im Gegensatz zu dem PMMA von Evonik ist dieser Effekt jedoch nicht so deutlich ausgeprägt. Dies ist zu erwarten, da die Temperaturscans aus Abschnitt 4.1 schon gezeigt haben, dass der Glasübergang für das PMMA von Goodfellow schärfer ausgeprägt ist und relativ abrupt mit der Temperatur einsetzt. Das bedeutet, dass die im PMMA^E enthaltenen Zusätze wahrscheinlich einen Einfluss auf das mechanische Verhalten haben und sich dies auch in den nichtlinearen Messungen manifestiert.

Auch PMMA^G wurde mit verschiedenen Spannungsamplituden σ_0 im Hochfeldbereich gemessen. Dabei wurde auch wie bei PMMA^E bei einer Temperatur von 10K unterhalb von T_g ($T = 378$ K) gemessen und eine Frequenz von 1 Hz verwendet. Der zeitliche Verlauf der komplexen Dehnungsamplituden $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ sind in den Abbildungen 4.19 und 4.20 dargestellt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Messungen an PMMA^E zeigt sich lediglich für die beiden größten Spannungsamplituden ($\sigma_0 = 22,4$ MPa, $\sigma_0 = 28$ MPa) eine

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

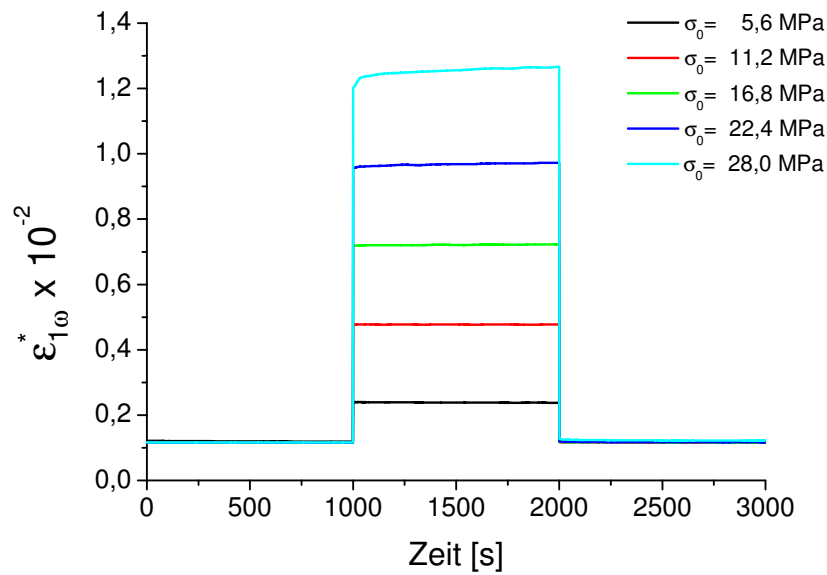


Abb. 4.19.: Erste harmonische Antwort-Amplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene dynamische Spannungen im Hochfeldbereich für PMMA^G bei $T=373$ K. Die Spannungsamplitude in den Niedrigfeldbereichen beträgt 2,8 MPa und es wurde eine Frequenz von 1 Hz verwendet.

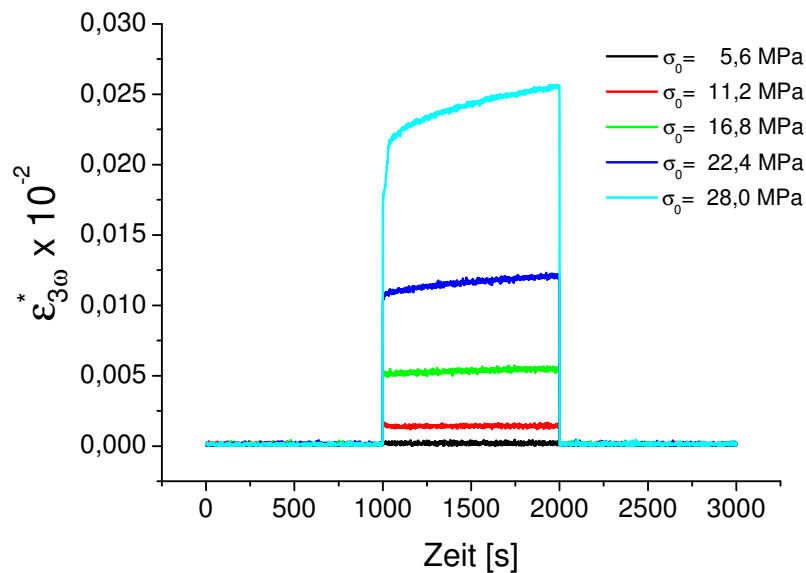


Abb. 4.20.: Dritte harmonische Antwort-Amplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene dynamische Spannungen im Hochfeldbereich für PMMA^G bei $T=373$ K. Die Spannungsamplitude in den Niedrigfeldbereichen beträgt 2,8 MPa und es wurde eine Frequenz von 1 Hz verwendet.

4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte

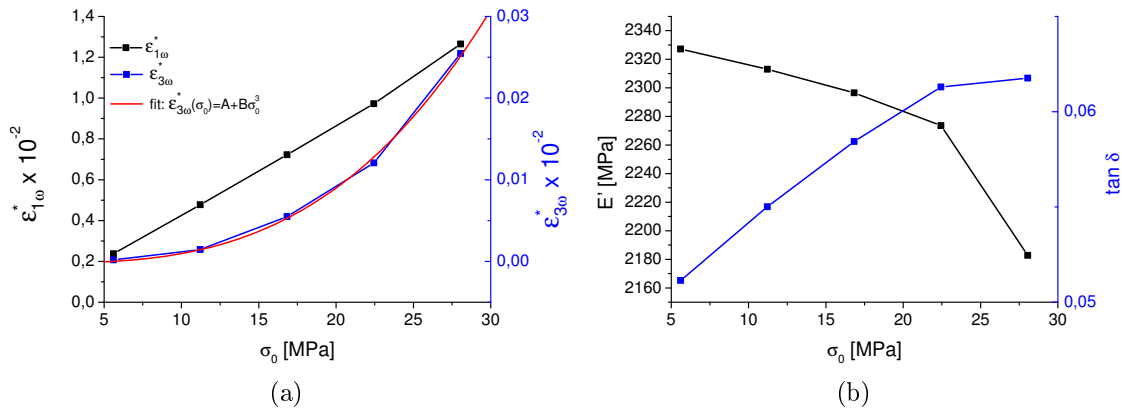


Abb. 4.21.: Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA^G in für verschiedene Spannungsamplituden bei einer Temperatur von 378 K.

ausgeprägte Zeitabhängigkeit in $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$. Dies liegt daran, dass T_g hier schärfer einsetzt und einen schmalen Temperaturbereich abdeckt. Um einen ähnlich starken Effekt wie für PMMA^E zu erhalten, könnte die Messung bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden. Analog zu den Messungen an PMMA^E zeigt auch hier $\epsilon_{1\omega}^*$ am Ende des Hochfeldbereiches ein Plateau, während dazu im Gegensatz $\epsilon_{3\omega}^*$ noch eine eindeutige Steigung am Ende der Hochfeldphase aufweist. Die Plateauwerte der komplexen Dehnungsamplituden im Hochfeldbereich sind in Abhängigkeit von σ_0 in der Abbildung 4.21a dargestellt. Dabei zeigt sich für $\epsilon_{1\omega}^*$ wie erwartet ein nahezu linearer Verlauf und für $\epsilon_{3\omega}^*$ die erwartete kubische Abhängigkeit nach Gleichung 2.25. Die Plateauwerte für den Speichermodul und den Verlust sind in der Abbildung 4.21b dargestellt. Sie zeigen sehr schön den erwarteten Verlauf. Der Speichermodul sinkt und simultan steigt der Verlust an. Bei der analogen Messung für PMMA^E konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden (vergl. Abbildung 4.15b).

4.3.3. Quantifizierung der nichtlinearen Effekte über die Nachgiebigkeiten höherer Ordnung

Messungen mit verschiedener Spannungsamplitude bieten die Möglichkeit zu überprüfen, ob die kubischen Nachgiebigkeiten, die in der Theorie beschriebene quadratische Abhängigkeit vom externen Spannungsfeld zeigen. Es soll dabei insbesondere die Nachgiebigkeit der 3. Harmonischen $C_3^{*(3)}$ mit der Nachgiebigkeit dritter Ordnung bei der fundamentalen Frequenz ($C_1^{*(3)} \propto \Delta \ln C$) verglichen werden. Die Abbildung 4.22 zeigt die nichtlinearen Nachgiebigkeiten bei der Fundamentalen und der 3. harmonischen Frequenz $\Delta \ln C_1 \propto C_3^{(1)}$ und $C_3^{(3)}/C_1$, jeweils normiert auf die lineare Nachgiebigkeit C_1 , für verschiedene Spannungsamplituden. Dabei sind die quadrierten Werte für das Feld aufgetragen, so dass die erwartete quadratische Abhängigkeit

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

direkt durch einen linearen Fit sichtbar wird.

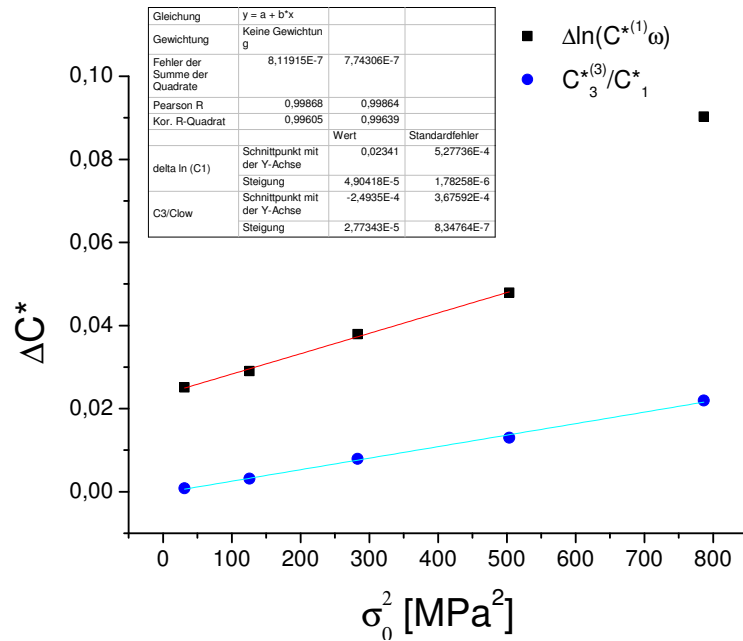


Abb. 4.22.: Komplexe Nachgiebigkeiten $C_3^{*(1)}$ und $C_3^{*(3)}$ normiert auf die fundamentale Nachgiebigkeit im kleinen Feld für $PMMA^G$ bei $T = 378$ K.

Es zeigt sich eindeutig für beide Nachgiebigkeiten dritter Ordnung die erwartete quadratische Abhängigkeit. Die aus den Fits erhaltenen Steigungen betragen ca. $5 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-2}$ für $\Delta \ln C_1$ und $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-2}$ für $C_3^{*(3)}$. Folglich wächst der nichtlineare Beitrag bei der fundamentalen Frequenz ungefähr doppelt so schnell an wie der nichtlineare Beitrag bei der dritten harmonischen Frequenz.

4.3.4. Zeitkonstanten

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Daten für die komplexen Dehnungsamplituden $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ wurden mit einer KWW-Funktion gefittet. Dabei wurde der Streckfaktor β mit dem Wert 0,34 aus [69] konstant gesetzt. Die daraus bestimmten Werte für die Relaxationszeit sind in der Abbildung 4.23 für $PMMA^E$ jeweils für unterschiedliche Temperaturen auf der linken Seite und für die verschiedenen Kraftamplituden auf der rechten Seite dargestellt. Dabei zeigt sich zunächst eine Zunahme von τ_{KWW} mit der Temperatur. Bei einer Temperatur von 373K ($T_g - 10$ K) jedoch wird τ_{KWW} kleiner mit steigender Temperatur. Aufgrund der thermischen Nähe zu T_g , kann angenommen werden, dass sich in dem Absinken der Relaxationszeit, die Physik des Glasüberganges niederschlägt. Die Werte, die für τ_{KWW} für verschiedenen Spannungsamplituden bestimmt wurden zeigen keinen systematischen Trend, sondern streuen eher um einen konstanten Wert.

4.3. Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte

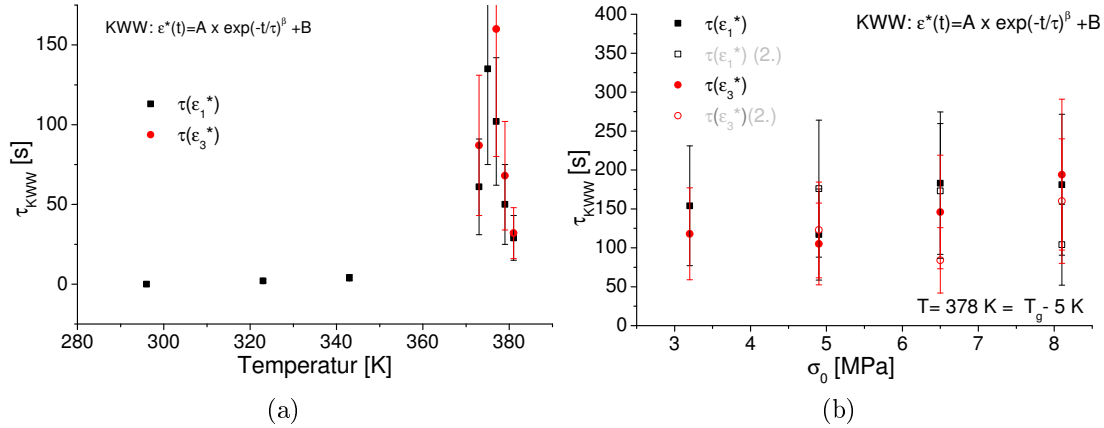


Abb. 4.23.: Relaxationszeit τ_{KWW} bestimmt aus der Zeitabhängigkeit der fundamentalen und der 3.harmonischen Dehnungsantwort im Hochfeldbereich für PMMA^E bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Spannungsamplituden σ_0

Für PMMA^G sind die Werte für τ_{KWW} in der Abbildung 4.24 zusammengefasst. Es wird für dieses PMMA lediglich ein Ansteigen, von τ_{KWW} beobachtet. Mit steigender Spannungsamplitude sinkt τ_{KWW} . Die Aussagekraft der hier bestimmten Abhängigkeiten sind jedoch eingeschränkt, aufgrund der wenigen Datenpunkte. Zudem sind auch die Absolutwerte für τ_{KWW} nicht verlässlich, da die zu fitenden Kurven von einerseits von dem in Abschnitt 3.3.6 beschriebenen Effekt der Temperaturregelung überlagert sind. Insbesondere war jedoch während der Messungen noch keine Sättigung erreicht. Trotzdem sind diese Werte als aussagekräftiger zu bewerten, da dieses PMMA eine höhere Reinheit aufweist und frei von Zusätzen ist.

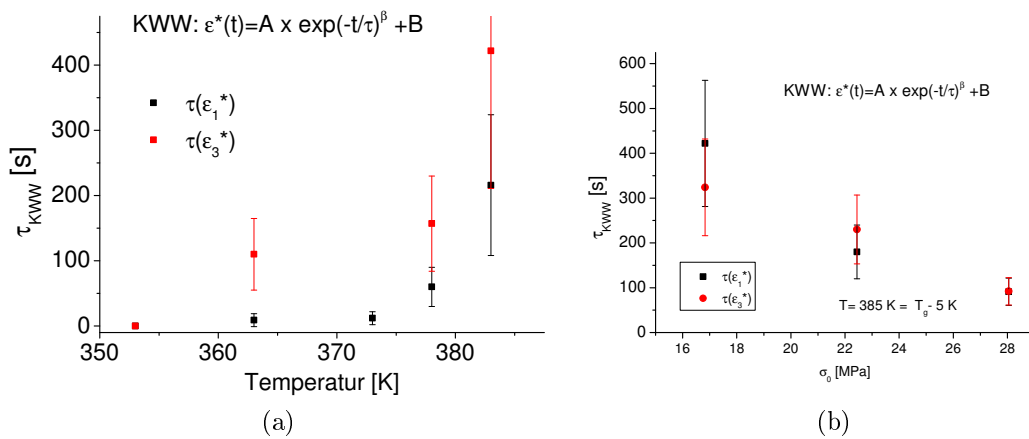


Abb. 4.24.: Relaxationszeit τ_{KWW} bestimmt aus der Zeitabhängigkeit der fundamentalen und der 3. harmonischen Dehnungsantwort im Hochfeldbereich für PMMA^G bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Spannungsamplituden σ_0

4.3.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden zwei verschiedenen PMMA-Systeme mit mechanischer Spektroskopie bei großen dynamischen Spannungen untersucht. Dabei lag der Fokus darauf, die Methode zu entwickeln und zu untersuchen, welche neuen Informationen gewonnen werden können. Das Experiment ist eine dynamisch mechanische Analyse bei großen externen Anregungen, mit dem das nichtlineare mechanische Verhalten von amorphen Materialien charakterisiert werden soll. Zunächst wurden dafür zwei PMMA-Systeme mithilfe eines gewöhnlichen Temperaturscans im DMA auf ihr temperaturabhängiges mechanisches Verhalten untersucht. Dabei zeigten beide Materialien jeweils einen gut ausgeprägten Glasübergang sowohl im $\tan \delta$, als auch im Speichermodul. Die Werte für die Glastemperaturen wurden jeweils aus dem Wendepunkt im Speichermodul bestimmt: $T_g(\text{PMMA}^E) = 383 \text{ K}$ und $T_g(\text{PMMA}^G) = 390 \text{ K}$. Die beiden PMMA unterscheiden sich dadurch, dass das PMMA^G eine besonders hohe Reinheit aufweist. Dies manifestiert sich in den Temperaturscans in der geringeren Breite des Glasüberganges von PMMA^G . Es ist anzunehmen, dass das PMMA von Evonik Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher enthält, die zu einer Verbreiterung des Glasüberganges führen. Der Einfluss des unterschiedlich breiten Glasüberganges zeigte sich auch im nichtlinearen Verhalten der Proben. Anhand von Messungen an PMMA^E konnte der Übergang zum nichtlinearen Regime beobachtet werden. Dies konnte mithilfe einer Lissajous-Auftragung visualisiert werden. Fourierspektren der Anregung und der Antwort zeigten, dass das Anregungssignal monofrequent ist und im Antwortsignal die erwarteten nichtlinearen Beiträge bei den Vielfachen der Anregungsfrequenz auftreten. Für verschiedene Temperaturen wurde das Amplitudenverhältnis $A_{3\omega}/A_{1\omega}$ gegen das Quadrat der Spannungsamplitude σ_0^2 aufgetragen und die Steigung aus linearen Fits bestimmt. Diese Steigung zeigt ein exponentielles Wachstum mit der Temperatur mit einer Konstante von $1/4$. Die Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Effekte konnte mit einem NHN-Experiment gezeigt werden. Diese Experimente wurden für beide PMMA-Systeme durchgeführt. Dabei wurde einerseits bei verschiedenen Temperaturen direkt unterhalb von T_g gemessen und andererseits wurde bei konstanter Temperatur die Spannungsamplitude im Hochfeld variiert. Für die temperaturabhängigen Messungen zeigte sich für beide PMMA, dass ab einer bestimmten Temperatur zeitabhängiges Verhalten sowohl für $\epsilon_{1\omega}^*$, als auch für $\epsilon_{3\omega}^*$ in der Hochfeldphase beobachtet wird. Dabei zeigt jeweils $\epsilon_{1\omega}^*$ nahezu eine Sättigung am Ende des Hochfeldbereiches, während $\epsilon_{3\omega}^*$ noch eine starke Steigung aufweist. Dabei liegt die Temperatur, ab welcher die Zeitabhängigkeit beobachtet wird für PMMA^E bei 373 K (10 K unterhalb von T_g) und für PMMA^G bei 383 K (7 K unterhalb von T_g). Es wurden aus den letzten 100 Perioden im Hochfeld jeweils Plateauwerte bestimmt. Diese Plateauwerte zeigen für die Dehnungsamplituden $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ jeweils einen Anstieg mit der Temperatur. Dabei steigt jedoch $\epsilon_{3\omega}^*$ stärker an, so dass das Verhältnis $\epsilon_{3\omega}^*/\epsilon_{1\omega}^*$ ebenfalls mit der Temperatur ansteigt. Aus den Plateauwerten wurden zudem Speichermodul und Verlust bestimmt um das Experiment auf Konsistenz zu prüfen. Es wurde hier für beide PMMA das erwartete und aus den Temperaturscans bekannte Verhalten gefunden. Mit steigender Tempe-

ratur und größerer Nähe zu T_g sinkt der Speichermodul und simultan zeigt der Verlust einen Anstieg. Die NHN-Messungen mit verschiedener Spannungsamplitude im Hochfeldbereich konnten ebenfalls für beide PMMA-Systeme zeitabhängiges Verhalten beobachten. Dabei wurden die Messungen jeweils 10K unterhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur durchgeführt. Daher zeigt sich auch bei PMMA^E schon bei kleineren Spannungsamplituden das zeitabhängige Verhalten, da dieses PMMA einen sehr frühen Onset des Glasüberganges zeigt. Die Zeitabhängigkeit zeigt auch hier einen qualitativen Unterschied für $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$. Denn am Ende der Hochfeldphase zeigt $\epsilon_{3\omega}^*$ auch hier noch eine signifikante Steigung, während $\epsilon_{1\omega}^*$ nahezu gesättigt ist. Die Plateauwerte wurden ebenfalls über die 100 letzten Perioden bestimmt und in Abhängigkeit der Spannungsamplitude aufgetragen. Dabei zeigt sich ein großer qualitativer Unterschied zwischen den beiden PMMA-Systemen. Das PMMA^G zeigt das erwartete Verhalten nach Gleichung 2.25, denn $\epsilon_{1\omega}^*$ zeigt das in erster Näherung erwartet lineare Verhalten und der Verlauf von $\epsilon_{3\omega}^*$ kann mit einer kubischen Funktion gefittet werden. Dazu im Gegensatz wird für PMMA^E zwar ein nahezu lineares Verhalten für $\epsilon_{1\omega}^*$ beobachtet, jedoch kann die kubische Abhängigkeit zwischen $\epsilon_{3\omega}^*$ und σ_0 nicht beobachtet werden. Aus den Plateauwerten wurde auch hier wieder Speichermodul und Verlust bestimmt und es zeigt sich, dass erneut für PMMA^G die theoretischen Erwartungen bestätigt werden. Der Speichermodul zeigt einen Abfall, der von einem Anstieg im Verlust begleitet wird. Im Gegensatz dazu wird für PMMA^E ein Absinken von Speichermodul und Verlust beobachtet, was im Widerspruch zu den Erwartungen ist. Aus den zeitabhängigen Verläufen wurden mithilfe von KWW-Fits Zeitkonstanten bestimmt. Diese wachsen zunächst für beide PMMA mit der Temperatur an und zeigen dann für PMMA^E wieder ein Absinken. In Abhängigkeit der Spannungsamplitude zeigte sich für PMMA^E ein nahezu konstanter Wert und für PMMA^G konnte beobachtet werden, dass τ_{KWW} mit steigender Spannungsamplitude kleiner wird. Da die Plateauwerte der spannungsabhängigen Messung an PMMA^G das erwartete Verhalten wiedergeben, wurden zusätzlich die nichtlinearen Nachgiebigkeiten bestimmt. Es zeigen beide sehr schön die lineare Abhängigkeit von σ_0^2 . Dabei war die Steigung für die Nachgiebigkeit bei der dritten harmonischen Frequenz ungefähr halb so groß wie die des nichtlinearen Anteiles der Nachgiebigkeit bei der fundamentalen Frequenz.

4.4. Diskussion

Es wurden zwei verschiedenen PMMA-Systeme auf ihr nichtlineares mechanisches Verhalten untersucht. Dabei lag der Fokus darauf, eine experimentelle Methode zu entwickeln und zu prüfen, ob die Ergebnisse die theoretischen Voraussagen erfüllen um schließlich neue Informationen gewinnen zu können. Das Experiment ist eine dynamisch mechanische Analyse bei großen externen Anregungen, mit dem das nichtlineare mechanische Verhalten von amorphen Materialien charakterisiert werden soll. Zunächst wurden dafür zwei PMMA-Systeme mithilfe eines gewöhnlichen Temperaturscans im DMA auf ihr temperaturabhängiges mechanisches Verhalten untersucht. Dabei zeigten beide Materialien jeweils einen gut ausgeprägten Glasübergang sowohl im $\tan \delta$, als auch im Speichermodul. Die Werte für die Glastemperaturen wurden jeweils aus dem Wendepunkt im Speichermodul bestimmt: $T_g(\text{PMMA}^E) = 383 \text{ K}$ und $T_g(\text{PMMA}^G) = 390 \text{ K}$. Die beiden PMMA unterscheiden sich dadurch, dass das PMMA^G eine besonders hohe Reinheit aufweist. Dies manifestiert sich in den Temperaturscans in der geringeren Breite des Glasüberganges von PMMA^G . Es ist anzunehmen, dass das PMMA von Evonik Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher enthält, die zu einer Verbreiterung des Glasüberganges führen. Der Einfluss des unterschiedlich breiten Glasüberganges zeigte sich auch im nichtlinearen Verhalten der Proben, wie im Folgenden anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 4 diskutiert werden soll.

4.4.1. Detektion des nichtlinearen Verhaltens an PMMA^E

Zuerst soll der Übergang und die Detektion des nichtlinearen Verhalten anhand von Messungen an PMMA^E diskutiert werden. Für PMMA^E wurden zunächst Experimente durchgeführt, die die Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Beiträge nicht berücksichtigen. Dabei wurden jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb von T_g für verschiedene externe Spannungsamplituden dynamisch mechanische Messungen durchgeführt. Eine erste Charakterisierung des Probenverhaltens erfolgte über eine Lissajous-Auftragung für eine Messung bei 353 K. Dabei wurden jeweils für eine Periode die zeitabhängige Spannung gegen die Probendehnung aufgetragen. Anhand dieser Auftragung konnten die folgenden Effekte sichtbar gemacht werden. Bei kleinen Anregungsspannungen zeigte die Probe ein nahezu ideal elastisches Verhalten, und die Lissajouskurve zeigt einen Strich. Für höhere Spannungsamplituden konnte zunächst das Einsetzen dissipativer Prozesse beobachtet werden. Das bedeutet, die Lissajouskurve zeigt eine Ellipse, deren Flächeninhalt proportional zur dissipierten Energie ist. Dieser Bereich ist gekennzeichnet von linearem viskoelastischen Verhalten der Probe. Das bedeutet, es wird zwar Energie im Material verbraucht, jedoch finden keine irreversiblen plastischen Umformungen im Material statt [52]. Im Bild der potentiellen Energielandschaft bedeutet dies, dass es durch die hohe äußere Spannung zu einer Verkippung der Energiebarrieren kommt, so dass andere Subbasins in der PEL zugänglich sind. Die Spannung reicht jedoch nicht aus,

die PEL soweit zu verkippen, dass ein neues Metabasin erreichbar wäre. Bei noch höherer Spannung ist die Symmetrie der Lissajous Ellipse gestört und es kann nichtlineares viskoelastische Verhalten beobachtet werden. Dies entspricht dem Auftreten plastischer Prozesse und bedeutet, dass durch die hohe Spannung die lokalen Energiebarrieren soweit verschoben sind, dass sich das System in einen Bereich der PEL bewegt, der nach dem Entfernen der äußeren Spannung nicht mehr verlassen werden kann, da ohne das äußere Feld die Barrierenhöhe wieder so hoch ist, dass das System nicht in die ursprüngliche Konfiguration zurückkann. Dies zeigt sich im Experiment durch die irreversiblen plastischen Verformungen der Probenkörper. Da die Lissajousdarstellung jedoch keine quantitative Beschreibung der nichtlinearen Beiträge gestattet, wurde mithilfe von Fouriertransformationen die Messdaten genauer analysiert. Es konnte anhand dieser Auswertung zunächst beobachtet werden, dass das Anregungssignal außer bei der fundamentalen Frequenz keine signifikanten Beiträge bei anderen Frequenzen liefert. Zwar zeigte das Fourierspektrum kleine Beiträge bei der zweiten und bei der vierten Harmonischen der angelegten Frequenz, jedoch liegt deren Amplitude unterhalb von 0,1% der Fundamentalen. Damit ist gewährleistet, dass das Anregungssignal nahezu monofrequent ist und die Detektion von höheren Harmonischen in der Signalantwort auf das nichtlineare Verhalten des Materials zurückzuführen sind. Die simultan aufgezeichnete Dehnungsantwort des PMMA^E zeigt hingegen eindeutig eine Oszillation, die keiner einfachen Sinusschwingung entspricht. Das Fourierspektrum dieser Antwortfunktion zeigt Beiträge bei den Vielfachen der Grundfrequenz. Insbesondere sind, wie aus der Theorie erwartet, signifikante Beiträge bei den ungeraden Harmonischen zu detektieren. Dies zeigt eindeutig, dass das Experiment in der Lage ist, das nichtlineare Verhalten zu zeigen und die verschiedenen harmonische Beiträge zu quantifizieren. Zusätzliche Beiträge bei den geraden Harmonischen können auf durch den Einbau hervorgerufene Vorspannungen zurückgeführt werden.

Da sich die Nichtlinearität außer in der Fundamentalen am deutlichsten in den Beiträgen dritter Ordnung manifestiert, wurde zunächst die Amplitude der Dehnungsantwort bei der 3. harmonischen Frequenz untersucht. Um einen Überblick zu bekommen, welche Temperaturen und welche Anregungsspannungen geeignet sind, das nichtlineare Verhalten im PMMA^E zu detektieren wurde systematisch bei verschiedenen Temperaturen die Spannungsamplitude erhöht. Als Maß für die auftretende Nichtlinearität wurde das Verhältnis der dritten Harmonischen Amplitude zur Amplitude bei der fundamentalen Frequenz $A_{3\omega}/A_{1\omega}$ genutzt. Dieses Verhältnis wird in vielen Veröffentlichungen zur Quantifizierung der Nichtlinearität im Material herangezogen [49],[48],[51]. In erster Näherung wird erwartet, dass dieses Verhältnis nach Gleichung (2.29) quadratisch mit der Amplitude der Anregungsspannung wächst. Dieser Zusammenhang konnte für den Temperaturbereich zwischen 353 K und 368 K beobachtet werden. Dabei zeigt der Proportionalitätsfaktor b aus $A_{3\omega}/A_{1\omega} \propto b\sigma_0^2$ eine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit kann mit einer Exponentialfunktion gefittet werden. Dabei ergibt sich die Konstante für das exponentielle Wachstum zu ca. 1/4. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Offset

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

der Exponentialfunktion nicht zu vernachlässigen ist, also $\ln(b)$ nicht linear mit der Temperatur wächst, sondern $\ln(b - b_0)$. Aus diesen ersten Messungen kann festgestellt werden, dass über die externe Spannungsamplitude die nichtlinearen Beiträge erhöht werden können. Insbesondere zeigen die nichtlinearen Beiträge die erwartete Proportionalität zum Quadrat der Spannungsamplitude. Andererseits, zeigt sich ein Anstieg der Nichtlinearität auch mit der Temperatur. Dabei wird jedoch eine stärkere Abhängigkeit als für die Spannungsamplitude gefunden. Das hier beobachtete exponentielle Verhalten ist auf eine starke Zunahme der Dynamik bei Annäherung an T_g zurückzuführen. Es ist jedoch deutlich, dass der Übergang zum nichtlinearen Regime zwar sowohl durch externe Spannung als auch durch die Temperatur getrieben werden können, diese jedoch dabei unterschiedliche Abhängigkeiten zeigen. Dies liegt daran, dass sich eine Temperaturerhöhung im Bild der PEL so auswirkt, dass Barrieren überwunden werden können, während eine Erhöhung der Spannung zu einer Verkippung der Barrieren führt. Daher ist es von besonderem Interesse neben der Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen Prozesse ebenso deren Spannungsabhängigkeit zu untersuchen. Insbesondere gibt es zudem Hinweise darauf, dass sich auch die Fluktuationen in der PEL qualitativ unterscheiden. Denn Martens et al. konnten zeigen, dass mechanische und thermische Fluktuationen zu verschiedenen Statistiken bezüglich des Überwindens von Barrieren in der PEL führen [67].

4.4.2. Zeitabhängige Messungen

Da es sich beim Glasübergang um einen dynamischen Prozess handelt, sind zeitaufgelöste Messungen von besonderem Interesse. Daher wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Signale periodenweise fouriertransformiert wurden, um so die zeitliche Entwicklung der Fourierspektren beobachten zu können. Dafür wurde ein NHN-Experiment durchgeführt. Dabei wird die Probe zunächst mit kleiner Spannungsamplitude im linearen Regime angeregt und die Amplitude nach einer Anzahl von Perioden N instantan erhöht. Nach N Perioden in diesem Hochfeld, wird die Spannungsamplitude wieder auf den Anfangswert reduziert. Dadurch kann auch der Zerfall der nichtlinearen Prozesse beobachtet werden und zudem kann der Vergleich der beiden Niedrigfeldbereiche irreversible Verformungen sichtbar machen. Anhand dieser Experimente konnte eindeutig eine Zeitabhängigkeit mit einer guten Auflösung beobachtet werden. Im Gegensatz zu dielektrischen Messungen, bei denen die nichtlinearen Beiträge sehr klein sind ($\leq 0,5\%$, [45]), zeigt sich hier das nichtlineare Signal mit einer eindeutigen Stärke. Insbesondere wurden höhere Harmonische bis zur 9. Ordnung detektiert, dabei traten auch hier die geraden Harmonischen auf.

Für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurden in dieser Arbeit die komplexen Dehnungsamplituden ϵ^* herangezogen, da diese direkt aus den Rohdaten des Antwortsignals ermittelt werden können. Die typischen Messgrößen der Dynamisch mechanischen Analyse, Speicher- und Verlustmodul wurden für eine erste Analyse nicht verwendet, da die Bestimmung des Verlustwinkels eine Fehlerquelle darstellt,

da jeweils nur für eine Periode die Phasenverschiebung bestimmt wird.

Es konnte für beide der PMMA-Systeme eindeutig eine Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Antwort beobachtet werden. Eine Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Prozesse kann bedeuten, dass eine typische Zeitskala damit verknüpft ist. Im Bild des Box-Modells, welches für die dielektrische Spektroskopie entwickelt wurde, bedeutet das, dass das Material unabhängig von der Frequenz der Anregung nur auf einer bestimmten Zeitskala relaxieren kann, die aus dem Glasübergang stammt und der α -Relaxationszeit entspricht. Denn τ_α ist die Relaxationszeit der Matrix und führt zu der makroskopischen Materialantwort, unabhängig von der jeweiligen Anregungsfrequenz. Die Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Antwort kann im Rahmen des Box-Modells über eine Erhöhung der fiktiven Temperatur erklärt werden. Die fiktive Temperatur ist dabei als diejenige Temperatur definiert, für die das Probenmaterial im linearen Fall die beobachtete Relaxationszeit zeigt. Da die Erhöhung der Temperatur damit verknüpft ist, wie schnell die Energie der Mode, die mit hoher Spannung angeregt wurde an das Phononenbad abgegeben werden kann, kommt es zu einer Zeitabhängigkeit. Denn für jede der einzelnen Moden im Material wird eine eigene Relaxationszeit angenommen und das gesamte Probenmaterial kann nur auf der Zeitskala der α -Relaxation relaxieren [75]. Die in dieser Arbeit bestimmten Relaxationszeiten liegen im Bereich von τ_α und sind damit in guter Übereinstimmung mit dem Modell.

Die zeitabhängigen Messungen wurden zunächst hinsichtlich der Plateauwerte ausgewertet. Es zeigte sich dabei, dass die Anzahl der im Experiment verwendeten Perioden nicht ausreichend ist, um eine Sättigung auf einen Antwortwert zu erreichen. Daher wurde als Plateauwert jeweils der Mittelwert der 100 letzten Perioden im Hochfeldbereich ausgewertet. Dabei wurden einerseits die Plateauwerte der komplexen Dehnungsamplituden $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ aufgetragen, als auch der mit Hilfe des Phasenwinkels δ bestimmte Speichermodul E' , sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$.

Zunächst sollen die Ergebnisse für das PMMA^E diskutiert werden. Dabei sollen erst die Temperaturabhängigkeit und anschließend die Spannungsabhängigkeit des Nichtlinearen Verhaltens diskutiert werden. Anschließend werden ebenfalls für PMMA^G diese beiden Abhängigkeiten diskutiert. Abschließend sollen die Ergebnisse für beide Probenmaterialien verglichen werden.

4.4.3. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Plateauwerte für PMMA^E

Die Temperaturabhängigkeit für die komplexen Dehnungsamplituden zeigt für 1ω und 3ω jeweils einen starken Anstieg bei Annäherung an T_g . Dies entspricht dem Verhalten des Verlustes $\tan \delta$ und zeigt, dass die beobachteten nichtlinearen Effekte mit dem Einsetzen von dissipativen Prozessen verknüpft sind. Der Speichermodul zeigt das aus den einfachen Temperaturscans bekannte Verhalten und nimmt simul-

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

tan mit dem Anstieg des Verlustes ab. Damit ist die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit konsistent mit dem aus den Standard-Temperaturscans bekannten Verhalten. Damit ist gewährleistet, dass die Messmethode in diesem Punkt brauchbare Ergebnisse liefert. Hervorzuheben ist hierbei, dass für das PMMA^E der Abfall des Speichermoduls sehr gravierend ist. Er fällt von einem Wert von 2800 MPa bei Raumtemperatur auf einen Wert unterhalb 500 MPa bei $T = 380$ K.

Das Experiment wurde ebenfalls mit unterschiedlicher Spannungsamplitude im Hochfeldbereich durchgeführt. Dabei konnte beobachtet werden, dass wie erwartet durch die Erhöhung von σ_0^H das nichtlineare Regime erreicht werden kann. Dies äußert sich in den Messungen einerseits durch das Auftreten eines Signals bei 3ω , als auch in der einsetzenden Zeitabhängigkeit von $\epsilon_{1\omega}^*$, für Amplituden von $\sigma_0^H \geq 3,2$ MPa. Für die Messungen bei verschiedener Spannungsamplitude wurde für PMMA^E zusätzlich noch der Anteil der Irreversibilität untersucht. Dafür wurden einige Messungen mit gleicher Spannungsamplitude nach einer Wartezeit wiederholt. Dabei zeigt sich, dass es einen Bereich der Spannungsamplituden gibt, bei denen die Messung und ihre Wiederholung direkt übereinander liegen ($\sigma_0 \leq 4,9$ MPa). Für die Messungen bei höherer Spannungsamplitude hingegen zeigt sich jeweils für die zweite Messung mit gleichem σ_0 , dass der nichtlineare Beitrag nun höher ist. Durch das Anregen im nichtlinearen Bereich scheint das Material weniger steif und die einzelnen Polymerketten sind beweglicher. Durch die Belastung mit der hohen Amplitude kann man sich vorstellen, dass gewisse Pfade für die Molekülketten geschaffen sind, so dass beim zweiten Mal bei der Beanspruchung mit der gleich großen Amplitude die Moleküle sich leichter bewegen können und damit die komplexe Dehnungsantwort größer ist.

Für die Abhängigkeit der Plateauwerte von der externen Spannungsamplitude zeigt sich für PMMA^E wie erwartet ein nahezu linearer Verlauf in der komplexen Dehnungsamplitude der Fundamentalen und ein zunächst flacherer Verlauf für $\epsilon_{3\omega}^*$. Erwartet wird für $\epsilon_{3\omega}^*$ eine kubische Abhängigkeit von σ_0 , was nicht eindeutig beobachtet wird, wobei jedoch die Anzahl der Datenpunkte für Schlussfolgerungen nicht ausreichend ist. Der Speichermodul E' zeigt ein Absinken, von 1250 MPa auf 1000 MPa mit der externen Spannungsamplitude. Diese Werte liegen schon weit unterhalb des Moduls, der bei Temperaturen deutlich unterhalb von T_g einen Wert von 2800 MPa liefert. Das bedeutet, dass das sich diese Messungen schon mitten im Glasübergang befindet. Im Vergleich dazu, zeigt der Verlust ebenfalls ein Absinken. Dies ist im Widerspruch zu dem erwarteten Verhalten. Warum der Verlust dieses Absinken zeigt könnte darauf zurückgeführt werden, dass das Material sehr nahe bei T_g ist, was schon anhand des Speichermoduls zu beobachten ist. Nahe bei T_g führt eine externe Spannung zu einer plastischen Verformung des Probenkörpers. Da die Bereiche der Probe, die sich in der Einspannung befinden den größten Kräften ausgesetzt sind, werden sich diese Bereiche auch als erstes verformen. So eine Verformung kann dazu führen, dass die Probe nicht mehr fest eingespannt ist und stellt damit eine Fehlerquelle dar. Das bedeutet, bei Messungen der Nichtlinearität zwar nahe bei T_g die größten Beiträge erwartet werden, aber zudem in diesem Be-

reich der Fehler auch besonders groß werden kann. Damit ist für die Messungen der Temperaturbereich direkt beim Onset von T_g am besten geeignet.

4.4.4. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Plateauwerte für PMMA^G

Das PMMA^G wurde ebenfalls im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der beobachteten nichtlinearen Effekte untersucht. Hier zeigt sich eine deutlich geringer ausgeprägte Zeitabhängigkeit. Wirklich deutlich ist diese lediglich bei der höchsten im Experiment verwendeten Temperatur $T = 383$ K zu beobachten. Es wurden auch wieder hier die Plateauwerte ausgewertet und neben $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$, der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgetragen. Die beiden komplexen Dehnungsamplituden bei 1ω und 3ω zeigen beide einen zunächst flachen Anstieg mit der Temperatur und dann einen steileren Anstieg für Temperaturen die ca. 20K unterhalb von $T_g(390$ K) liegen. Dieser steilere Anstieg ist folglich als der Onset des Glasüberganges zu deuten. Für den Speichermodul zeigt sich im Gegensatz zu der Messung am PMMA^E für das PMMA^G ein geringer Abfall von 2700 MPa auf 1900 MPa im untersuchten Temperaturbereich. Dies schlägt sich auch im Verlauf des Verlustes nieder, der nur einen geringen Anstieg zeigt. Daher zeigen auch die komplexen Dehnungsamplituden in diesem Fall ebenfalls einen weniger starken Anstieg. Das beobachtete Verhalten von Speicher und Verlust entspricht den Erwartungen und ist konsistent mit anderen standardmäßigen Messmethoden.

Der Einfluss der Spannungsamplitude wurde auch für PMMA^G bei einer Temperatur 10 K unterhalb von T_g untersucht. Auch hier wurde ein weniger ausgeprägtes zeitabhängiges Verhalten beobachtet als bei PMMA^E. Lediglich für die beiden höchsten Spannungsamplituden konnte eine Zeitabhängigkeit gefunden werden. Die Plateauwerte für die komplexen Dehnungsamplituden zeigen das erwartete Verhalten. Für $\epsilon_{1\omega}^*$ zeigt sich für kleine Spannungen zunächst ein linearer Verlauf, der jedoch bei höheren Spannungen steiler wird. Diese Steigungsänderung ist auf die einsetzende Nichtlinearität zurückzuführen, da die Beiträge höherer Ordnung signifikante Beiträge liefern. Der Verlauf von $\epsilon_{3\omega}^*$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer kubischen Fit-Funktion und ist damit konsistent mit der Theorie. Auch der Verlauf des Speichermoduls und des Verlustes reproduzieren das erwartete Verhalten. Das Absinken von E' wird begleitet von einem simultanen Anstieg des Verlustes.

4.4.5. Vergleich der Messungen an PMMA^E und PMMA^G

Die nichtlinearen Effekte zeigten sich in den Messungen an PMMA^E deutlicher als beim PMMA^G. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Glasübergang bei PMMA^E breiter ist und die hier vorgestellten Messungen in einem Temperaturbereich durchgeführt wurden, der schon im Onset des Glasüberganges liegt. Dadurch wurden für

4. Nichtlineares Verhalten von PMMA

die angelegten Spannungen plastische Verformungen hervorgerufen, die dazu führen können, dass sich die Probengeometrie stark ändert. Die ermittelten Werte für die Phasenverschiebung von Anregungs- und Antwortsignal zeigte nicht das erwartete Verhalten. Im Gegensatz dazu konnten am PMMA^G die aus der Theorie erwarteten Abhängigkeiten von der externen Spannungsamplitude gefunden werden. Daher wurden diese Messungen herangezogen um daraus die Nachgiebigkeiten 3. Ordnung (C_1^3, C_3^3) zu bestimmen. Beide Größen zeigen die erwartete Proportionalität zu σ_0^2 . Dabei ist jedoch C_3^3 experimentell leichter zugänglich und zeigt direkt die Nachgiebigkeit bei der 3. Harmonischen. Die Größe C_1^3 hingegen wurde als ΔC bestimmt, wozu es nötig ist, jeweils auch die lineare Nachgiebigkeit bei der fundamentalen Frequenz zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen C_1^3 und C_3^3 bietet ein interessantes Feld für weiterführende Messungen.

4.4.6. Relaxationszeiten

Um die Zeitabhängigkeit zu untersuchen, sollen Zeitkonstanten aus den einzelnen Messungen bestimmt werden. Da angenommen wird, dass es sich bei der beobachteten Zeitabhängigkeit um die Signatur des α -Prozesses handelt, wird erwartet, dass die beobachtete Zeitabhängigkeit einem Kohlrausch-William-Watts-Verhalten entspricht. Daher wurde jeweils eine KWW-Funktion mit einem konstanten Streckfaktor β an die Kurven angepasst und daraus die Relaxationszeit τ_{KWW} bestimmt. Dabei ergaben sich jedoch einige Probleme. Einerseits wurden die Messungen nicht lange genug ausgeführt, da am Ende des Hochfeldbereiches immer noch keine Sättigung zu beobachten ist. Der Plateauwert hat jedoch maßgeblichen Einfluss auf den Fitprozess. Desweiteren sind alle Messungen von einer durch die Temperaturregelung hervorgerufenen Schwingung überlagert, wie in dem Abschnitt 3.3.6 dargestellt wurde. Daher können die hier ermittelten Werte für τ_{KWW} lediglich als ein Trend verstanden werden und insbesondere die absoluten Werte sind nicht verlässlich. Trotzdem sollen im Folgenden die ermittelten Trends für die Zeitkonstante τ_{KWW} des nichtlinearen Effektes diskutiert werden. Die Messungen an PMMA^E zeigten jeweils eindeutig eine Zeitabhängigkeit. In Abhängigkeit der Temperatur kann dabei der folgende Trend beobachtet werden. Mit steigender Temperatur zeigt die Relaxationszeit zunächst einen Anstieg um dann ab 373 K abzufallen. Nach der Theorie wird ein VFT-Verhalten bei Annäherung an T_g erwartet. Der zunächst beobachtete Anstieg kann darauf zurückgeführt werden, dass unterhalb von T_g schon kleinere Relaxationsprozesse möglich sind. Im Bild der PEL kann das bedeuten, dass die Temperatur schon ausreichend ist, dass das System eine lokale Energiebarriere überwinden kann. Sobald die Temperatur erhöht wird, können weitere Barrieren überwunden werden. In Abhängigkeit der Spannungsamplitude zeigt sich kein systematisches Bild und die beobachteten Relaxationszeiten streuen stark um einen Wert von ca. 150 s. Für tiefere Interpretationen ist die Datenlage nicht ausreichend. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Relaxationszeiten, der Fundamentalen und der dritten harmonischen Dehnungsamplitude ein übereinstimmendes Verhalten zeigen. Für das

PMMA^G wird nur das Ansteigen der Relaxationszeit mit steigender Temperatur beobachtet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich das Material noch weiter vom Onset des Glasüberganges befindet. Es sind lokale Prozesse möglich. Sobald auch die Energie ausreicht um kooperativere Prozesse stattfinden zu lassen, steigt die Relaxationszeit. In Abhängigkeit der Spannungsamplitude kann ein Absinken der Relaxationszeit beobachtet werden. Für direkte Aussagen sind jedoch weitere Messungen nötig, da in diesem Fall nur 3 Datenpunkte vorliegen.

5. UV-aktive Blockcopolymere

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen an dem Blockcopolymersystem P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA vorgestellt. Als erstes wird die thermische Stabilität anhand thermogravimetrischer Messungen überprüft. Anschließend werden die Temperaturscans mit dem DMA gezeigt. Zunächst werden dabei die Messungen der einzelnen Teilkomponenten PBA, PMMA, CMA des Blockcopolymers beschrieben. Dann werden die Untersuchungen des Methacrylatblockes mit eingebauten Coumarineinheiten P(MMA-*co*-CMA) dargestellt. Abschließend werden die Temperaturscans für verschiedene Zusammensetzungen des kompletten Blockcopolymers behandelt.

5.1. Thermische Stabilität

Um die thermische Stabilität der Blockcopolymere zu untersuchen, wurden diese thermogravimetrisch analysiert. In Abbildung 5.1 sind für jeweils vier verschiedene Zusammensetzungen TGA-Messungen dargestellt. Es zeigt sich, dass das Probengewicht bis zu einer Temperatur von 623 K konstant bleibt und erst bei höheren Temperaturen die Zersetzung des Materials einsetzt. Zu berücksichtigen ist, dass die TGA-Messungen unter Argonatmosphäre durchgeführt wurden. Andere Experimente wurden jedoch unter Luft durchgeführt, so dass hier eine Zersetzung schon bei etwas kleineren Temperaturen auftreten kann. Da jedoch der Temperaturbereich, der in den Experimenten genutzt wird sich bis maximal 523 K erstreckt, also etwa 373 K unterhalb der Temperatur, bei der die Zersetzung einsetzt, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachteten Effekte nicht auf eine Degradierung des Materials zurückzuführen sind. Neben dem Probengewicht ist in Abbildung 5.1 ebenfalls das DTA-Signal, sowie die jeweilige Basislinie eingetragen. Die DTA-Signale sinken jeweils mit der Temperatur und zeigen dabei zusätzlich noch einige kleinere Stufen. Bei etwa 603 K zeigt sich ein ausgeprägtes Minimum, an welches sich ein deutliches Maximum bei der Degradationstemperatur anschließt. Ein Minimum im DTA-Signal bedeutet, dass endotherme Prozesse im Probenmaterial stattfinden.

5. UV-aktive Blockcopolymerere

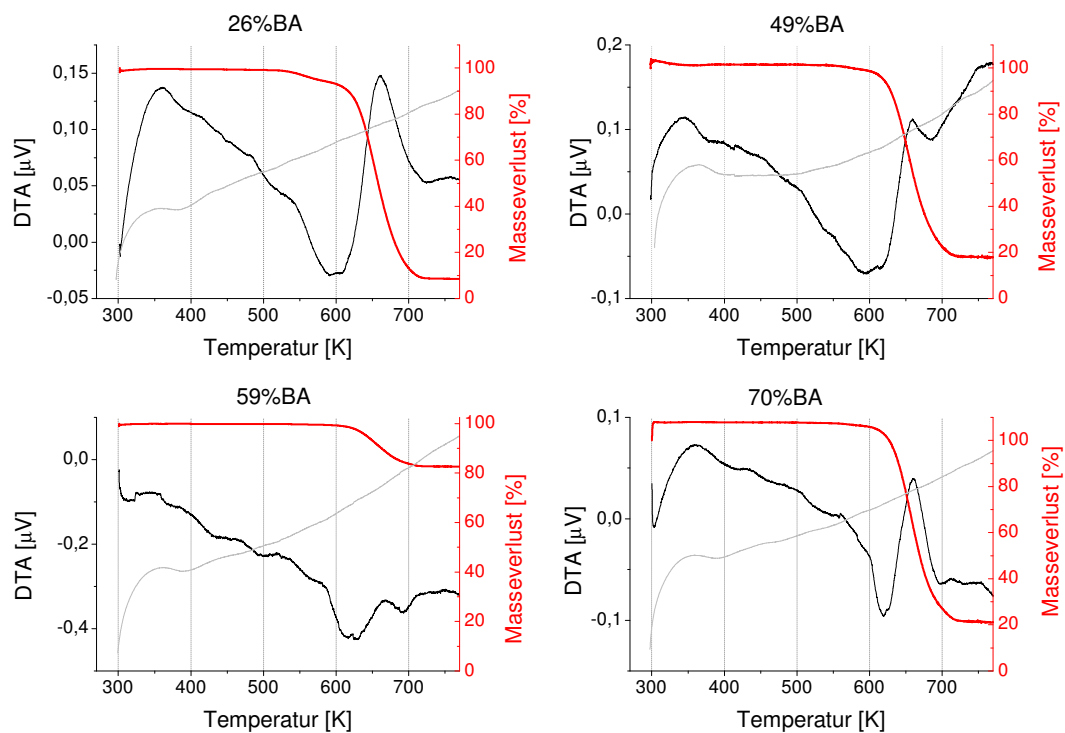


Abb. 5.1.: Thermogramme für BCP-Proben mit verschiedenem BA-Anteil. Es sind Massenverlust (rot) DTA-Signal (schwarz) und Basislinie des DTA-Signals (grau) eingezeichnet.

5.2. Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften

Die Blockcopolymerproben wurden hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften untersucht, indem sie mithilfe von Material Pockets in einem Biegebalkenversuch in dem DMA gemessen wurden. Die Temperatur wurde mit einer Rate von 2 K/min von 193 K auf 523 K erhöht und dabei mit einer Auslenkung von $0,02\text{ mm}$ und einer Frequenz von 5 Hz gemessen. Es wurden zunächst die einzelnen Komponenten, aus denen das Blockcopolymersystem besteht, untersucht. Dabei sind die Homopolymere ebenso wie die später analysierten Blockcopolymere mithilfe der RAFT-Polymerisationsmethode von K.Tietz hergestellt worden, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Es wurden auch das Coumarin, sowie verschiedene MMA-Blöcke in welche das Coumarin schon integriert wurde, untersucht.

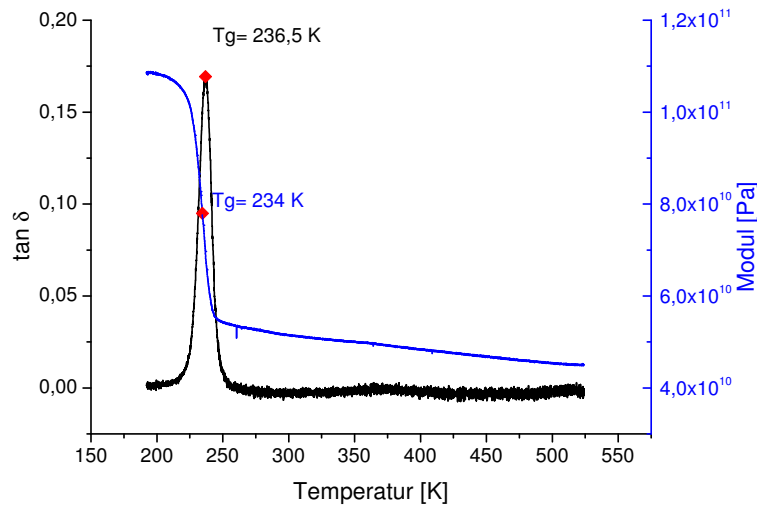


Abb. 5.2.: Speichermodul und $\tan(\delta)$ des reinen Butylacrylates in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen während des Aufheizens. Die bestimmten Glastemperaturen sind in rot eingezeichnet.

5.2.1. Einzelne Komponenten der BCPs

Für das reine Polybutylacrylat ist in Abbildung 5.2 die Temperaturabhängigkeit des Modul und des $\tan \delta$ aufgetragen. Es wurden jeweils die Glastemperaturen nach den in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Methoden ermittelt, sie sind in der Abbildung mit roten Punkten gekennzeichnet. Im Verlauf des Speichermoduls zeigt sich eine deutliche Stufe bei 234 K und es nimmt der Speichermodul wie erwartet mit steigender Temperatur ab. Der scharfe Peak im $\tan \delta$ liefert eine Glasübergangstemperatur

5. UV-aktive Blockcopolymere

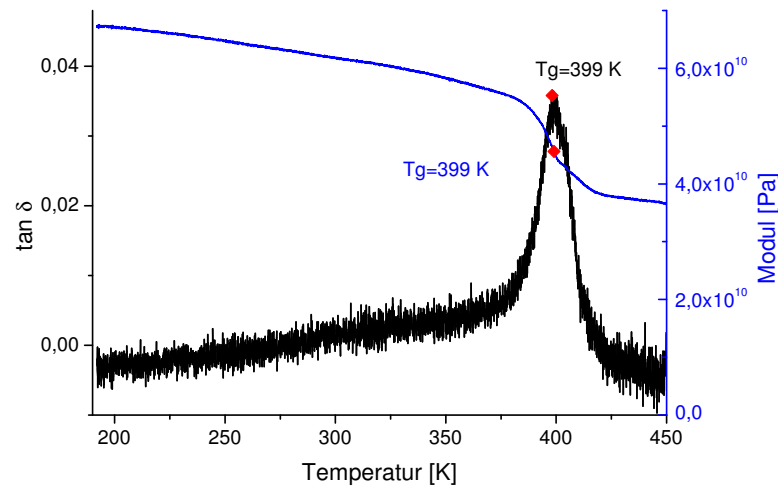


Abb. 5.3.: Temperaturabhängigkeit des Modul und des $\tan(\delta)$ von RAFT synthetisiertem PMMA.

von $T_g = 236,5 \text{ K}$. In der Literatur ist die Glasübergangstemperatur von Polybutylacrylat mit einer Temperatur von 233 K angegeben [14] und damit in guter Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert.

Die Abbildung 5.3 zeigt den Temperaturscan für das reine mit RAFT synthetisierte Polymethylmethacrylat. Auch hier kann einerseits ein deutlich ausgeprägter α -Peak im $\tan \delta$, sowie eine Stufe im Modul bei T_g beobachtet werden. Typische Glasübergangstemperaturen von PMMA sind in der Literatur in einem Bereich von $373 \text{ K} - 393 \text{ K}$ angegeben.[14] Die relativ große Streuung der Literaturwerte ist auf den Einfluss des Herstellungsverfahrens zurückzuführen.

In den PMMA-Block der nachfolgend untersuchten Blockcopolymere sind Coumarin-Einheiten statistisch eingebaut. Daher wurde hier zunächst der Einfluss des Coumarins auf den MMA-Block und sein temperaturabhängiges mechanisches Verhalten untersucht. Das Coumarin ist eine einfache organische Verbindung mit der Summenformel $C_9H_6O_2$ und liegt bei Raumtemperatur als kristallines Pulver vor. Aus dem Temperaturscan mit dem DMA konnte eine Schmelztemperatur von $T_m = 345 \text{ K}$ bestimmt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $T_m = 343 \text{ K}$ aus [101]. Die Messung ist in Abbildung A.3 im Anhang zu finden.

Das Coumarin wird während der Polymerisation statistisch in die PMMA-Blöcke eingebaut, so dass zunächst P(MMA-co-CMA) Copolymere erhalten werden. In der Abbildung 5.4 sind für drei verschiedene P(MMA-co-CMA) Blöcke der mit dem DMA gemessene temperaturabhängige $\tan \delta$ aufgetragen. Das Coumarin führt zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur des reinen PMMA ($T_g = 399 \text{ K}$) zu niedrigeren Temperaturen. In Hinblick auf die unterhalb der Glasübergangstemperatur von PMMA liegenden Schmelztemperatur des Coumarins ist dies konsistent. Die

5.2. Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften

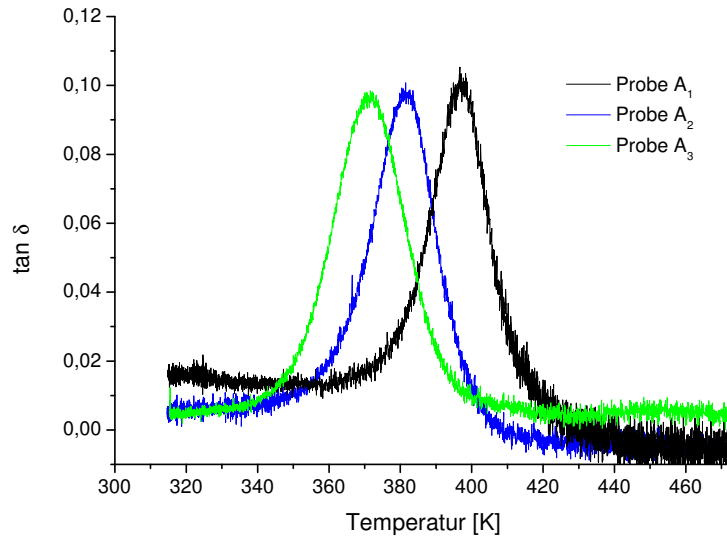


Abb. 5.4.: Peak im $\tan \delta$ gemessen während des Abkühlens für die PMMA-co-CMA- Blöcke.

Probe	M_n [g/mol]	D	T_g [K]
A ₁ IV 35-36	47500	1,30	397 ± 1
A ₂ I 28	12000	1,20	387 ± 1
A ₃ III 53-4	5800	1,18	363 ± 1

Tab. 5.1.: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der P(MMA-co-CMA)-Blöcke, sowie deren Molgewichte M_n und Dispersitätsindizes D

Tabelle 5.1 zeigt für einige der Blöcke P(MMA-co-CMA) die aus den mit dem DMA gemessenen Temperaturscans ermittelten Glastemperaturen, sowie Molgewichte und Dispersitätsindizes.

Für die P(MMA-co-CMA) Blöcke wird beobachtet, dass die Glasübergangstemperatur stark mit dem Molekulargewicht, also der Kettenlänge abnimmt. Zusätzlich steigt auch die Polydispersität mit zunehmendem Molgewicht. Die erhöhte Dispersität kann auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Offensichtlich finden während der Polymerisation Abbruchreaktionen statt, die dazu führen, dass die Polydispersität für höhere Molgewichte zunimmt.

5.2.2. Blockcopolymerer

Die Blockcopolymerer P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA zeigen in den Temperaturscans jeweils zwei Glasübergänge. Eine Übersicht der ermittelten Glasübergangstemperaturen ist in der Tabelle 5.2 dargestellt. Der Glasübergang des BA-Anteiles ist für alle Zusammensetzungen nahezu unverändert und lediglich im Vergleich zum reinen

5. UV-aktive Blockcopolymerere

Butylacrylate etwas zu höheren Temperaturen verschoben. Im Vergleich dazu ist auffällig, dass die Glasübergangstemperatur von PMMA mit steigendem Butylacrylat-Anteil stark abnimmt.

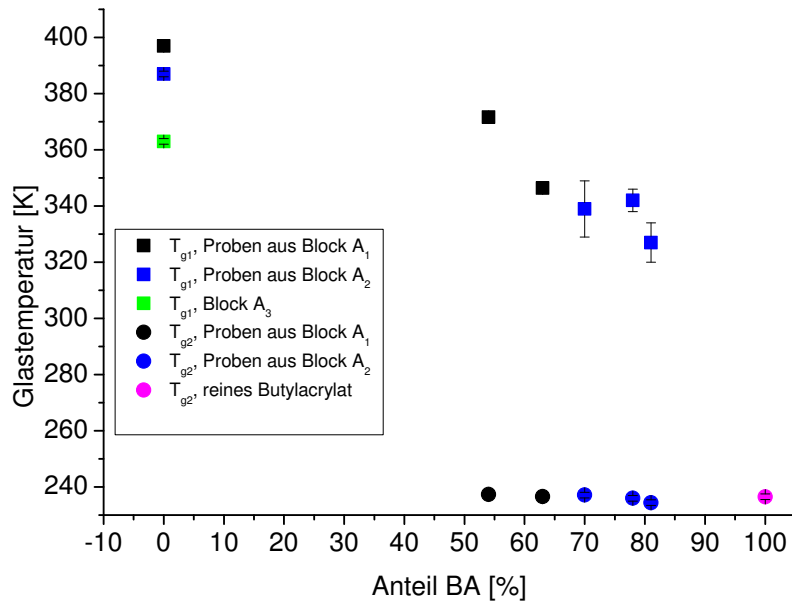


Abb. 5.5.: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der untersuchten Blockcopolymerere

Probe	M_n [g/mol]	D	% BA	T_{g1} [K]	T_{g2} [K]
D 37-08	00	0	52	372	237
E 37-10	00	0	61	346	237
F 30-05	00	0	68	339	237
G 47-01	00	0	75	342	235
H 47-03	00	0	81	327	234

Tab. 5.2.: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der untersuchten Blockcopolymerere, sowie deren Molgewichte M_n und Dispersionsindizes D .

Im Folgenden werden die einzelnen DMA-Messungen näher untersucht und sollen im Diskussionsteil mit den aus [93] vorliegenden AFM-Messungen verglichen werden.

Die Abbildung 5.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Moduls und des $\tan \delta$ der Probe D (BA-Gehalt 52%). Bei tiefen Temperaturen zeigt sich ein scharfer Peak mit einer Peakposition von $T_{g2} = 237$ K. Zusätzlich ist ein breites Maximum zwischen 323 K und 453 K zu sehen, bei dem es sich auch um die Überlagerung zweier breiter Maxima handeln kann. Der Modul sinkt mit der Temperatur und zeigt eine deutliche Stufe bei T_{g2} , was mit dem Erweichen des BA-Blockes in Zusammenhang steht. Ab 273 K sinkt der Modul kontinuierlich und zeigt eine breite Stufe zwischen 323 K und

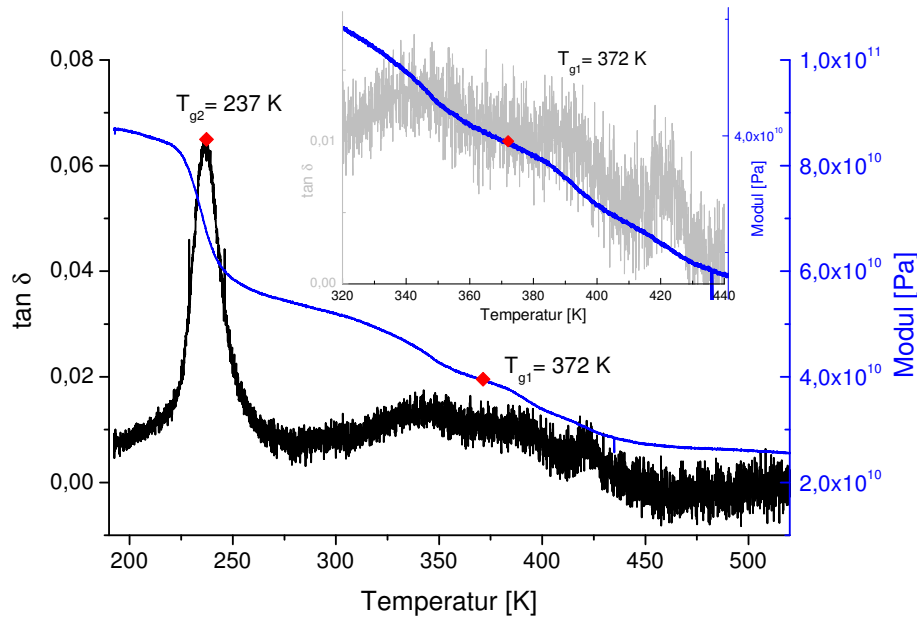


Abb. 5.6.: Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe D(37-08). Diese Probe zeigte bei AFM Messungen die Struktur von perforierten Lamellen [93].

453 K. Ähnlich wie im Verlauf des $\tan \delta$ kann es sich auch hier um die überlagerte Signatur zweier Übergänge handeln. Die Glasübergangstemperatur für den P(MMA-co-CMA)-Block wurde jedoch unter der Annahme, dass es sich um eine einzelne Stufe handelt bestimmt und gibt eine Temperatur von $T_{g1} = 372$ K.

Die Probe E(37-10) hat eine ähnliche Zusammensetzung wie die Probe D(37-08). Der temperaturabhängige Modul und $\tan \delta$ sind in der Abbildung 5.7 dargestellt. Der Verlauf ähnelt sehr dem von der Probe D(37-08). Der Glasübergang der BA-Komponente zeigt eine deutliche Stufe im Modul und einen eindeutigen Peak im $\tan \delta$ mit einer Peakposition von $T_{g1} = 237$ K. Für höhere Temperaturen nimmt der Modul in einer breiten Stufe ab, die jedoch auch hier eine Überlagerung mehrerer Übergänge sein könnte, da zwei weitere sehr schwach Stufen bei 373 K und 388 K auftreten. Für Temperaturen oberhalb von 273 K zeigt sich im $\tan \delta$ jedoch kein echter Peak, sondern vielmehr eine absinkende Flanke.

Der Temperaturscan der Probe F(30-05) ist in der Abbildung 5.8 gezeigt. Auch für diese Probe kann der Glasübergang des Butylacrylat-Blockes eindeutig aus dem $\tan \delta$ bestimmt werden und die dazugehörige Stufe im Modul ist auch deutlich ausgeprägt. Jedoch beginnt für diese Probe der Einfluss der zweiten Erweichungstemperatur schon bei Temperaturen unterhalb von 273 K, so dass die beiden Übergänge ein wenig überlagert sind. Im Vergleich zur Probe E ist auch hier das Maximum im $\tan \delta$ vielmehr eine abfallende Flanke.

Für die Probe G(47-01) mit 75% BA-Anteil ist der Temperaturscan mit dem DMA in Abbildung 5.9 dargestellt. Der $\tan \delta$ dieser Probe zeigt einen deutlichen Peak bei

5. UV-aktive Blockcopolymerere

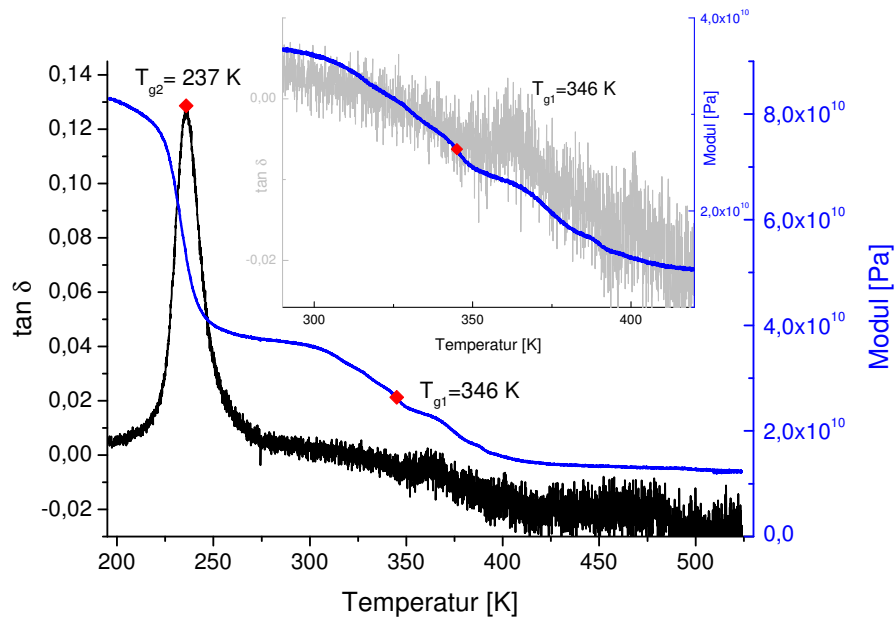


Abb. 5.7.: Speichermodul und $\tan\delta$ der Probe E(37-10). Diese Probe zeigte bei AFM-Messungen die Struktur von perforierten Lamellen [93].

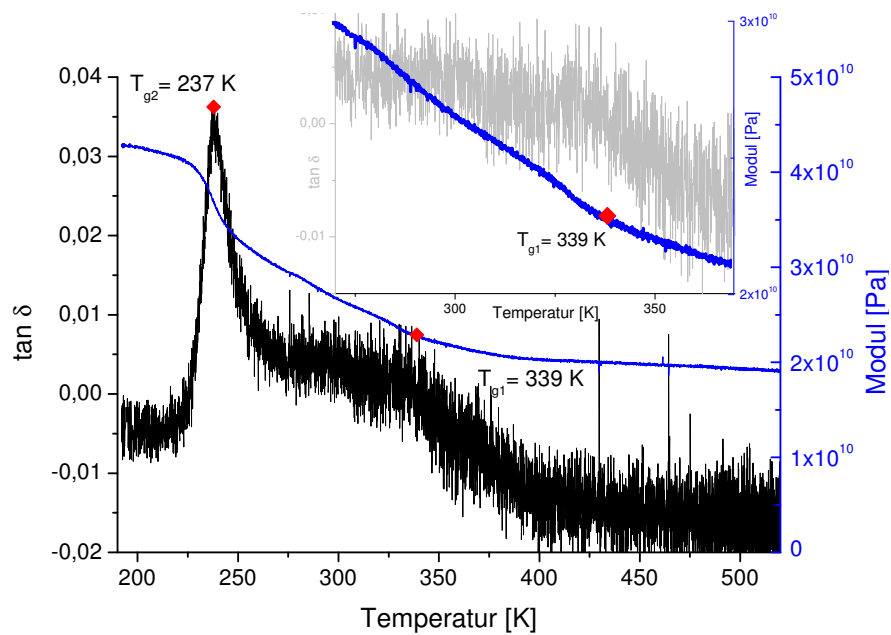


Abb. 5.8.: Speichermodul und $\tan\delta$ der Probe F(30-05). Diese Probe zeigte bei AFM-Messungen die Struktur von liegenden PMMA Zylindern [93].

5.2. Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften

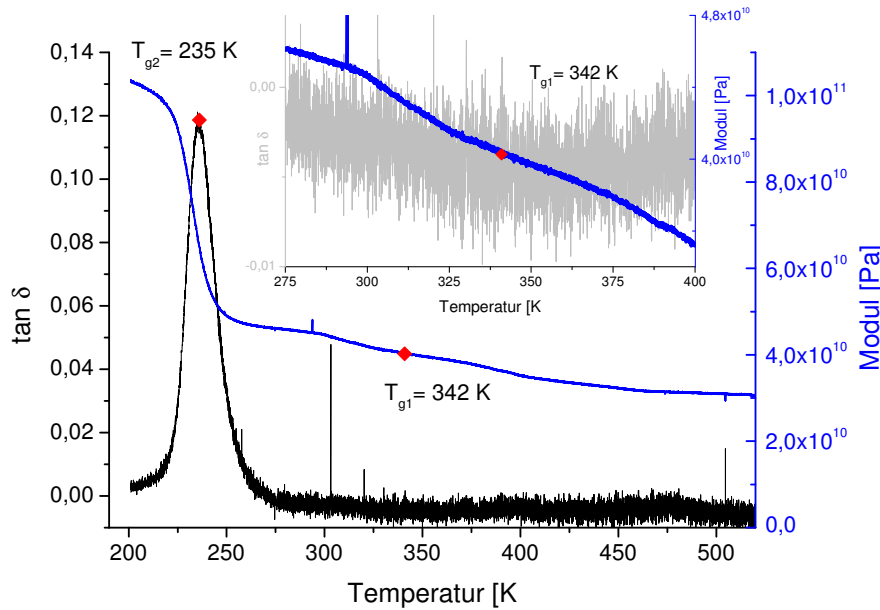


Abb. 5.9.: Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe G(47-01). Diese Probe zeigte im AFM die Struktur von hexagonal geordneten Sphären [93].

einer Temperatur von 235 K, der Erweichungstemperatur des BA-Anteiles der Probe. Weitere Maxima sind im Verlauf nicht zu beobachten. Der Speichermodul der Probe zeigt ebenfalls deutlich die Erweichung des BA-Anteiles anhand einer deutlichen Stufe. Eine weitere Stufe kann für höhere Temperaturen beobachtet werden, erstreckt sich jedoch über einen großen Temperaturbereich von etwa 298 K bis hin zu 313 K und ist sehr schwach ausgeprägt. Die bestimmte Glasübergangstemperatur liegt bei 342 K.

Die Probe mit dem höchsten BA-Anteil von 81% ist die Probe H(47-03). Der temperaturabhängige Speichermodul und $\tan \delta$ sind in der Abbildung 5.10 dargestellt. Wieder zeigen sowohl Speichermodul, als auch $\tan \delta$ deutlich den Glasübergang des BA-Blockes. Der weitere Verlauf des $\tan \delta$ zeigt zudem noch ein relativ breites Maximum zwischen 273K und 323K. Der Speichermodul zeigt zudem in diesem Bereich eine breite Stufe, da hier das Erweichen des P(MMA-co-CMA) Blockes stattfindet. Die aus der Tangentenmethode bestimmte Temperatur liegt bei 327K.

5. UV-aktive Blockcopolymere

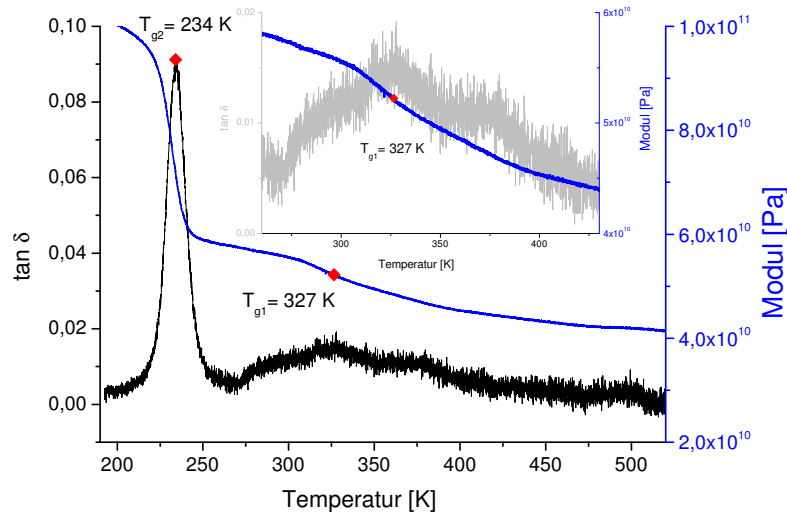


Abb. 5.10.: *Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe H47-03). Diese Probe zeigte im AFM die Struktur von hexagonal geordneten Sphären [93].*

5.3. Kleinwinkelröntgenstreuung

Es wurden zwei verschiedenen Probenchargen untersucht. Neben den P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA Proben wurden zusätzlich PMMA-*co*-PBA Proben untersucht, also Blockcopolymere ohne integriertes Coumarin. Da jedoch das Coumarin keinen signifikanten Einfluss auf das Verhalten der Blockcopolymere gezeigt hat, können diese Daten mit denen der coumarinhaltigen Proben verglichen werden. Trotzdem werden jedoch nur Proben mit einem BA-Gehalt $\leq 80\%$ betrachtet um einen eventuellen Einfluss des Coumarins gering zu halten.

Anhand der folgenden Messungen soll überprüft werden, ob die im AFM beobachtete Mikrophasenseparation nicht nur ein Oberflächeneffekt, sondern auch im Bulk vorhanden ist. Eine charakteristische Längenskala wurde jeweils aus dem dominantesten Peak ermittelt und wird im Diskussionsteil mit denen aus den AFM-Bildern verglichen.

In Abbildung 5.11 sind die Röntgenspektren für einige der Proben gezeigt.

Dabei werden verschiedene Kategorien von Verhalten beobachtet. Die Proben mit einem geringen Gehalt des BA-Monomers ($f_{BA} < 50\%$) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Es wird lediglich ein einzelner sehr breiter Peak bei ca. $q = 0.045 \text{ \AA}^{-1}$ was einer Länge von ca. 14nm entspricht beobachtet.

Für Proben mit einem BA-Gehalt zwischen 89% und 80% zeigt sich zusätzlich zu dem Peak bei 14nm ein gut ausgeprägter Peak bei kleineren q -Werten ($q \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$). Dies bedeutet eine Ordnung auf einer Längenskala von 30nm. Die Probe mit der Zusammensetzung von einem BA- Gehalt von 63% (37-10) zeigt in den

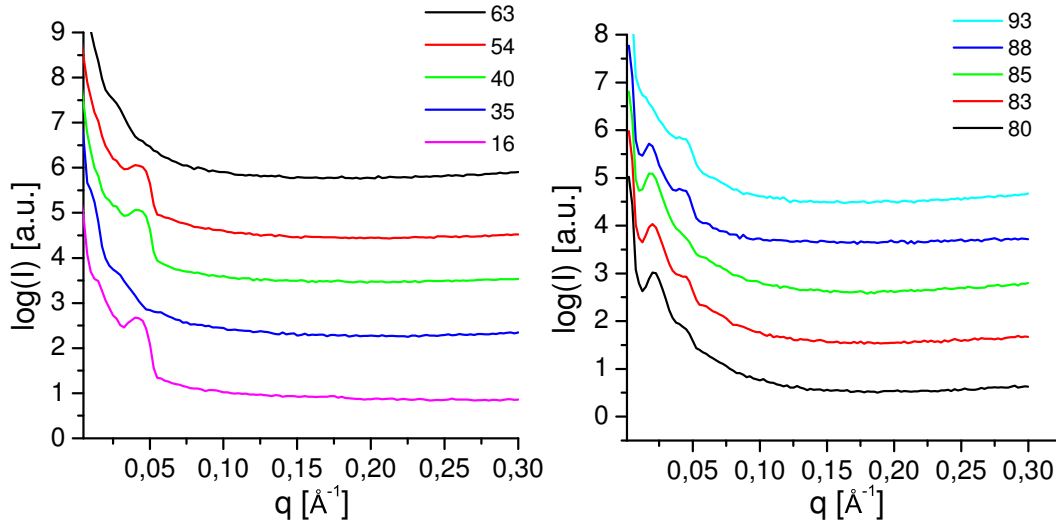


Abb. 5.11.: Röntgen-Spektren, für Proben mit verschiedenem BA-Gehalt. Es ist der Logarithmus der gemessenen Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors q aufgetragen.

SAXS-Messungen keinerlei Peaks. Für einen etwas geringeren BA-Gehalt (54% 37-08) taucht wieder ein Peak im Spektrum auf. Dieser ist verknüpft mit einer charakteristischen Längenskala von ca. 14nm und weist daraufhin, dass die einzelnen Blöcke eine Nahordnung mit einer typischen Domänengröße von 14nm haben. Auf eine Fernordnung gibt es keinerlei Hinweise aus dem Spektrum. In der Tabelle 5.3 sind für die Proben die ermittelten charakteristischen Längen zusammengefasst

Probe	BA-Anteil	d_1	d_2	
37-03	16	14nm	-	mit CMA
37-05	35	14nm	-	mit CMA
37-06	40	14nm	-	mit CMA
D 37-08	54	14nm	-	mit CMA
E 37-10	63	-	-	mit CMA
10-09	85	-	30nm	ohne CMA
10-02	89	14nm	30nm	ohne CMA
10-04	93	14nm	-	ohne CMA

Tab. 5.3.: Übersicht der charakteristischen Längen der untersuchten Blockcopolymeren, bestimmt aus Kleinwinkelröntgenstreuung.

5.4. Lichtinduziertes Crosslinking und Decrosslinking

Der Einfluss von strukturellen Einschränkungen auf Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren kann experimentell untersucht werden, indem Vernetzungen in das Polymer gebracht werden. Eine Möglichkeit der Vernetzung bieten photoaktive Monomere. In dem untersuchten Polymersystem wurde in den MMA-Block ein photoaktives Coumarinderivat statistisch eingebaut. Bei Bestrahlung mit UV-Licht der geeigneten Wellenlänge $\lambda > 310$ nm können sich zwischen den Coumarineinheiten Dimerbindungen bilden. Für die hier untersuchten Proben würde dies zu einer Vernetzung der P(MMA-*co*-CMA) Blöcke untereinander führen. Besonders interessant ist, dass die Dimerisierungsreaktion reversibel ist und durch UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm die Crosslinks theoretisch wieder geöffnet werden können. Hervorzuheben ist auch, dass die Vernetzung hier im festen Zustand des Polymers stattfindet. In der Literatur wird bisher jedoch hauptsächlich von Vernetzungsreaktionen in Lösung berichtet [40]. Das ermöglicht während des Vernetzungsprozesses die mechanischen Eigenschaften direkt in situ zu untersuchen. Besonders interessant könnten daraus resultierende Anwendungen sein, da je nach Anspruch an die Materialeigenschaften mit Licht der geeigneten Wellenlänge bestrahlt werden kann, ohne dass das Polymer dafür in Lösung gebracht werden muss. Zudem bietet die Vernetzung im festen Zustand die Möglichkeit Konfigurationen „einzufrieren“. So kann beispielsweise die Morphologie für eine bestimmte Temperatur vernetzt werden und bei anderer Temperatur untersucht werden. Dies wird später im Abschnitt 5.5 für den Nachweis des Ordnungs-Unordnungs-Überganges mit dem AFM genutzt.

Zunächst konnte K.Tietz mithilfe von UV/Vis-Spektrometrie zeigen, dass die Vernetzung tatsächlich stattfindet. Dafür wurde beobachtet, dass die Absorbanz der Coumarindoppelbindung ($\lambda = 317$ nm) abnimmt, wenn dünne Polymerfilme mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt werden. Vernetzt nämlich die Probe, so bilden sich jeweils Dimer zwischen zwei Coumarineinheiten, so dass weniger Coumarindoppelbindungen im Material vorhanden sind und damit die Absorbanz sinkt. Diese Messung ist in der Abbildung 5.12 dargestellt, es wurde daraus ein Grad der Photodimerisierung von etwa 40% bestimmt.

Ob die Vernetzungsreaktion auch im Bulk stattfindet und wie sie die mechanischen Eigenschaften beeinflusst, wurde zunächst mithilfe von Temperaturscans untersucht. Dafür wurde unbestrahltes Probenmaterial der Probe F(30-5, 70%BA) mit dem gleiche Temperaturprotokoll wie in Abschnitt 5.2 in einem Materialpocket untersucht. Ein anderer Teil der Probe F(30-5, 70%BA) wurde mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda < 310$ nm bei Raumtemperatur bestrahlt. Für die beiden Temperaturscans ist in der Abbildung 5.13 der $\tan \delta$ dargestellt. Beide Proben zeigen einen scharfen Peak bei 234K, der Erweichungstemperatur des Butylacrylat-Blockes sowohl beim Kühlen von Raumtemperatur zu 193K, als auch beim anschließenden Heizen.

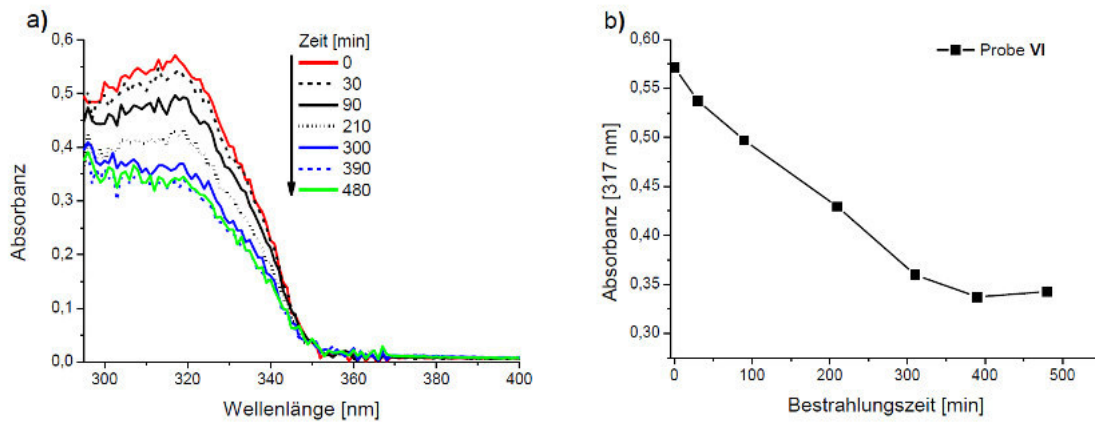


Abb. 5.12.: a) UV-Vis-Spektrum der Probe E(37-10) nach Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda < 310$ nm für verschiedene Bestrahlungsdauern t ; b) zeitabhängige Entwicklung der Absorptionsbande bei 317 nm aus [93].

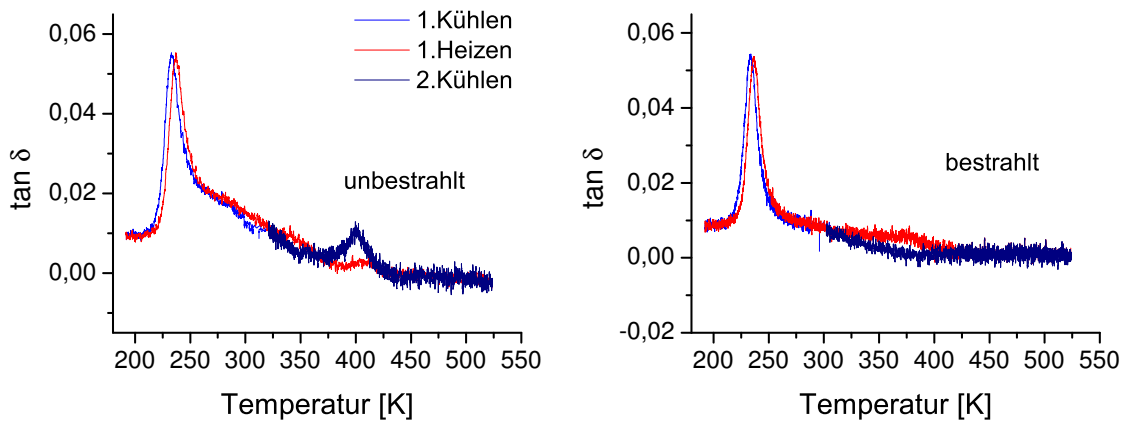


Abb. 5.13.: DMA Temperaturscans einer bestrahlten und einer unbestrahlten Probe F(30-5) 70% BA.

5. UV-aktive Blockcopolymer

Zudem zeigen beide Proben in der Heizkurve ein schwach ausgeprägtes Maximum im Bereich zwischen 373K und 403K. Beim erneuten Kühlen von 523K zu Raumtemperatur zeigt sich deutlich ein Unterschied zwischen der bestrahlten und der unbestrahlten Probe. Es wird neben dem Glasübergang des BA-Blockes für die unbestrahlte Probe nach dem ersten Heizen eine deutlicher Peak für den Glasübergang des PMMA beobachtet. Das bestrahlte und daher vernetzte Material hingegen kann durch den Vernetzungsprozess nicht mehr relaxieren und die Gleichgewichtskonfiguration einnehmen. Das dieser Effekt nur den PMMA-Übergang betrifft liegt daran, dass sich die Vernetzungen nur zwischen den PMMA-Blöcken befinden.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Crosslinks im Material auf die mechanischen Eigenschaften haben, wurde Probenmaterial in Zuggeometrie bei Raumtemperatur dynamisch mechanisch gemessen, während das Material mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda < 310\text{ nm}$ bestrahlt wurde. Für die Probe D(37-08) ist der Speichermodul in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer in der Abbildung 5.14 abgebildet. Der Verlauf zeigt einen geringen Modulzuwachs von einem Wert von 233 MPa auf einen Wert von 236 MPa. Dies entspricht einem Zuwachs von lediglich einem Prozent.

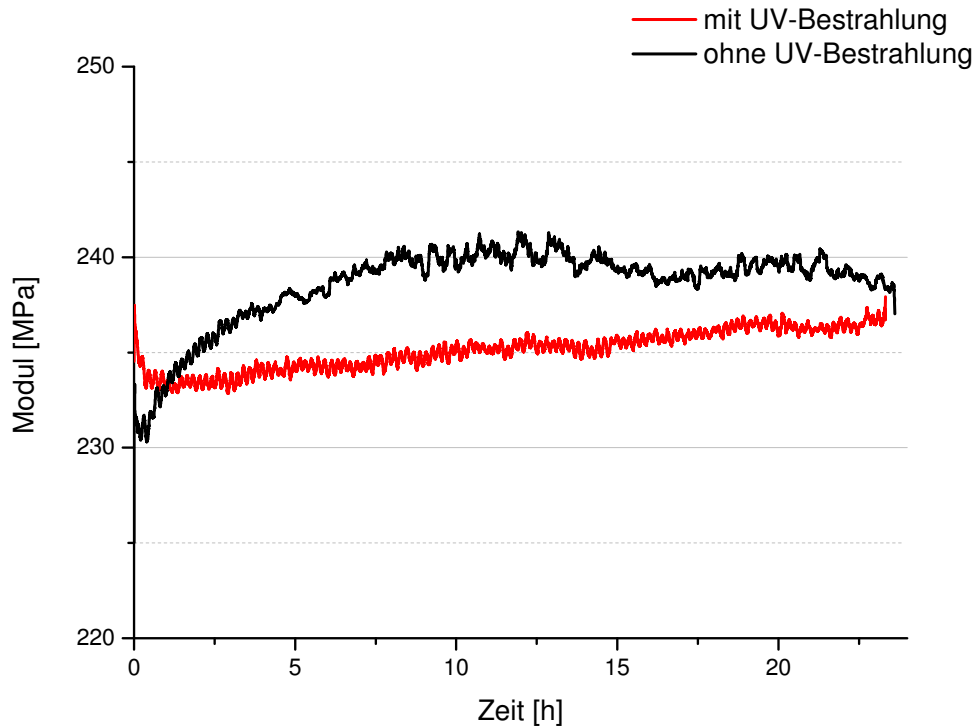


Abb. 5.14.: Speichermodul in Abhängigkeit der Zeit für die Probe 37-08. Es wurde jeweils eine Probe während der Messung dauerhaft mit UV-Licht $\lambda < 310\text{ nm}$ bestrahlt und die andere nicht.

Um den Einfluss der dauerhaften mechanischen Beanspruchung auf das Vernetzungsverhalten auszuschließen wurde daher zudem folgender Intervallversuch durchge-

führt. Das Material wurde in Zuggeometrie in den DMA8000 eingebaut und der Modul dynamisch bestimmt, indem mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Auslenkung von 0,005 mm gemessen wurde. Dann wurde die Probe jeweils für 1h bestrahlt und anschließend wieder der Modul bestimmt. Während der Bestrahlung wurde die Probe nicht dynamisch beansprucht.

In Abbildung 5.15 ist für zwei Proben im Intervallversuch der Speichermodul in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer im abgebildet. Der Modul steigt kontinuierlich mit der Bestrahlungsdauer und erreicht einen deutlichen Zuwachs von 10-15%. Dies ist ein Hinweis, dass ein Crosslinking tatsächlich stattfindet und zudem einen Einfluss auf die Mechanik hat. Für die Probe mit dem höheren MMA-Anteil ist der Modulzuwachs größer. Dies ist zu erwarten, da die vernetzende Coumarin Einheit nur in den MMA-Block eingebaut ist.

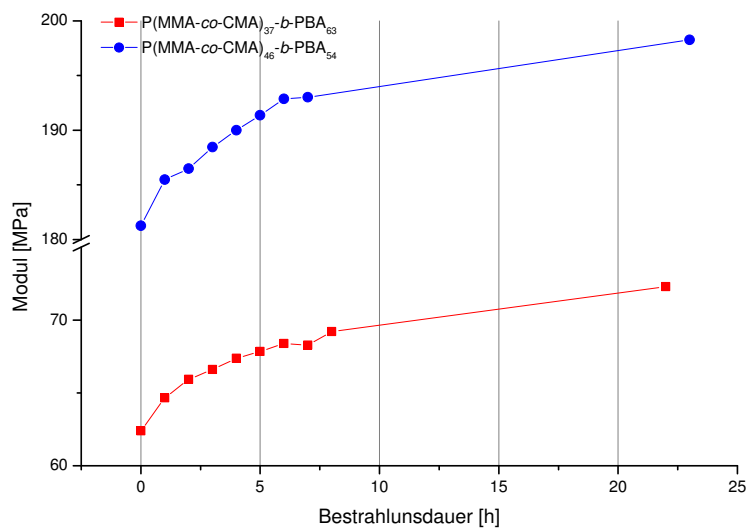


Abb. 5.15.: Modul in Abhängigkeit der Dauer der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{nm}$. Während der Bestrahlung wurden die Proben nicht dynamisch beansprucht.

Die bei Bestrahlung mit $\lambda > 310\text{nm}$ entstandenen Vernetzungen der Coumarin-Bindungen, können mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{nm}$ wieder gelöst werden. Messungen mit dem UV/Vis-Spektrometer, die von K.Tietz durchgeführt worden sind können ein erfolgreiches Öffnen der Crosslinks verifizieren. Jedoch wurde beobachtet, dass für die Reaktion der Dimerspaltung lediglich 13% der Vernetzungsstellen wieder gelöst werden können [93].

Zur Untersuchung des Einflusses des Decrosslinking Prozesses auf die mechanischen Eigenschaften wurde ein ähnlicher Intervallversuch wie für die Vernetzungsreaktion durchgeführt. Da der erwartete Effekt jedoch sehr gering ist, wurde anstelle eines der Blockcopolymeren nur der erste Block P(MMA-co-CMA) untersucht, da hier der stärkste Effekt zu erwarten ist. Die Probe wurde in den DMA eingebaut und war vorher mit Wellenlicht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{nm}$ bestrahlt worden, so dass sie

5. UV-aktive Blockcopolymer

zu Beginn des Experimentes möglichst zu einem großen Teil vernetzt ist. Nun wird die Probe für 10 min dynamisch im DMA gemessen und ein Wert für den Modul bestimmt. Anschließend wird die dynamische Anregung abgeschaltet und das Probenmaterial mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ bestrahlt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die resultierenden Ergebnisse sind in der Abbildung 5.16 dargestellt. Es ist eine leichte Abnahme des Moduls mit der Bestrahlungsdauer zu sehen. Dies entspricht den Erwartungen, da beim Lösen der Crosslinks das Material mehr nachgeben kann und es damit zu einer Verringerung des Moduls kommt.

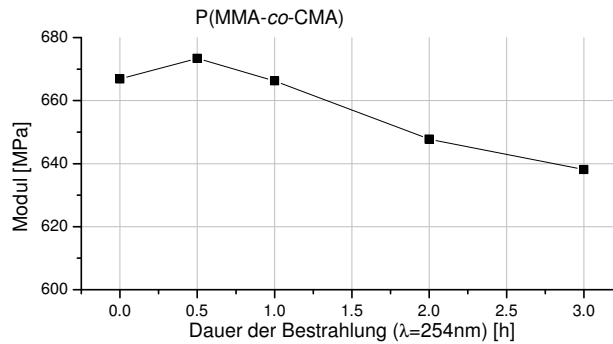


Abb. 5.16.: Abhängigkeit des Moduls von der Dauer der Bestrahlung mit $\lambda = 254\text{ nm}$

5.5. Ordnungs-Unordnungs-Übergang

Wie in Abschnitt 2.3.3 dargelegt wurde, ist das Auftreten eines Ordnungs-Unordnungsüberganges (kurz ODT) charakteristisch für mikrophaseseparierende Blockcopolymer. Mit steigendem χN wird das phasenseparierte System in den ungeordneten Zustand überführt. Dies kann entweder über eine Erhöhung der Temperatur $\chi \propto T^{-1}$ oder durch die Reduzierung des Polymerisationsgrades N erreicht werden. Als Voraussetzung um einen ODT zu detektieren, muss dieser jedoch in einem Temperaturbereich stattfinden, der unterhalb der Degradationstemperatur des Polymersystems liegt. Da in der im vorigen Abschnitt untersuchten Probencharge bisher keine eindeutigen Hinweise auf einen ODT aufgetreten sind, muss angenommen werden, dass der im Experiment zugängliche Temperaturbereich noch unterhalb des Bereiches liegt, in dem die Polymere entmischen würden. Daher wurde ein Blockcopolymer X mit deutlich geringerem Polymerisationsgrad hergestellt.

Zunächst wurde die Signatur eines ODT mit dem DMA untersucht, indem ein kommerziell hergestelltes Blockcopolymer Polystyrene-Polyisoprene von PolymersourceTM gemessen wurde. Dieses Blockcopolymeresystem ist in der Literatur dafür bekannt einen ODT zu zeigen [57]. Das Material lag in Pulverform vor und wurde analog zu den im Abschnitt 5.2 gezeigten Ergebnissen in einem Material Pocket in einem Biegebalkenversuch mit einer dynamischen Auslenkungsamplitude von 0,02 mm und einer Frequenz von 5 Hz untersucht. Dabei wurde die Temperatur mit einer Rate von

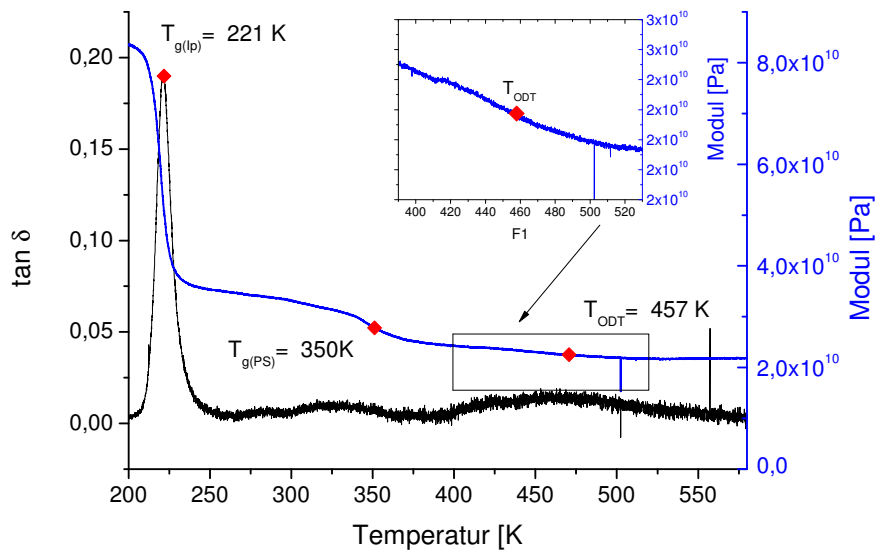


Abb. 5.17.: Temperaturescan des PSPI-Blockcopolymers. Es sind der $\tan \delta$ und Modul aufgetragen. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt für den ODT.

2 K/min erhöht. Der temperaturabhängige $\tan \delta$ und Modul aus dieser Messung sind in der Abbildung 5.17 dargestellt.

Der Temperaturescan zeigt eindeutig den Glasübergang von Polystyrene bei 350 K (Literaturwert: 357K), sowie den Glasübergang von Polyisoprene bei 221K (Literaturwert : 212K). Zusätzlich ist ein relativ breiter Übergang bei Temperaturen oberhalb der beiden Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blöcke zu sehen. Dieser Übergang stellt den ODT dar und liegt für dieses Probensystem bei einer Temperatur von 457 K. Dies ist in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen an diesem Probensystem [57].

Es wurde für das hier untersuchte BCP P(MMA-*c*-CMA)-*b*-BA eine Probe mit einem geringeren Polymerisationsgrad hergestellt um den ODT experimentell zugänglich zu machen. Die Probe X weist eine kürzer Kettenlänge auf und besitzt einen BA-Anteil von 69%. Sie wurde auf einen ähnlich gearteten Übergang wie das PSPI-System untersucht und es konnte hier erfolgreich ein ODT detektiert werden. Abbildung 5.18 zeigt einen Temperaturescan für den Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 553 K. Es kann neben dem Glasübergang des MMA-Blockes zusätzlich ein weiterer relativ breiter Übergang detektiert werden, der mit dem ODT identifiziert werden kann.

Die Detektion eines ODT für dieses Probensystem konnte zudem zusätzlich mit AFM-Messungen aus [93] bestätigt werden. Dafür wurde das folgende Verfahren benutzt. Es wurden zunächst zwei identische Proben Xa und Xb bei Raumtemperatur mit dem AFM untersucht, wobei eine mikrophasenseparierte Struktur beobachtet

5. UV-aktive Blockcopolymerere

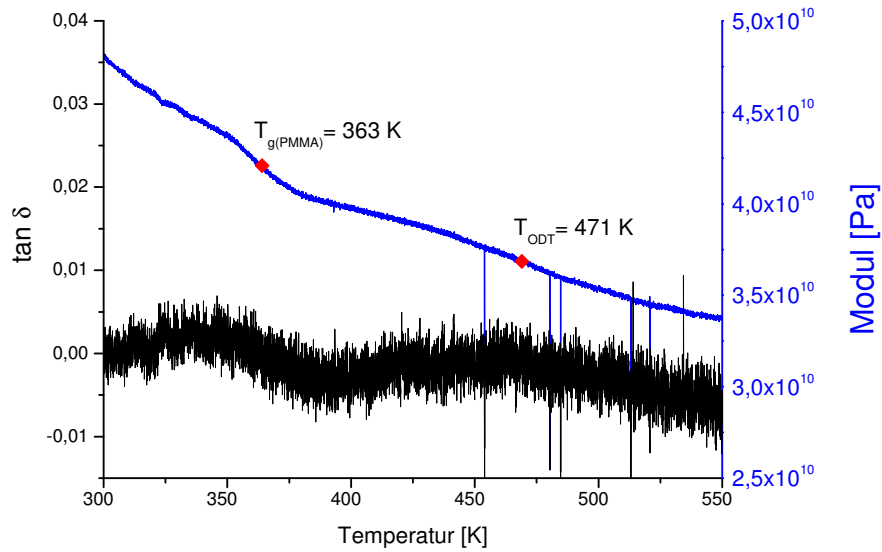


Abb. 5.18.: DMA-Temperaturscan der Probe X. Es sind der temperaturabhängige $\tan \delta$ und der Modul dargestellt.

wurde (Abbildung 5.19 a1) und b1). Anschließend wurden die Proben auf 453 K geheizt und 4h bei dieser Temperatur gehalten. Die Probe Xa wurde während dieses Temperns zusätzlich mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt, so dass das Material vernetzt und damit die Morphologie „eingefroren“ wird. Anschließend wurden beide getemperten Proben wieder mit dem AFM bei Raumtemperatur untersucht. Die mit dem AFM bestimmten Topographien für beide Proben vor und nach dem Tempern sind in der Abbildung 5.19 dargestellt. Nach dem Tempern zeigt die vernetzte Probe Xa2 einen ungeordneten Zustand, während die unvernetzte Probe Xb2 wieder in einem mikrophasenseparierten Zustand vorliegt. Dies bedeutet, dass die Vernetzung erfolgreich war und dass ein ODT bei einer Temperatur $T < 453$ K stattfindet.

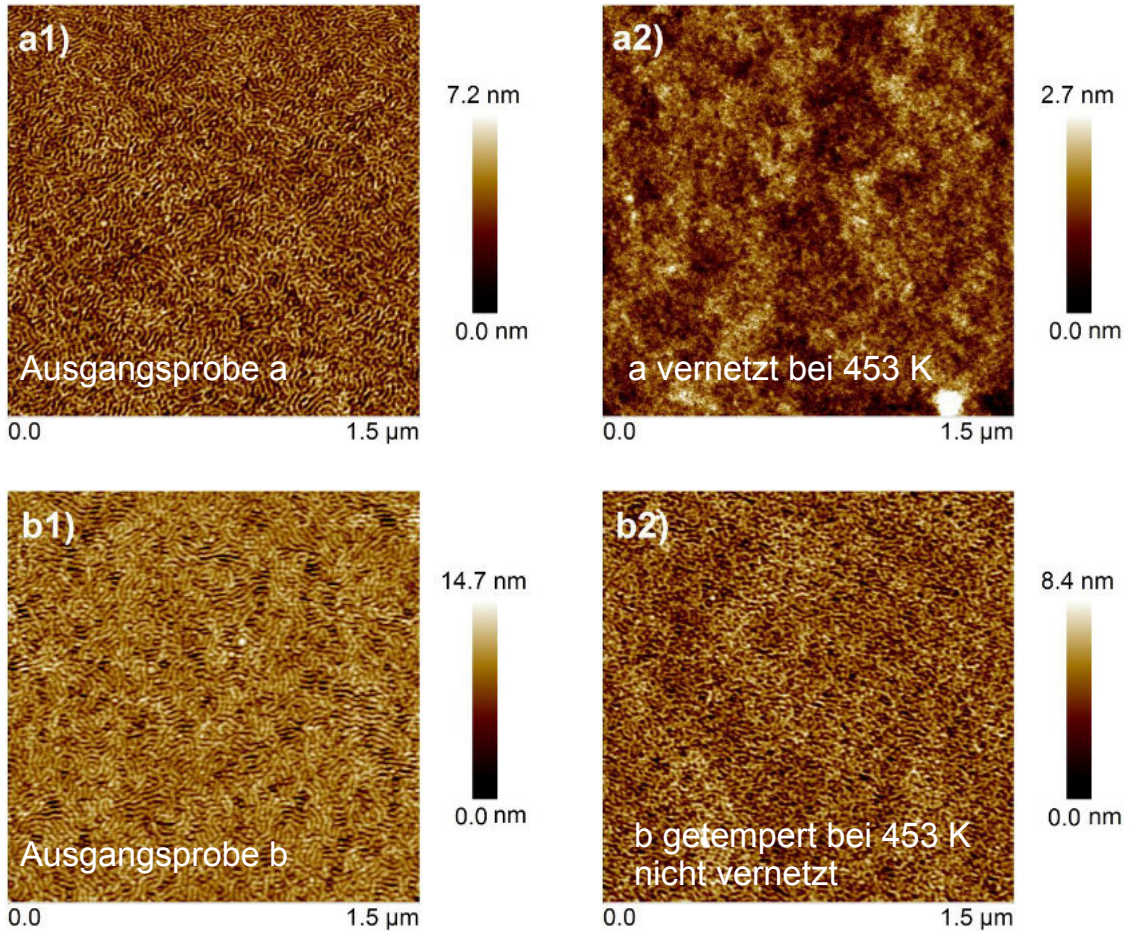


Abb. 5.19.: AFM-Höhenprofile des BCPS X (70 mol % BA) gemessen bei 294K: a1) Ausgangsprobe Xa b1) Ausgangsprobe Xb a2) Probe Xa nach 4h Bestrahlung mit ($\lambda < 310\text{nm}$) bei 453K b2) Probe Xb nach 4h Tempern bei 453K aus [93]

5.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden Blockcopolymerere P(MMA-*c*-CMA)-*b*-BA auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Zunächst konnte anhand von TGA-Messungen gezeigt werden, dass die Degradation der Polymere erst bei Temperaturen oberhalb, des für die DMA-Messungen verwendeten Temperaturbereiches, einsetzt. Die Homopolymere des Blockcopolymeres zeigten im DMA-Temperaturscan jeweils einen Glasübergang in den aus der Literatur bekannten Bereichen. Für den P(MMA-*co*-CMA)-Block wurde zudem der Einfluss des Molgewichtes, sowie des Coumerins bestimmt. Dabei steigt die Glasstemperatur mit dem Molgewicht und das Coumarin führt zu einer Senkung der Glasstemperatur. Desweiteren wurde die temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften des Blockcopolymeres für fünf verschiedene Zusammensetzungen untersucht. Dabei konnten jeweils die beiden Glasstemperaturen der einzelnen Blöcke beobachtet werden. SAXS-Messungen zeigen, dass für viele der Probe eine Nahordnung im Bulk besteht. Für Proben mit einem sehr hohen BA-Gehalt konnte zusätzlich noch ein schwacher Peak bei kleineren q -Werten gemessen werden, was auf eine Fernordnung hinweist. Das erfolgreiche Vernetzen der Proben mit UV-Licht konnte mit dem DMA beobachtet werden. Einerseits zeigt der Vergleich von DMA-Messungen einer vernetzten und einer unernetzten Probe die Unterdrückung der Relaxation. Zudem wurde gezeigt, dass die Vernetzung unter dynamischer Beanspruchung deutlich weniger effektiv ist, als die Vernetzung im Ruhezustand. Denn für die Probe unter dauerhafter dynamischer Belastung konnte ein Modulzuwachs von etwa 1% festgestellt werden, während es im Intervallversuch bis zu 25% waren. Das Lösen der Vernetzungsstellen konnte am P(MMA-*co*-CMA)-Block erfolgreich gezeigt werden. Der Effekt ist deutlich geringer, als beim Vernetzen und führt zu einer Abnahme, des Moduls. Der Ordnungs-Unordnungsübergang wurde mit dem DMA an einem kommerziellen Blockcopolymer PSPI untersucht und auch erfolgreich bei einem Blockcopolymer P(MMA-*c*-CMA)-*b*-BA mit geringem Molgewicht beobachtet.

5.7. Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die im Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse diskutiert werden. Zunächst soll ein Phasendiagramm der beobachteten Morphologien erstellt werden, indem die mit dem DMA gemessenen Temperaturscans mit den AFM-Bildern aus [93] verglichen werden. Zusätzlich werden in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der Kleinwinkelröntgenstreuung diskutiert. Anschließend folgt ein Vergleich der globalen und der lokalen mechanischen Eigenschaften der Proben. Folgend wird dass Vernetzen, sowie Entnetzen der P(MMA-*c*-CMA)-Blöcke mittels Bestrahlung von UV-Licht behandelt. Im letzten Abschnitt wird schließlich das Auftreten eines ODT diskutiert.

5.7.1. Morphologie

Es wurde ein Blockcopolymersystem mithilfe von temperaturabhängigen dynamisch mechanischen Messungen hinsichtlich Mikrophasenseparation untersucht. Zunächst wurden die einzelnen Komponenten des Systems untersucht und die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere P(MMA) und P(BA) bestimmt. Diese sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass der Glasübergang einerseits stark von der Polymerarchitektur abhängt, welche entscheidend durch den Herstellungsprozess beeinflusst wird. Zudem ist der Glasübergang generell abhängig von der gewählten Messmethode und den dabei verwendeten Parametern.

Da das Blockcopolymer mithilfe von UV-Licht vernetzt werden soll, wurden photovernetzbar Coumarin-Einheiten statistisch in den P(MMA)-Block eingebaut. Der Einfluss des CMA auf die Temperaturabhängigkeit der Mechanik wurde untersucht und es wurde beobachtet, dass das Coumarin zu einer Verschiebung der Glastemperatur des MMA-Blockes zu niedrigeren Temperaturen führt. Weiterhin konnten an den P(MMA-*co*-CMA) Polymeren der Einfluss der Kettenlänge auf den Erweichungspunkt beobachtet werden. Die kurzkettigen Polymere zeigen wie erwartet einen Glasübergang bei kleineren Temperaturen.

Die Blockcopolymere P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA wurden ebenfalls mit dem DMA auf die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften untersucht. Bei diesen Messungen konnten jeweils zwei Glasübergangstemperaturen bestimmt werden, die jeweils mit den Glastemperaturen der einzelnen Blöcke identifiziert werden konnten. Dies ist ein Hinweis auf ein mikrophasenseperiertes System. Im Vergleich dazu ist in der Literatur bekannt, dass statistische Copolymere aus BA und MMA lediglich eine einzelne Glastemperatur zeigen, welche sich zwischen den beiden Glastemperaturen der Homopolymere befindet. Mit steigendem BA-Gehalt verschiebt sich diese Mischungsglastemperatur immer weiter zu Tg(BA) [29].

Die mit dem DMA untersuchten Blockcopolymerproben sind in der Arbeit [93] von K.Tietz mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht worden. Im Folgenden sollen diese AFM-Messungen mit den im Ergebnisteil dargestellten Temperaturscans am DMA verglichen werden und die Eigenschaften der verschiedenen Morphologien diskutiert werden und im Anschluss ein Phasendiagramm erstellt werden.

D (37-08) 54% BA Die Probe D liegt mit einem BA-Anteil von 54% in nahezu symmetrischer Zusammensetzung vor. Bei dieser Probe konnten im Temperaturscan die beiden Glastemperaturen der Homopolymere BA und MMA beobachtet werden. Dabei zeigte jedoch der relativ breite MMA-Übergang bei genauerer Analyse drei schwach ausgeprägte Stufen im Speichermodul. Diese Stufen könnten auf Relaxationen innerhalb der Struktur hindeuten. Da auch in dem geometrieunabhängigen Verlustwinkel $\tan \delta$ eine Signatur zu sehen ist, muss angenommen werden, dass es sich hier nicht um Artefakte handelt. Die Abbildung 5.20 zeigt einen vergrößerten

5. UV-aktive Blockcopolymerere

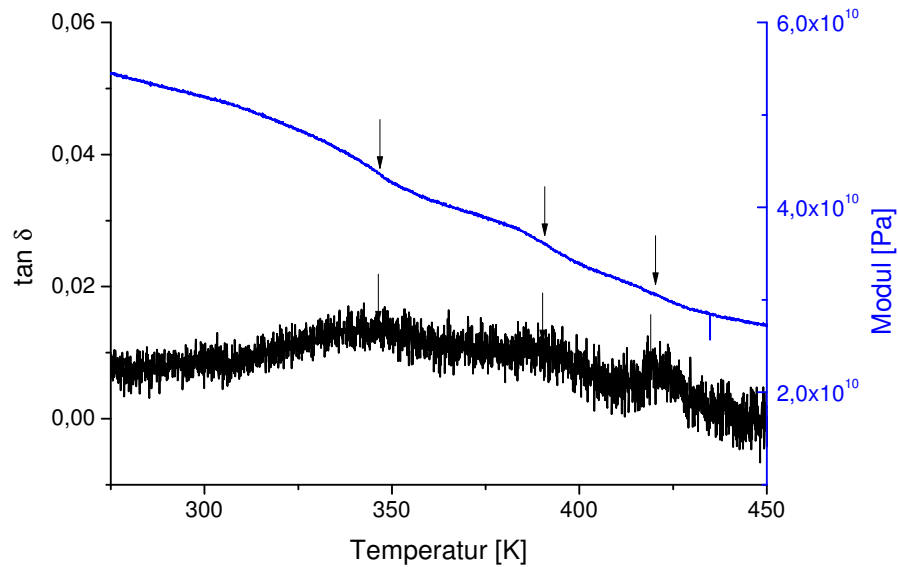


Abb. 5.20.: Vergrößerter Ausschnitt aus dem DMA-Temperaturscan der Probe D(37-08).

ten Ausschnitt aus dem Temperaturscan. In der Abbildung sind im $\tan \delta$ und im Speichermodul jeweils die Prozesse mit einem Pfeil gekennzeichnet. Bei einem der Übergänge muss es sich um das Erweichen der MMA-Blöcke handeln. Dabei kann dies entweder der Übergang bei 347K oder der bei 391K sein. Im Vergleich mit Probe E, welche eine ähnlich Zusammensetzung aufweist, wurde der Glasübergang des MMA-Anteiles bei einer Temperatur von 346K gefunden. Daraus wird gefolgert, dass der Übergang bei 347K, den Glasübergang des PMMA-Blockes darstellt. Dies ist plausibel, da erst durch die Mobilität, der MMA-Blöcke weitere Umstrukturierungen im Material ermöglicht werden, die sich in der Messung dann bei den beiden höheren Temperaturen zeigen. Die Natur der beiden Prozesse bei 391K und 424K soll anhand der AFM-Bilder von K.Tietz für diese Probe diskutiert werden. Die Abbildung 5.21 zeigt AFM-Aufnahmen der Topologie der Proben einmal vor dem Tempern und einmal nach dem Tempern bei 433K. Während des Temperns konnte das Polymer relaxieren und seine Gleichgewichtsmorphologie einnehmen. Diese Morphologie ist die von perforierten Lamellen, die horizontal zum Substrat verlaufen. Damit wird für diese Probe eine strukturelle Relaxation im Temperaturbereich unterhalb 433K erwartet, die zu der Gleichgewichtsmorphologie führt. Es wird jedoch im DMA ein weiterer Prozess beobachtet. Für diesen können zwei verschiedene Szenarien verantwortlich sein. Zunächst könnte es sich um den ODT handeln. Um dies zu beobachten, müsste die Struktur oberhalb von 433K untersucht werden. Es liegen jedoch temperaturabhängige AFM Untersuchungen von K.Tietz an der Probe F(30-05) vor, die selbst bei Temperaturen von bis zu 473K keine ungeordnete Struktur zeigten. Im Vergleich zur hier diskutierten Probe D hat diese Probe F jedoch ein um 58% geringere Molmasse, also einen deutlich geringeren Polymeri-

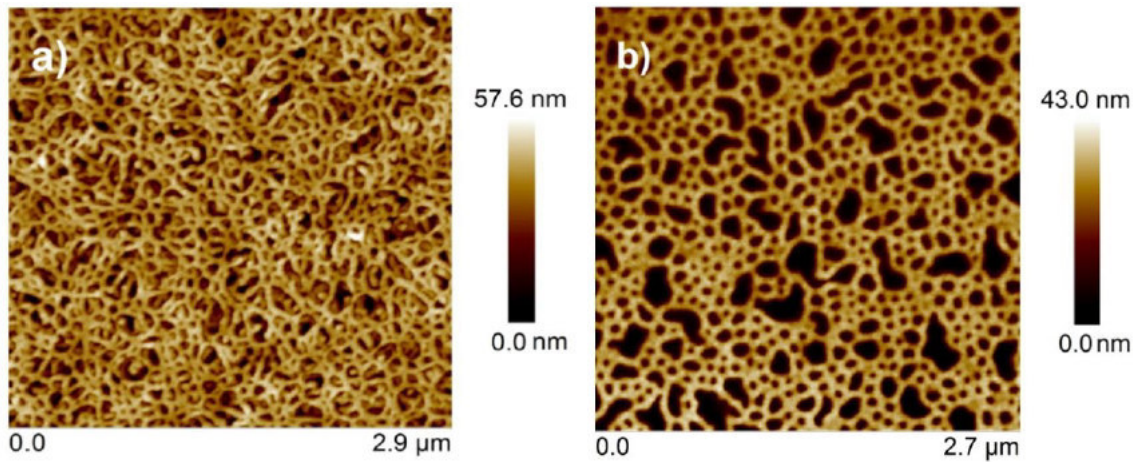


Abb. 5.21.: AFM-Aufnahme der Topographie der Probe G(37-8) a) vor dem Tempern bei 433K b) nach dem Tempern.

sationsgrad N und sollte damit im Phasendiagramm näher am ODT liegen. Damit ist es unwahrscheinlich, dass der im DMA beobachtete Übergang der ODT ist. Ein andere Ursache könnte der Übergang im Phasendiagramm von einer Morphologie zu einer anderen sein. In der Veröffentlichung [86] konnten nämlich für diese Zusammensetzung neben der Struktur einer perforierten Lamelle zudem ein Zylinderstruktur beobachtet werden. Die SAXS-Messungen zeigten lediglich einen Peak bei einer Länge von 14nm. im AFM wurde jedoch eine charakteristische Längenskala von 86nm beobachtet. Die mit den SAXS untersuchte Probe liegt entweder noch nicht in der Gleichgewichtsmorphologie vor, so dass erst ein längerer Temperprozess zu einer Fernordnung führen würde oder die beobachtete Struktur ist nicht perfekt ausgebildet, da sich die Probe direkt auf einer Phasengrenze zwischen der Struktur einer perforierten Lamelle und der Zylinderstruktur befindet.

E 37-10 Diese Probe zeigt im DMA ebenfalls keine einzelne Stufe für den PMMA-Glasübergang, sondern zwei einzelne Prozesse. Ähnlich wie bei Probe E, kann hier einer der Übergänge als das Erweichen der PMMA-Blöcke interpretiert werden, während der andere eine strukturelle Relaxation darstellt, welche zur mikrophasenseparierten Gleichgewichtsmorphologie führt. Im AFM konnte für diese Probe ebenfalls die Struktur von perforierten Lamellen gefunden werden. Die SAXS-Messung jedoch zeigte keine Peaks, was auf einen unzureichenden Temperprozess zurückzuführen sein könnte.

F 30-05 für diese Probe konnten ebenfalls zwei Glasübergänge bestimmt werden. Jedoch war der PMMA-Übergang sehr breit. Dies kann an der zugrundeliegende Gleichgewichtsmorphologie liegen. K.Tietz konnte für diese Probe die Struktur von liegenden PMMA-Zylindern in einer BA-Matrix finden. „Schwimmen“, diese Zylinder

5. UV-aktive Blockcopolymerere

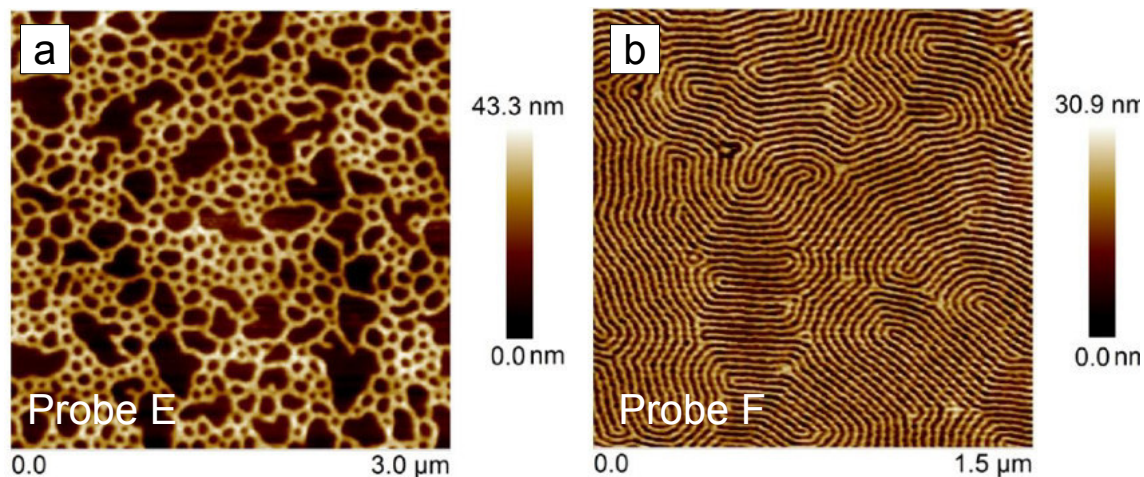


Abb. 5.22.: Topographien der Proben a) E (37-10) (61%BA) und b) F(30-05)(68%BA)

in der Ba-Matrix und bilden kein verbundenes Netzwerk, so kann es sein, dass das Erweichen der Zylinder nur eine geringe Änderung der mechanischen Eigenschaften bewirkt.

G 47-01 und H 47-03 Für diese Proben wird auch ein schwach ausgeprägter MMA-Übergang gefunden, welcher durch die Morphologie der Proben hervorgerufen sein kann. Diese Proben zeigen im AFM-Bild Sphären von dem harten PMMA, die in der weichen Matrix des BA sehr regelmäßig auf einem hexagonalen Gitter geordnet sind. Dadurch haben diese harten Kugeln keinerlei Kontakt untereinander und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Probe kaum. Dadurch hat das Weichwerden dieser Kugeln nur einen geringen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften.

Die Abbildung 5.23 zeigt eine Übersicht der gefundenen Morphologien für verschiedene Zusammensetzungen. Da in der Veröffentlichung von [86] ebenfalls ein Blockcopolymer PMMA-*b*-PBA untersucht wurde, sind die von Siprom et al. gefundenen Morphologien auch eingetragen.

Für Proben mit einem geringen BA-Anteil liegen in dieser Arbeit keine Untersuchungen vor, da sich im Experiment gezeigt hat, dass diese PMMA-reichen Proben aufgrund ihrer Glas temperatur oberhalb von Raumtemperatur sehr eingeschränkt sind und somit die Gleichgewichtsmorphologie schwerer zugänglich ist. Siprom et al. fanden jedoch für Zusammensetzungen mit einem BA-Anteil kleiner als 50% eine Struktur von parallelen Lamellen.

Fazit Es wurden Blockcopolymerere verschiedener Zusammensetzung auf ihre temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei konnten verschiedene Prozesse gefunden werden. Einerseits konnten die Glasübergänge der einzelnen Homopolymere beobachtet werden, was das Vorliegen einer mikrophasenseparierten

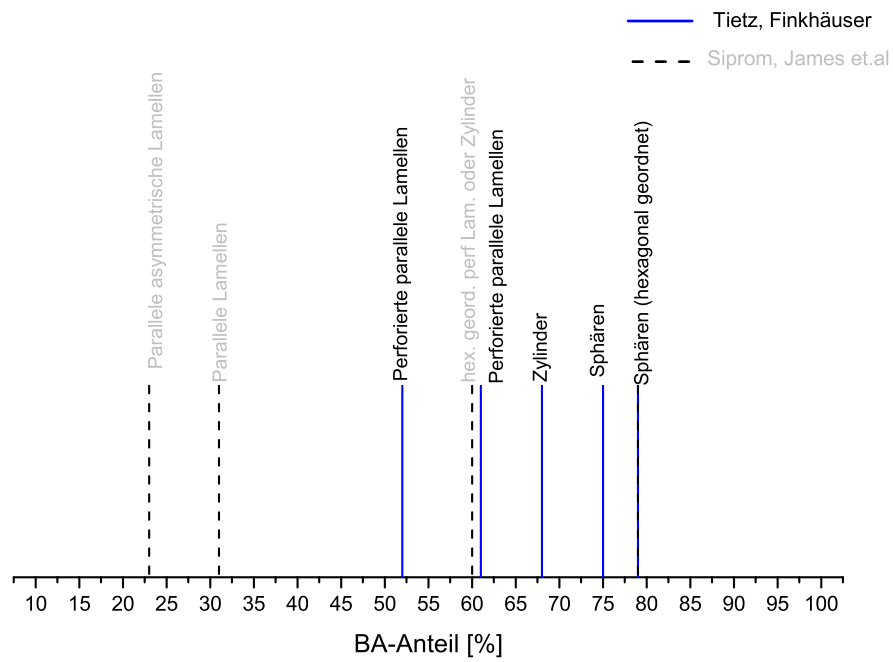


Abb. 5.23.: Morphologien für verschiedene Zusammensetzungen des BCPs $P(\text{MMA-co-CMA})\text{-}b\text{-BA}$. Die gestrichelt gekennzeichneten Morphologien sind von Siprom et. al aus[86] entnommen.

5. UV-aktive Blockcopolymere

Morphologie bestätigt. Andererseits wurden zusätzliche Prozesse beobachtet, die anhand des Vergleiches mit den AFM Messungen als Relaxationsprozesse zur Gleichgewichtsmorphologie identifiziert werden konnten. Kleinwinkelstreuung zeigte zudem, dass eine Nahordnung in den Proben zu beobachten ist und für einige konnte auch eine Fernordnung beobachtet werden.

5.7.2. Vernetzung und Entnetzung mit UV-Licht

Es wurden Blockcopolymere P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA zunächst hinsichtlich der UV-induzierten photochemischen Vernetzung untersucht. Die Vernetzung wurde dabei jeweils im festen Zustand und nicht in Lösung durchgeführt. Dass die Vernetzungsreaktion stattfindet und dabei eine Effektivität von 40% bei Bestrahlung bei Raumtemperatur aufweist wurde anhand UV/Vis-Spektrometrie von K.Tietz für dünne Polymerfilme gezeigt. Der Vernetzungsprozess zeigte dabei, bei einer Vernetzungstemperatur von 398K ($>T_g(\text{PMMA}), T_g(\text{BA})$) eine höhere Effektivität von 66%, was auf die erhöhte Mobilität der Polymere zurückzuführen ist.

Es wurden in dieser Arbeit zunächst Proben untersucht, die vor dem Einbau in den DMA mit UV-Licht ($\lambda < 310 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur bestrahlt wurden. Es wurde jeweils für das bestrahlte und das unbestrahlte Probenmaterial ein Temperaturscan aufgenommen. Für die unbestrahlten Proben konnte festgestellt werden, dass sich beim ersten Heizen der Peak im $\tan \delta$, der Erweichungstemperatur des PMMA weniger stark ausgeprägt war, als bei dem anschließenden Kühlvorgang. Dies ist ein Hinweis, dass durch den Heizprozess das Material relaxieren konnte. Da es sich um ein mikrophasenseparierendes Blockcopolymersystem handelt, ist anzunehmen, dass diese Relaxation mit der Bildung der Gleichgewichtsmorphologie der Probe zusammenhängt. Durch das Heizen bis oberhalb der Glastemperaturen von beiden Blöcken, ist das Polymer so mobil, dass sich die PMMA-Blöcke soweit von dem BA entmischen, wie es trotz ihrer kovalenten Bindung möglich ist. Dies führt dazu, dass nach dem Heizen aufgrund der besseren Entmischung der BA und der PMMA-Phase, das Erweichen der PMMA-Blöcke eindeutiger im DMA-Temperaturscan zu beobachten ist. Die bestrahlte Probe hingegen kann nicht relaxieren, da die Bewegung der PMMA-Blöcke aufgrund der Vernetzungen beschränkt ist. Das Heizen weit über die Glastemperatur der beiden Komponenten führt offensichtlich nicht zu einer Relaxation und damit wird die Bildung der Gleichgewichtsmorphologie unterdrückt. Dieser Effekt konnte von K.Tietz für die Oberfläche mit dem AFM beobachtet werden. Dafür wurden vernetzte und unvernetzte Proben bei 433K getempert und anschließend mit dem AFM untersucht. Dabei wurde für die unvernetzte Probe eine signifikant andere Topologie gefunden, als für das vernetzte Material, welches die gleiche Topologie wie vor dem Temperprozess zeigte [93]. Dies bietet viele interessante Möglichkeiten, da es hierdurch möglich ist, direkt Zustände bei verschiedenen Temperaturen festzuhalten, indem das Material bei einer Temperatur bestrahlt wird und es bei einer anderen Temperatur untersucht wird. Vor allem in Hinblick auf Untersuchungen mit

dem AFM, welches häufig bei Raumtemperatur betrieben wird, sind auf diese Weise nun auch die Topologien, bei höherer Temperatur zu untersuchen. Dieses Verfahren wird wie in Abschnitt 5.5 beschrieben, im Zusammenhang mit der Detektion des ODT verwendet.

Der Einfluss der UV-induzierten photochemischen Vernetzung auf die globalen mechanischen Eigenschaften konnte an zwei Blockcopolymerern P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA D(52%BA) und E(61%BA) in einem Zugversuch mit dem DMA untersucht werden. Es wurde zunächst ein Dauerversuch durchgeführt, bei dem die Probe dauerhaft dynamisch mechanisch mit der Frequenz 1 Hz beansprucht wurde und simultan mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{nm}$ bestrahlt wurde. Dabei konnte im Gegensatz zu den im folgenden diskutierten Intervallversuchen, bei denen die Bestrahlung im Ruhezustand stattfand, kein signifikanter Anstieg im Modul beobachtet werden. Dies könnte einerseits auf den mit der Verfestigung aufgrund der Bestrahlung konkurrierenden Effekt einer mechanischen Verformung des Materials zurückzuführen sein. Die untersuchten Proben enthalten zwischen 50% und 62% Butylacrylat, welches bei Raumtemperatur in seiner flüssigen Phase vorliegt. Damit sind die Proben sehr viskos und können bei Dauerbeanspruchung zu irreversiblen plastischen Verformungen führen. Da jedoch die Vergleichsmessung mit dauerhafter dynamischer Beanspruchung und ohne UV-Bestrahlung kein Absinken des Speichermoduls zeigt, ist dieser Effekt zu vernachlässigen.

Ein andere Ursache für den konstanten Modul im Dauerversuch kann mikroskopischer Natur sein. Die dauerhafte dynamische Belastung im Versuch beeinflusst das Diffusionsverhalten der Polymere und kann damit die Vernetzung behindern. Der Prozess der photochemischen Dimerisierung verläuft nämlich diffusionskontrolliert [3]. Das bedeutet die Diffusionsgeschwindigkeit der Coumarin-Segmente bestimmt die Geschwindigkeit der Dimerisierungsreaktion. Sobald sich zwei Coumarine aufgrund der Diffusionsbewegung der Polymerkette in unmittelbarer Nähe befinden, können sie miteinander reagieren, dabei verläuft die eigentliche Reaktion auf einer Zeitskala von Pikosekunden [63]. Schmidt et al. [83] konnten an Versuchen mit Coumarinsäure im Festkörper zeigen, dass der Abstand der Coumarindoppelbindungen für den Prozess der Photodimerisierung $< 4,2\text{\AA}$ betragen muss und dass die Doppelbindungen zudem parallel zueinander ausgerichtet sein müssen um zu dimerisieren.

Es wurde ein Intervallversuch durchgeführt, bei dem das Material für 10min dynamisch beansprucht wurde und daraus der Speichermodul bestimmt. Anschließend wurde das Material der UV-Strahlung ($\lambda < 310\text{nm}$) ausgesetzt und dann jeweils wieder der Modul bestimmt. Dabei konnte ein Anstieg des Speichermoduls mit steigender Bestrahlungsdauer festgestellt werden. Dies zeigt deutlich, dass Vernetzungsprozesse im Material stattfinden, so dass das Material eine größere Steifigkeit erhält. In der Literatur konnte dieser Effekt bisher auch schon an Nanokompositen beobachtet werden [11]. Da die Vernetzer im harten PMMA-Block integriert sind bildet sich durch die Vernetzung dieser Blöcke ein rigides PMMA-Netzwerk, in der weichen Butylacrylat-Matrix. Die Probe D zeigt einen höheren Modulzuwachs durch

5. UV-aktive Blockcopolymerere

die Bestrahlung, als die Probe E. Dies ist auf den höheren MMA-Anteil in der Probe D zurückzuführen, da die Vernetzer nur in den MMA-Block eingebaut sind. Somit kann für diese Probe auch ein höherer Anteil von Vernetzungen erreicht werden. Die Effektivität der Dimerbildung verläuft diffusionskontrolliert und hängt damit von der Mobilität der Coumarineinheiten in der Polymerkette ab. Die folgenden Faktoren haben Einfluss auf die Mobilität der eingebauten Coumarine. Zunächst findet die Bestrahlung in der Schmelze und nicht in Lösung statt, wobei die höchste Beweglichkeit der Polymerketten in Lösung ist. Desweiteren befindet sich der MMA-Block während der Bestrahlung ca. 80K unterhalb seiner Glasübergangstemperatur. Huyck et al. konnten jedoch zeigen, dass die Photodimerisierungsrate viel geringer ist, wenn sich das Polymer während der Bestrahlung unterhalb seiner Glasübergangstemperatur befindet [47].

Die durch die Bestrahlung entstandenen Crosslinks sollen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ wieder gelöst werden können, da hierdurch die entstandenen Dimer zwischen den Coumarineinheiten wieder gespalten werden können. UV/Vis-Messungen von K.Tietz konnten diesen Effekt zeigen, jedoch mit einer geringen Effektivität von lediglich 13%. Messungen mit dem DMA konnten eine Abnahme des Moduls zeigen. Der Effekt ist jedoch sehr gering, im Vergleich zu der eindeutigen Veränderung des Speichermoduls während der Vernetzungsreaktion. Die geringere Effektivität im Gegensatz zur Vernetzungsreaktion kann darauf zurückgeführt werden, dass bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ neben der Dimerspaltung auch simultan Dimerisierungsreaktionen stattfinden [18]. Zudem kann es aufgrund der hohen Energie des Lichtes zu weiteren Nebenreaktionen kommen. Einen weiteren Einfluss hat die Eindringtiefe des Lichtes. Da nach dem Lambert-Beerschen-Absorptionsgesetz kurzwelligere Strahlung im Material schon nach einer kleineren Schichtdicke absorbiert wird, kann das für den Entnetzungsprozess verwendete Licht ($\lambda = 254\text{ nm}$) nicht so tief in das Material eindringen, wie das zuvor zum Vernetzen verwendete Licht ($\lambda > 310\text{ nm}$).

Fazit Es konnte erfolgreich die photochemische Vernetzung der Blockcopolymerere P(MMA-*c*-CMA)-*b*-PBA mittels Bestrahlung von UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{ nm}$ beobachtet werden. Obwohl die Vernetzung im festen Zustand erfolgte, ist der Prozess so effektiv, dass es möglich ist Zustände einzufrieren und damit die temperaturabhängige Gleichgewichtsmorphologie zu unterdrücken. Desweiteren wurde der Einfluss die Bestrahlung beziehungsweise der Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei konnte einerseits beobachtet werden, dass der Vernetzungsprozess unter mechanischer Belastung weniger effektiv ist. Im Intervallversuch hingegen zeigte der Modul einen signifikanten Anstieg mit der Bestrahlungsdauer. Damit ist es möglich die Anzahl der Crosslinks über die Dauer der Bestrahlung zu variieren und zu untersuchen, ob es eine kritische Crosslinkdichte gibt, bei welcher die mikrophasenseparierte Gleichgewichtsmorphologie nicht mehr durch die Crosslinks unterdrückt werden kann. Dies ist bisher lediglich in theoretischen Modellen untersucht worden [37] und bietet ein interessantes Feld für weitere Forschung.

5.7.3. Ordnungs-Unordnungsübergang

Im Hinblick auf typische Phasendiagramme von mikrophasenseparierenden Blockcopolymeren ist besonders der Übergang zum ungeordneten Zustand von Interesse. Dieser Übergang kann einerseits durch eine Temperaturerhöhung und andererseits durch einen höheren Polymerisationsgrad N der Ketten erreicht werden. In dieser Arbeit wurden Blockcopolymerproben P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA mit verschiedener Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Struktur und ihres thermischen Verhaltens untersucht. Da für eine Entmischung der geordneten Phase eine gewisse Mobilität der Polymerketten notwendig ist, wird der ODT oberhalb der Glasübergangstemperaturen der beiden Konstituenten erwartet. In den DMA-Messungen, konnten zwar verschiedene Relaxationsprozesse beobachtet werden, jedoch konnte zunächst kein ungeordneter Zustand mit dem AFM beobachtet werden. Dafür wurden von K.Tietz in situ Messungen mit dem AFM durchgeführt, bei denen während der Messung mit einer Heizzelle die Proben temperatur erhöht werden konnte. Dabei konnte für die Probencharge A-G der ungeordnete Zustand nicht beobachtet werden. Um einen Hinweis zu bekommen, welche Signatur ein ODT in den hier durchgeführten Experimenten zeigt, wurde zunächst ein kommerzielles Blockcopolymer PI-*b*-PS untersucht. Dieses Blockcopolymer ist in der Literatur sehr bekannt und zeigt einen ODT. Die DMA-Messung zeigt im temperaturabhängigen mechanischen Verhalten neben den einzelnen Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blöcke zusätzlich einen weiteren Übergang oberhalb der einzelnen Glasübergangstemperaturen, welcher den ODT des Systems darstellt. Der ODT ist relativ breit und im Gegensatz zu einem Glasübergang weniger deutlich ausgeprägt. Es ist jedoch zu erwarten, dass der ODT weniger Einfluss auf die mechanische Charakteristik hat, als ein Glasübergang. Da sich das System beim Übergang zum ungeordneten Zustand schon oberhalb beider Glasübergangstemperaturen befindet, sind die Polymerketten schon sehr mobil.

Demzufolge ist die Signatur des ODT im Speichermodul gering. Desweiteren kommt hinzu, dass in der vorliegenden Arbeit das stets beim Hochheizen gemessen wurde ohne einen vorangegangenen Temperprozess. Das Tempern führt jedoch dazu, dass das Polymer seine Gleichgewichtskonfiguration einnehmen kann, so dass in anschließenden DMA-Messungen Übergänge deutlicher in den mechanischen Eigenschaften zu beobachten sind.

Die Probe X gehört zu dem in dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymerensystem P(MMA-*c*-CMA)-*b*-PBA und weist im Unterschied zu den Proben A-G eine deutlich kleineres Molgewicht auf. Daher wird für diese Probe der ODT bei tieferen Temperaturen erwartet. Der DMA-Temperaturscan zeigt hier eindeutig neben den Glasübergängen der einzelnen Homopolymere zusätzlich einen breiten Übergang bei 471K. Dieser Übergang stellt den ODT dar, wie anhand des Vergleiches der AFM-Messungen von K.Tietz festgestellt werden kann. Diese Messungen konnten mithilfe der Vernetzung des Polymers bei einer Temperatur von 453K zeigen, dass das Polymer bei dieser Temperatur ungeordnet vorliegt. Die aus dem DMA-Scan bestimmte Temperatur liegt etwas höher als die Temper-Temperatur, da auch hier wieder wäh-

5. UV-aktive Blockcopolymere

rend des Heizprozesses gemessen wurde. Zudem wurde der Übergang aus der Stufe im Modul bestimmt. Der Onset des ODT-Übergangs zeigt sich jedoch schon im $\tan \delta$ bei einer Temperatur von ca. 393K. Zudem ist anzunehmen ist, dass für den Prozess der Entmischung eine relativ lange Zeit benötigt wird. Die verwendete Heizrate liegt jedoch bei 2K/min. Für eine langsamere Rate würde der Übergang analog zu Glasübergängen bei niedrigeren Temperaturen erwartet werden.

Fazit Es konnte die Signatur eines ODT in den mechanischen Eigenschaften am kommerziellen BCP PI-*b*-PS erfolgreich mit dem DMA beobachtet werden. Außerdem konnte für das in der Arbeit untersuchte BCP-System ebenfalls ein ODT beobachtet werden, indem eine Probe mit einem deutlich geringeren Molgewicht untersucht wurde. In Verbindung mit der photochemischen Vernetzung bietet der ODT ein interessantes Feld für weitergehende Untersuchungen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden dynamisch mechanische Untersuchungen an Polymeren durchgeführt. Dabei wurden einerseits eine Messmethode zur Charakterisierung des mechanischen nichtlinearen Verhaltens entwickelt. Andererseits wurde im zweiten Teil der Arbeit ein UV-aktives Blockcopolymersystem untersucht.

Es konnte erfolgreich eine Messmethode zur Untersuchung des nichtlinearen mechanischen Verhaltens entwickelt werden. Dafür wurden zwei verschiedene kommerzielle PMMA-Systeme untersucht. Es konnte eindeutig nichtlineares Verhalten detektiert werden. Dies konnte zunächst anhand von Lissajousfiguren, sowie anhand von Messungen bei verschiedenen Anregungsamplituden und Temperaturen gefunden werden. Insbesondere konnte die erwartete Abhängigkeit des Beitrages bei der dritten harmonischen Frequenz von der Anregungsamplitude gefunden werden. Desweiteren wurden Messungen durchgeführt, die eine Zeitabhängigkeit des nichtlinearen Verhaltens untersuchen. Dafür wurde ein Messablauf gewählt, bei dem die Anregungsamplitude von einem kleinen Wert auf einen großen und dann wieder auf den kleinen Anfangswert geändert wird. Bei diesen Messungen konnte beobachtet werden, dass das nichtlineare Verhalten sowohl in der fundamentalen, als auch in der dritten harmonischen Antwort eine Zeitabhängigkeit zeigt, die sich jedoch in ihrem qualitativen Verlauf unterscheiden. Im Vergleich der beiden PMMA-Systeme konnte für das PMMA^G ein Trend in den Relaxationszeiten τ_{KWW} festgestellt werden. Dazu im Gegensatz waren die Messungen am PMMA^E im Hinblick auf die Relaxationszeiten weniger aussagekräftig, da dieses PMMA einer geringeren Reinheit aufweist und daher verschieden Zusätze enthält, die entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Um genauere Informationen über die Relaxationszeiten zu erhalten, müssten mehr Messungen durchgeführt werden. Insbesondere muss dafür die Messdauer erhöht werden um eine Sättigung des beobachteten Effektes zu erreichen. Um zu ähnlichen Ergebnissen zu kommen wie Loidl et al., wäre es wünschenswert auch bei verschiedenen Frequenzen zu messen. Bisherige Messungen an PMMA konnten jedoch bisher keine brauchbaren Ergebnisse liefern, da die spektrale Auflösung des DMA8000 nicht ausreichend war, beziehungsweise bei höheren Frequenzen im verwendeten Biegebalkenexperiment Resonanzeffekte in der Anlage auftraten. Jedoch könnte in einer anderen Messgeometrie, beispielsweise in einem Doppelbiegebalkenexperiment ein breiterer Frequenzbereich experimentell zugänglich sein. In dieser Arbeit wurde die dynamisch mechanische Spektroskopie mit

6. Zusammenfassung und Ausblick

großen Amplituden bisher nur an Polymersystemen eingesetzt. Es gibt daher viel Raum für neue Untersuchungen an anderen amorphen Materialien, wie beispielsweise metallischen Gläsern. Die ersten Versuche mit metallischen Gläsern sind vielversprechend und zeigen interessante Effekte die in Zukunft noch detailliert untersucht werden müssen.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Untersuchung eines UV-aktiven Blockcopolymers. Es wurden zunächst Blockcopolymere verschiedener Zusammensetzung hinsichtlich ihres temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens und ihrer Morphologie untersucht. Dafür wurden zudem Kleinwinkelröntgenmessungen durchgeführt. Es konnte schließlich unter Einbeziehung von AFM-Messungen von K.Tietz ein schematisches Phasendiagramm erstellt werden. Desweiteren konnten die BCPs erfolgreich durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{ nm}$ vernetzt werden. Dies zeigte sich in den mechanischen Messungen durch einen Zuwachs des Speichermoduls mit der Bestrahlungsdauer. Bei diesen Experimenten wurde zudem ein sehr interessanter Effekt gefunden. Denn die Vernetzungsreaktion zeigte unter dynamischer Dauerbelastung einen sehr geringen Zuwachs, was darauf zurückzuführen ist, dass der Vernetzungsprozess, dem eine Dimerisierungsreaktion zugrunde liegt, diffusionsgesteuert ist. Die Vernetzungsreaktion ist zudem reversibel und kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ wieder gelöst werden. Dieser Effekt zeigte sich im Experiment durch eine Abnahme des Speichermoduls. Typischerweise zeigen einige BCP-Systeme einen Ordnungs-Unordnungsübergang bei Erhöhung der Temperatur. Zur Detektion dieses ODT wurde ein Blockcopolymer mit besonders kleiner Molmasse hergestellt und das temperaturabhängige mechanische Verhalten untersucht. Hier konnte der ODT anhand eines breiten Peakes im Verlust $\tan\delta$ gefunden werden. Dieser Übergang konnte auch von K.Tietz mit dem AFM beobachtet werden. Weiterführende Messungen könnten an dem BCP gemacht werden, welches den ODT zeigt, denn in Verbindung mit dem Vernetzen und Entnetzen könnte direkt das Wechselspiel zwischen dem Gleichgewichtszustand und den geometrischen Beschränkungen durch die Crosslinks untersucht werden. Dies ist bisher lediglich in theoretischen Arbeiten erfolgt.

Literaturverzeichnis

- [1] C.A. Angell. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102(1-3):205 – 221, 1988. Proceedings of the Ninth University Conference on Glass Science.
- [2] Svante Arrhenius. Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4:226–248, 1889.
- [3] Chiaki Azuma, Kohei Sanui, and Naoya Ogata. Synthesis and properties of photosensitive rubbers. ii. photosensitivity of cyclized polydienes and polypentenamer with pendent cinnamate groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(6):2065–2078, 1982.
- [4] Roland Böhmer, KL Ngai, CA Angell, and DJ Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of chemical physics*, 99(5):4201–4209, 1993.
- [5] Frank S Bates. Polymer-polymer phase behavior. *Science*, 251(4996):898–905, 1991.
- [6] Frank S Bates and Glenn H Fredrickson. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41(1):525–557, 1990.
- [7] Th Bauer, P Lunkenheimer, and A Loidl. Cooperativity and the freezing of molecular motion at the glass transition. *Physical review letters*, 111(22):225702, 2013.
- [8] Herbert Baur and H Baur. *Thermophysics of polymers*. Springer, 1999.
- [9] Alexander Bergmann, Doris Orthaber, Guenther Scherf, and Otto Glatter. Improvement of saxs measurements on kratky slit systems by gobel mirrors and imaging-plate detectors. *Journal of applied crystallography*, 33(3):869–875, 2000.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986.
- [11] Mahesh V Biyani, Christoph Weder, and E Johan Foster. Photoswitchable nanocomposites made from coumarin-functionalized cellulose nanocrystals. *Polymer Chemistry*, 5(18):5501–5508, 2014. Crosslinking im Bulk verändert modul.

- [12] Jean-Philippe Bouchaud and Giulio Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems: A probe for cooperative dynamical length scales. *Physical Review B*, 72(6):064204, 2005.
- [13] David I Bower. *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [14] J Brandrup, EH Immergut, EA Grulke, A Abe, and DR Bloch. Handbook of polymers. *Wiley, New York*, 1989.
- [15] Witold Brostow, Rachel Chiu, Ioannis M Kalogeras, and Aglaia Vassilikou-Dova. Prediction of glass transition temperatures: binary blends and copolymers. *Materials Letters*, 62(17):3152–3155, 2008.
- [16] C Brun, F Ladieu, D l’Hôte, M Tarzia, G Biroli, and J-P Bouchaud. Nonlinear dielectric susceptibilities: accurate determination of the growing correlation volume in a supercooled liquid. *Physical Review B*, 84(10):104204, 2011.
- [17] B. Cappella and G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 34(1-3):1 – 104, 1999.
- [18] Yun Chen and Jehng-Daugh Wu. Preparation and photoreaction of copolymers derived from n-(1-phenylethyl) acrylamide and 7-acryloyloxy-4-methyl coumarin. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32(10):1867–1875, 1994.
- [19] C Crauste-Thibierge, C Brun, F Ladieu, D L’hôte, G Biroli, and JP Bouchaud. Evidence of growing spatial correlations at the glass transition from nonlinear response experiments. *Physical review letters*, 104(16):165703, 2010.
- [20] Pablo G Debenedetti and Frank H Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825):259–267, 2001.
- [21] Peter JW Debye et al. collected papers of peter jw debye. 1954.
- [22] D Deng, AS Argon, and S Yip. Simulation of plastic deformation in a two-dimensional atomic glass by molecular dynamics iv. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 329(1608):613–640, 1989.
- [23] EA DiMarzio and JH Gibbs. Glass temperature of copolymers. *Journal of Polymer Science*, 40(136):121–131, 1959.
- [24] Masao Doi and SF Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 3.—the constitutive equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1802–1832, 1978.
- [25] Mi D Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual review of physical chemistry*, 51(1):99–128, 2000.
- [26] Paul Ehrenfest. *Collected scientific papers*. North-Holland Pub. Co., 1959.

- [27] Hans-Georg Elias. *Makromoleküle: Physikalische Struktur & Eigenschaften-Sechste*. John Wiley & Sons, 2009.
- [28] Stephen Richard Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman London; New York, 1983.
- [29] M Fernandez-Garcia, R Cuervo-Rodriguez, and EL Madruga. Glass transition temperature of butyl acrylate–methyl methacrylate copolymers. *J Polym Sci, Polym Phys*, 37:2512–20, 1999.
- [30] M Fernandez-Garcia, MMC Lopez-Gonzalez, JM Barrales-Rienda, EL Madruga, and C Arias. Effect of copolymer composition and conversion on the glass transition of methyl acrylate–methyl methacrylate copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(7):1191–1203, 1994.
- [31] Thomas G. Fox and Paul J. Flory. Second order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6):581–591, 1950.
- [32] Gordon S Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6):339–355, 1925.
- [33] Alexander Göthlich, Sebastian Koltzenburg, and Gunnar Schornick. Funktionale polymere im alltag: Vielseitig. *Chemie in unserer Zeit*, 39(4):262–273, 2005.
- [34] Umesh Gaur and Bernhard Wunderlich. Study of microphase separation in block copolymers of styrene and alpha-methylstyrene in the glass transition region using quantitative thermal analysis. *Macromolecules*, 13(6):1618–1625, 1980.
- [35] Pierre-Giles de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of chemical physics*, 55:572–579, 1971.
- [36] Martin Goldstein. Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture. *The Journal of Chemical Physics*, 51(9):3728–3739, 1969.
- [37] Enrique D Gomez, Jayajit Das, Arup K Chakraborty, John A Pople, and Nitash P Balsara. Effect of cross-linking on the structure and thermodynamics of lamellar block copolymers. *Macromolecules*, 39(14):4848–4859, 2006.
- [38] Schmelzer J. Gutzow I. *The Vitreous State*. Springer, 1995.
- [39] Ian W Hamley et al. *The physics of block copolymers*, volume 19. Oxford University Press New York, 1998.
- [40] Jie He, Xia Tong, Luc Tremblay, and Yue Zhao. Corona-cross-linked polymer vesicles displaying a large and reversible temperature-responsive volume transition. *Macromolecules*, 42(19):7267–7270, 2009.
- [41] J Heijboer and JA Prins. Physics of non-crystalline solids. *JA Prins*, page 231, 1965.

- [42] Andreas Heuer. Exploring the potential energy landscape of glass-forming systems: from inherent structures via metabasins to macroscopic transport. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(37):373101, 2008.
- [43] R. Hölzle. *Physik der Polymere: Vorlesungsmanuskripte des 22. IFF-Ferienkurses vom 25.2. bis 8.3.1991 im Forschungszentrum Jülich*. IFF Ferienkurs. Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 1991.
- [44] Wei Huang and Ranko Richert. Dynamics of glass-forming liquids. xiii. microwave heating in slow motion. *The Journal of chemical physics*, 130(19):194509, 2009.
- [45] W Huang and R Richert. On the harmonic analysis of non-linear dielectric effects. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 66(2):217–221, 2008.
- [46] Wei Huang and Ranko Richert. The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(32):9909–9913, 2008.
- [47] Rebecca H Huyck, Scott R Trenor, Brian J Love, and Timothy E Long. Photodimerization of coumarin functionalized poly (alkyl acrylate) and poly (alkyl methacrylate) random copolymers: Influence of copolymer composition on photocrosslinking. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45(1):9–15, 2007.
- [48] Kyu Hyun, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, Masataka Sugimoto, and Kiyohito Koyama. Degree of branching of polypropylene measured from fourier-transform rheology. *Rheologica acta*, 46(1):123–129, 2006.
- [49] Kyu Hyun, En Su Baik, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, Masataka Sugimoto, and Kiyohito Koyama. Fourier-transform rheology under medium amplitude oscillatory shear for linear and branched polymer melts. *Journal of Rheology (1978-present)*, 51(6):1319–1342, 2007.
- [50] Kyu Hyun, Sook Heun Kim, Kyung Hyun Ahn, and Seung Jong Lee. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107(1):51–65, 2002.
- [51] Kyu Hyun and Manfred Wilhelm. Establishing a new mechanical nonlinear coefficient q from ft-rheology: first investigation of entangled linear and comb polymer model systems. *Macromolecules*, 42(1):411–422, 2008.
- [52] Kyu Hyun, Manfred Wilhelm, Christopher O Klein, Kwang Soo Cho, Jung Gun Nam, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, Randy H Ewoldt, and Gareth H McKinley. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (laos). *Progress in Polymer Science*, 36(12):1697–1753, 2011.
- [53] Y?chi Ishida, Masato Matsuo, and Kaoru Yamafuji. Dielectric behaviors

- of some polyvinyl esters. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 180(2):108–114, 1962.
- [54] J Jackle. Models of the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 49(2):171, 1986.
- [55] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [56] Richard AL Jones. *Soft condensed matter*, volume 6. Oxford University Press, 2002.
- [57] Ashish K Khandpur, Stephan Foerster, Frank S Bates, Ian W Hamley, Anthony J Ryan, Wim Bras, Kristoffer Almdal, and Kell Mortensen. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules*, 28(26):8796–8806, 1995.
- [58] Rudolf Kohlrausch. Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche. *Annalen der Physik*, 167(2):179–214, 1854.
- [59] Dr.rer.nat. Konrad Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, 2 edition, 1989.
- [60] Daniel J Lacks. Energy landscapes and the non-newtonian viscosity of liquids and glasses. *Physical review letters*, 87(22):225502, 2001.
- [61] Marc Langela. *Struktur und rheologische Eigenschaften von PS-PI- und PS-PB-Blockcopolymeren*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [62] Manfred D Lechner, Klaus Gehrke, Eckhard H Nordmeier, and U Guhr. *Makromolekulare chemie*. Springer, 1993.
- [63] JL Lustres, Vadim M Farztdinov, and Sergey A Kovalenko. Femtosecond s3 -> s1 conversion and structural reorganisation of trans-3-phenylprop-2-enaldehyde and derivatives in solution. *ChemPhysChem*, 6(8):1590–1599, 2005.
- [64] MW Matsen and Frank S Bates. Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, 29(4):1091–1098, 1996.
- [65] PH Mott, AS Argon, and UW Suter. Atomistic modelling of plastic deformation of glassy polymers. *Philosophical Magazine A*, 67(4):931–978, 1993.
- [66] E Muzeau, J Perez, and GP Johari. Mechanical spectrometry of the beta-relaxation in poly (methyl methacrylate). *Macromolecules*, 24(16):4713–4723, 1991.
- [67] Alexandre Nicolas, Kirsten Martens, and Jean-Louis Barrat. Rheology of athermal amorphous solids: Revisiting simplified scenarios and the concept of mechanical noise temperature. *EPL (Europhysics Letters)*, 107(4):44003, 2014.

- [68] Allen C Pipkin. *Lectures on viscoelasticity theory*, volume 7. Springer Science & Business Media, 2012.
- [69] Donald J Plazek and Kia L Ngai. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. *Macromolecules*, 24(5):1222–1224, 1991.
- [70] T. PRITZ. Verification of local kramers-kronig relations for complex modulus by means of fractional derivative model. *Journal of Sound and Vibration*, 228(5):1145 – 1165, 1999.
- [71] Alexander Rahn. Thermische und mechanische analyse von diblockcopolymeren. Master’s thesis, Georg-August-Universität, 2012.
- [72] Ranko Richert. Frequency dependence of dielectric saturation. *Physical Review E*, 88(6):062313, 2013.
- [73] Ranko Richert. Calorimetry based on energy absorbed from time-dependent fields. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(2):726–730, 2011.
- [74] R. Richert. Confinement effects in bulk supercooled liquids. *The European Physical Journal Special Topics*, 189(1):223–229, 2010.
- [75] Ranko Richert. Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(23):R703, 2002.
- [76] R Richert and K Samwer. Enhanced diffusivity in supercooled liquids. *New Journal of Physics*, 9(2):36, 2007.
- [77] Ranko Richert and Susan Weinstein. Nonlinear dielectric response and thermodynamic heterogeneity in liquids. *Physical review letters*, 97(9):095703, 2006.
- [78] Prince E Rouse Jr. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280, 1953.
- [79] Srikanth Sastry, Pablo G Debenedetti, and Frank H Stillinger. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, 393(6685):554–557, 1998.
- [80] Felix H Schacher, Paul A Rugar, and Ian Manners. Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(32):7898–7921, 2012.
- [81] B Schiener, R Böhmer, A Loidl, and RV Chamberlin. Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids. *Science*, 274(5288):752–754, 1996.
- [82] B Schiener, RV Chamberlin, G Diezemann, and R Böhmer. Nonresonant dielectric hole burning spectroscopy of supercooled liquids. *The Journal of chemical physics*, 107(19):7746–7761, 1997.

- [83] GMJ Schmidt. Photodimerization in the solid state. *Pure and Applied Chemistry*, 27(4):647–678, 1971.
- [84] Hans Sillescu. Heterogeneity at the glass transition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(2):81–108, 1999.
- [85] Hans W Spiess. Molecular dynamics of solid polymers as revealed by deuterium nmr. *Colloid and Polymer Science*, 261(3):193–209, 1983.
- [86] Wilasinee Sriprom, Michael James, Sebastien Perrier, and Chiara Neto. Ordered microphase separation in thin films of pmma- pba synthesized by raft: Effect of block polydispersity. *Macromolecules*, 42(8):3138–3146, 2009.
- [87] Hermann Staudinger. Die chemie der hochmolekularen organischen stoffe im sinne der kekuléschen strukturlehre. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 59(12):3019–3043, 1926.
- [88] Hermann Staudinger. Über polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(6):1073–1085, 1920.
- [89] Gert R Strobl and Gert R Strobl. *The physics of polymers*, volume 2. Springer, 1997.
- [90] Gf Tammann and W Hesse. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1):245–257, 1926.
- [91] C Thibierge, D l’Hôte, F Ladieu, and R Tourbot. A method for measuring the nonlinear response in dielectric spectroscopy through third harmonics detection. *Review of Scientific Instruments*, 79(10):103905, 2008.
- [92] Bernd Tieke. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2014.
- [93] K. Tietz. *Mikrophasenseparation von photo-vernetzbaaren Blockcopolymeren in dünnen Filmen*. PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2014.
- [94] Katharina Tietz, Stefanie Finkhäuser, Konrad Samwer, and Philipp Vana. Stabilizing the microphase separation of block copolymers by controlled photocrosslinking. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215(16):1563–1572, 2014.
- [95] Marcel Utz, Pablo G Debenedetti, and Frank H Stillinger. Atomistic simulation of aging and rejuvenation in glasses. *Physical review letters*, 84(7):1471, 2000.
- [96] Hans Vogel. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viscosität von flüssigkeiten. *Phys. Z*, 22:645–646, 1921.
- [97] Li-Min Wang and Ranko Richert. Measuring the configurational heat capacity of liquids. *Physical review letters*, 99(18):185701, 2007.

- [98] Q Wang, ST Zhang, Y Yang, YD Dong, CT Liu, and J Lu. Unusual fast secondary relaxation in metallic glass. *Nature communications*, 6, 2015.
- [99] Graham Williams and David C Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday society*, 66:80–85, 1970.
- [100] Malcolm L Williams, Robert F Landel, and John D Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77(14):3701–3707, 1955.
- [101] A. Willmes. *Taschenbuch chemische Substanzen: Elemente - Anorganika - Organika - Naturstoffe - Polymere*. Deutsch, 2007.
- [102] Warren Clarence Young and Richard Gordon Budynas. *Roark's formulas for stress and strain*, volume 7. McGraw-Hill New York, 2002.
- [103] Hai-Bin Yu, Ranko Richert, Robert Maaß, and Konrad Samwer. Strain induced fragility transition in metallic glass. *Nature communications*, 6, 2015.
- [104] Jerzy Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. Number 9. Cambridge University Press, 1991.
- [105] Jin Zhao, Biswaroop Majumdar, Mark F Schulz, Frank S Bates, Kristoffer Almdal, Kell Mortensen, Damian A Hajduk, and Sol M Gruner. Phase behavior of pure diblocks and binary diblock blends of poly (ethylene)-poly (ethylene). *Macromolecules*, 29(4):1204–1215, 1996.
- [106] Bruno H Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The journal of chemical physics*, 24(2):269–278, 1956.
- [107] Perkin Elmer. *DMA 8000 Manual*.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematisch dargestellte Temperaturabhängigkeit (a) des Volumens eines Glasbildners, (b) der spezifischen Wärme eines Glases. Nach [28]	11
2.2. Angell-Plot: Temperaturabhängigkeit der Viskosität oberhalb der Glasstemperatur für verschiedene Gläser [1].	14
2.3. Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes ϵ'' aus [54]. Die Messung stammt von Ishida et al. [53].	16
2.4. Schematische Darstellung der PEL für ein starkes und ein fragiles Glas (aus [20])	17
2.5. Schematische Darstellung des Einflusses von mechanischer Dehnung auf eine Energiebarriere. [60]	17
2.6. Einfache Modelle zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens	20
2.7. Der Phasenwinkel zwischen Anregung und Antwort ist ein Maß für den Verlust im Material.	22
2.8. Monomereinheit von Polymethylmethacrylate (PMMA)	22
2.9. Temperaturabhängigkeit des Verlustmoduls für verschiedene Polymere [41].	24
2.10. Schema der Reptation eines Polymers [56]	24
2.11. Ein Diblockcopolymer kann nur auf Längenskalen entsprechend der Polymerlänge entmischen. Mit steigender Temperatur wird die Entropie erhöht, so dass es zu einem ungeordneten Zustand kommt. Nach [6]	26
2.12. Theoretisches Phasendiagramm für ein symmetrisches Blockcopolymer nach [64].	26
2.13. Mechanisches Verhalten von Materialien in Abhängigkeit der Deborahzahl und der Spannungsamplitude. [68]	28
2.14. Darstellung des Prinzips des dielektrischen Lochbrennens zur Unterscheidung eines homogenen und eines heterogenen Szenarios als Ursache für das Absorptionsspektrum [81].	32
2.15. Schematische Darstellung der spektralen (links) und der räumlichen (rechts) Verteilung der Relaxationszeiten in einem System mit heterogener Dynamik. Die Dispersion wird durch 5 unterschiedliche Zeitkonstanten beschrieben τ_1 bis τ_5 Die räumliche Darstellung verdeutlicht, dass eine relativ schnelle Mode wahrscheinlich von viel langsameren Moden begrenzt ist. [74]	33

2.16. Spektrum für die dielektrische Suszeptibilität dritter Ordnung aufgetragen als $ \chi_3 E^2 $ für verschiedene Temperaturen. Das Inset zeigt die Amplitude des Maximums von χ_3 , welches proportional zu N_{corr} ist [7].	34
3.1. Schematischer Aufbau der Blockcopolymeren	36
3.2. Schematischer Aufbau der DMA8000 (nach [107])	38
3.3. Messgeometrie im Zugversuch	39
3.4. Messgeometrie im Biegebalkenexperiment	39
3.5. Temperaturprotokoll für die Charakterisierung der Blockcopolymeren. Die Probe wird von Raumtemperatur mit einer Rate von 2K/min auf 193K gekühlt, nach 5 min Haltezeit wird das Material mit 2K/min auf 523K erhitzt, und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt.	41
3.6. Bestimmung von Tg über den Wendepunkt im Modul mittels der Tangentenmethode, beispielhaft gezeigt an der Abkühlkurve der Probe 28(PMMA-co-Coumarin).	42
3.7. Typischer Zeitverlauf einer Messung. Der obere Graph zeigt die Kraftanregung und der untere zeigt eine typische Antwortfunktion, die für jede Periode fouriertransformiert wurde.	44
3.8. Funktionsprinzip des AFM. Schematisch dargestellt.	46
4.1. Spannungs-Dehnungsdiagramm für PMMA ^E gemessen in Biegebalkengeometrie bei verschiedenen Temperaturen. Die Kraft wurde mit einer Rate von 0,5N/min bis auf einen Maximalwert von 10N erhöht.	50
4.2. Temperaturscans von PMMA ^E und PMMA ^G	51
4.3. Lissajousfiguren für eine PMMA ^E -Probe im Biegebalkenversuch bei 353K für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei einer Temperatur von 353K.	52
4.4. Spannungssignal und Dehnungssantwort (linke Seite) und die daraus bestimmten Fourierspektren für PMMA ^E bei T=373K.	53
4.5. Verhältnis der Amplituden der Dehnungsantwort bei ω und 3ω , aufgetragen gegen das Quadrat der Spannungsamplitude für verschiedene Temperaturen.	55
4.6. Steigung b der Geraden $A_{3\omega}/A_{1\omega}(\sigma_0) = a + b\sigma_0^2$	55
4.7. Die Auftragung von $\ln(b - b_0)$ in Abhängigkeit der Temperatur zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Steigung 0,24.	56
4.8. Amplituden der ungeraden Harmonischen der Probenantwort in Abhängigkeit der Spannungsamplitude für PMMA ^E bei einer Temperatur von $T = 373$ K.	57
4.9. Fouriertransformierte Auslenkungsamplitude einer PMMA-Probe bei 373 K für verschiedene harmonische Frequenzen $i\omega$, der Anregungsfrequenz $\omega = 1$ Hz. Die Kraftamplitude im niedrigen Feldbereich betrug 0,5N ($\approx 0,8$ MPa) und im Hochfeldbereich 3N (≈ 5 MPa).	58

4.10. Erste harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA ^E . Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 0,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 5$ MPa. Die verwendete Frequenz betrug 1 Hz.	59
4.11. Komplexe Dehnungsamplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA ^E . Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 0,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 5$ MPa. Die verwendete Frequenz betrug 1 Hz.	59
4.12. a) Plateauwerte für die komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ für PMMA ^E . Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\epsilon_{3\omega}^*/\epsilon_{1\omega}^*$ b) Speichermodul und Verlust bestimmt aus den Plateauwerten von $\epsilon_{1\omega}^*$. Die gezeigten Werte wurden aus den letzten 100 Perioden des Hochfeldbereiches bestimmt. In diesem Bereich hatte die Anregung eine Spannungsamplitude von 5 MPa bei einer Frequenz von $\omega = 1$ Hz.	60
4.13. Dehnungsantwort bei der fundamentalen Frequenz 1Hz, $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei T=373 K für PMMA ^E	61
4.14. Antwort der Dehnung bei der 3. Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene dynamische Kraftamplituden bei T=373 K für PMMA ^E	62
4.15. Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA ^E für verschiedene Anregungsamplituden bei einer Temperatur von 373K (10K unterhalb von T_g .) a) Komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$ b) Speichermodul und Verlust.	63
4.16. Erste harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA ^G . Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 2,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 16,8$ MPa. Die verwendete Frequenz ist 1 Hz.	64
4.17. Dritte harmonische Dehnungsamplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene Temperaturen für PMMA ^G . Die Anregungsspannung im Niedrigfeldbereich betrug jeweils $\sigma_0 = 2,8$ MPa und im Hochfeldbereich $\sigma_0 = 16,8$ MPa. Die verwendete Frequenz ist 1 Hz.	64
4.18. Temperaturabhängigkeit der Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA ^G . a) Komplexe Dehnungsamplituden bei der fundamentalen und der dritten Harmonischen der Anregungsfrequenz $\epsilon_{1\omega}^*$ und $\epsilon_{3\omega}^*$. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\epsilon_{3\omega}^*/\epsilon_{1\omega}^*$ b) Speichermodul und Verlust. Die gezeigten Werte wurden aus den letzten 100 Perioden des Hochfeldbereiches bestimmt. In diesem Bereich hatte die Anregung eine Spannungsamplitude von 16,8 MPa bei einer Frequenz von $\omega = 1$ Hz.	65

4.19.	Erste harmonische Antwort-Amplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für verschiedene dynamische Spannungen im Hochfeldbereich für PMMA ^G bei T=373 K. Die Spannungsamplitude in den Niedrigfeldbereichen beträgt 2,8 MPa und es wurde eine Frequenz von 1Hz verwendet.	66
4.20.	Dritte harmonische Antwort-Amplitude $\epsilon_{3\omega}^*$ für verschiedene dynamische Spannungen im Hochfeldbereich für PMMA ^G bei T=373 K. Die Spannungsamplitude in den Niedrigfeldbereichen beträgt 2,8 MPa und es wurde eine Frequenz von 1Hz verwendet.	66
4.21.	Plateauwerte für den Hochfeldbereich für PMMA ^G in für verschiedene Spannungsamplituden bei einer Temperatur von 378 K.	67
4.22.	Komplexe Nachgiebigkeiten $C_3^{*(1)}$ und $C_3^{*(3)}$ normiert auf die fundamentale Nachgiebigkeit im kleinen Feld für PMMA ^G bei $T = 378$ K.	68
4.23.	Relaxationszeit τ_{KWW} bestimmt aus der Zeitabhängigkeit der fundamentalen und der 3.harmonischen Dehnungsantwort im Hochfeldbereich für PMMA ^E bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Spannungsamplituden σ_0	69
4.24.	Relaxationszeit τ_{KWW} bestimmt aus der Zeitabhängigkeit der fundamentalen und der 3. harmonischen Dehnungsantwort im Hochfeldbereich für PMMA ^G bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Spannungsamplituden σ_0	69
5.1.	Thermogramme für BCP-Proben mit verschiedenem BA-Anteil. Es sind Massenverlust (rot) DTA-Signal (schwarz) und Basislinie des DTA-Signals (grau) eingezeichnet.	82
5.2.	Speichermodul und $\tan(\delta)$ des reinen Butylacrylates in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen während des Aufheizens. Die bestimmten Glastemperaturen sind in rot eingezeichnet.	83
5.3.	Temperaturabhängigkeit des Modul und des $\tan(\delta)$ von RAFT synthetisiertem PMMA.	84
5.4.	Peak im $\tan \delta$ gemessen während des Abkühlens für die PMMA-co-CMA- Blöcke.	85
5.5.	Übersicht der Glasübergangstemperaturen der untersuchten Blockcopymere	86
5.6.	Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe D(37-08). Diese Probe zeigte bei AFM Messungen die Struktur von perforierten Lamellen [93].	87
5.7.	Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe E(37-10). Diese Probe zeigte bei AFM-Messungen die Struktur von perforierten Lamellen [93].	88
5.8.	Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe F(30-05). Diese Probe zeigte bei AFM Messungen die Struktur von liegenden PMMA Zylindern [93].	88
5.9.	Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe G(47-01). Diese Probe zeigte im AFM die Struktur von hexagonal geordneten Sphären [93].	89
5.10.	Speichermodul und $\tan \delta$ der Probe H47-03). Diese Probe zeigte im AFM die Struktur von hexagonal geordneten Sphären [93].	90

5.11. Röntgen-Spektren, für Proben mit verschiedenem BA-Gehalt. Es ist der Logarithmus der gemessenen Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors q aufgetragen.	91
5.12. a) UV-Vis-Spektrum der Probe E(37-10) nach Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda < 310\text{ nm}$ für verschiedene Bestrahlungsdauern t ; b) zeitabhängige Entwicklung der Absorptionsbande bei 317 nm aus [93].	93
5.13. DMA Temperaturscans einer bestrahlten und einer unbestrahlten Probe F(30-5) 70% BA.	93
5.14. Speichermodul in Abhängigkeit der Zeit für die Probe 37-08. Es wurde jeweils eine Probe während der Messung dauerhaft mit UV-Licht $\lambda < 310\text{ nm}$ bestrahlt und die andere nicht.	94
5.15. Modul in Abhängigkeit der Dauer der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310\text{ nm}$. Während der Bestrahlung wurden die Proben nicht dynamisch beansprucht.	95
5.16. Abhängigkeit des Moduls von der Dauer der Bestrahlung mit $\lambda = 254\text{ nm}$	96
5.17. Temperaturscan des PSPI-Blockcopolymers. Es sind der $\tan \delta$ und Modul aufgetragen. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt für den ODT.	97
5.18. DMA-Temperaturscan der Probe X. Es sind der temperaturabhängige $\tan \delta$ und der Modul dargestellt.	98
5.19. AFM-Höhenprofile des BCPS X (70 mol % BA) gemessen bei 294 K: a1) Ausgangsprobe Xa b1) Ausgangsprobe Xb a2) Probe Xa nach 4h Bestrahlung mit ($\lambda < 310\text{ nm}$) bei 453K b2) Probe Xb nach 4h Tempern bei 453 K aus [93]	99
5.20. Vergrößerter Ausschnitt aus dem DMA-Temperaturscan der Probe D(37-08).	102
5.21. AFM-Aufnahme der Topographie der Probe G(37-8) a) vor dem Tempern bei 433K b) nach dem Tempern.	103
5.22. Topographien der Proben a) E (37-10) (61%BA) und b) F(30-05)(68%BA)104	
5.23. Morphologien für verschiedene Zusammensetzungen des BCPs P(MMA- <i>co</i> -CMA)- <i>b</i> -BA. Die gestrichelt gekennzeichneten Morphologien sind von Sriprom et. al aus[86] entnommen.	105
A.1. Verlauf der Temperatur und der komplexen Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für PMMA ^E im Hochfeldbereich ($t=1000-2000\text{ s}$) bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_0 = 3,2\text{ MPa}$	127
A.2. Zeitlicher Temperaturverlauf während Messungen mit einer Spannungsamplitude von $\sigma_0 = 0,8\text{ MPa}$ im Niedrigfeldbereich($t=0-1000$ und $t=2000-3000$) für verschiedene σ_0 im Hochfeldbereich. Die Spannungsamplitude im Hochfeld ist jeweils angegeben.	128

- A.3. Temperaturabhängiger Modul und $\tan \delta$ des reinen Coumarins. Bestimmt mit dem DMA8000 mit einer Frequenz von 5Hz und einer Aulenkung von 0,02mm. Es wurde während des Heizens gemessen. . . 129

A. Anhang

Temperaturverlauf während der nichtlinearen Messungen

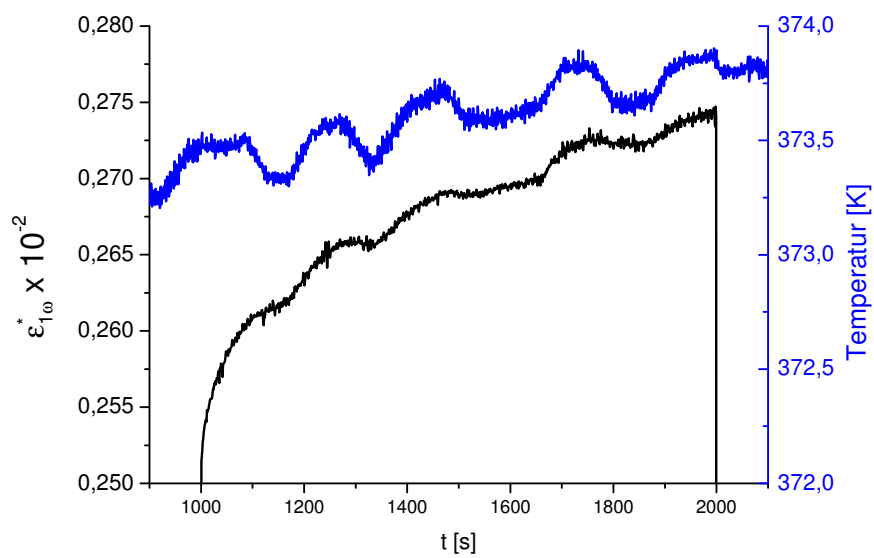


Abb. A.1.: Verlauf der Temperatur und der komplexen Dehnungsamplitude $\epsilon_{1\omega}^*$ für $PMMA^E$ im Hochfeldbereich ($t=1000-2000s$) bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_0 = 3,2$ MPa.

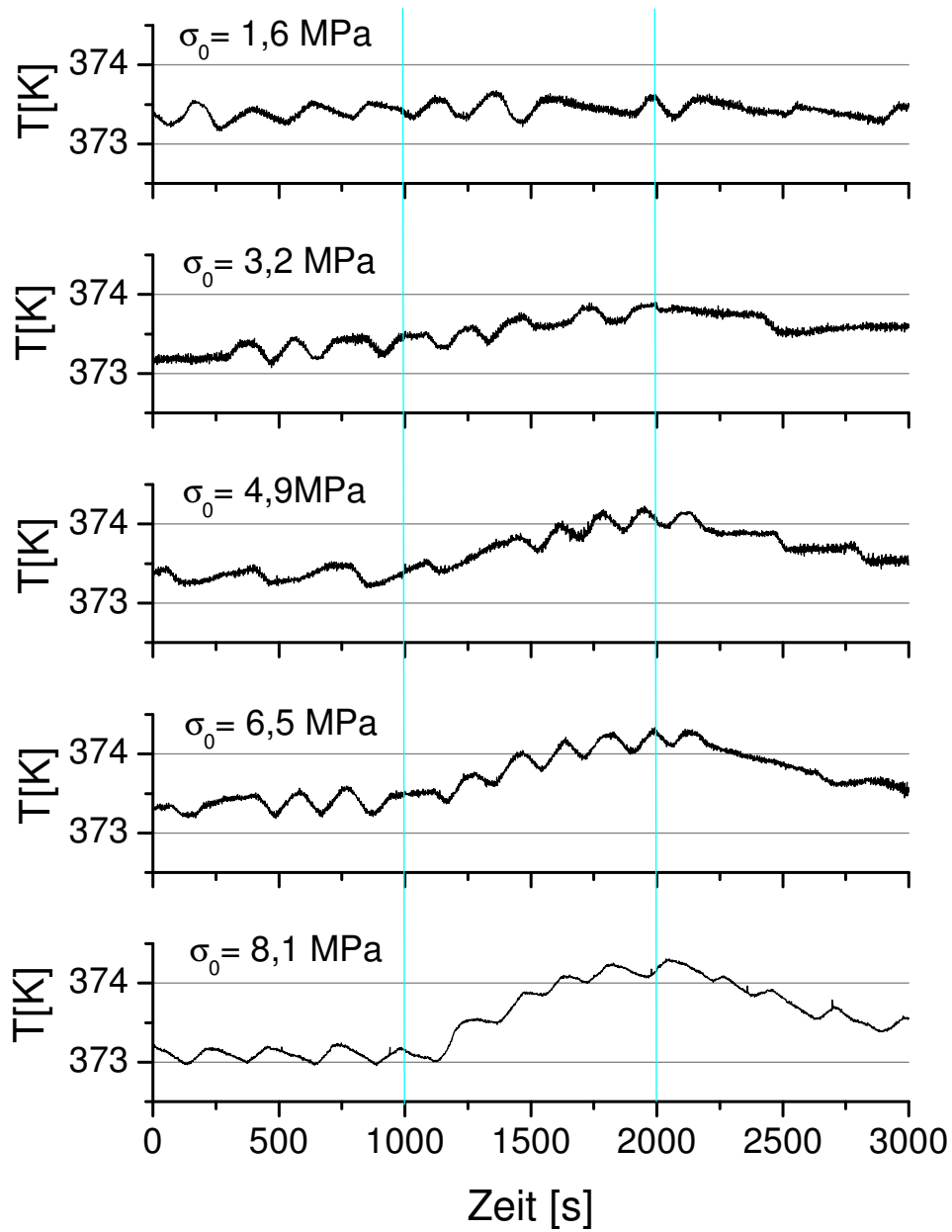


Abb. A.2.: Zeitlicher Temperaturverlauf während Messungen mit einer Spannungsamplitude von $\sigma_0 = 0,8 \text{ MPa}$ im Niedrigfeldbereich ($t=0-1000$ und $t=2000-3000$) für verschiedene σ_0 im Hochfeldbereich. Die Spannungsamplitude im Hochfeld ist jeweils angegeben.

Temperaturscan für CMA

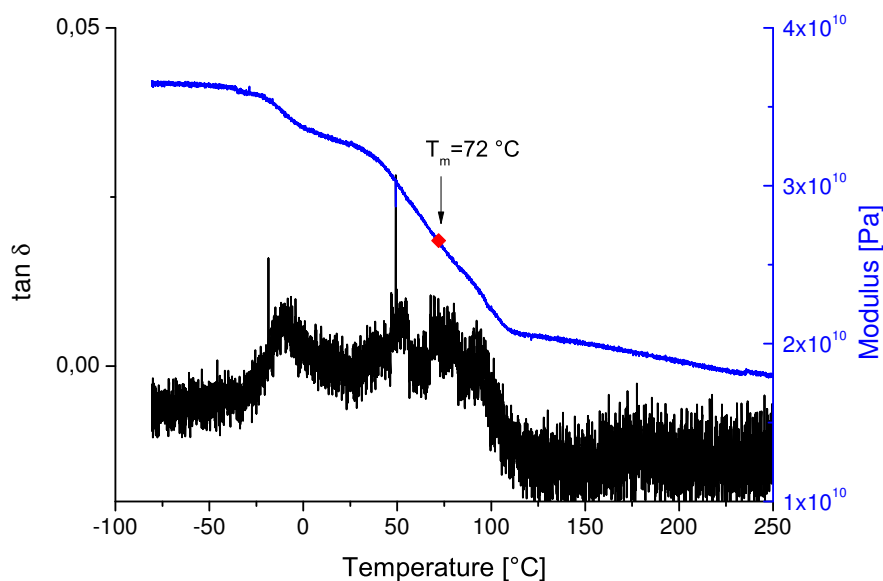


Abb. A.3.: Temperaturabhängiger Modul und $\tan \delta$ des reinen Coumarins. Bestimmt mit dem DMA8000 mit einer Frequenz von 5Hz und einer Aulenkung von 0,02mm. Es wurde während des Heizens gemessen.

Skript

Skript zur Berechnung der FFTS und Bestimmung der Peakhöhen der 1. und 3. Harmonischen.

```
close all %alle offenen Dateien schließen%
clear %alle Variablen im Workspace löschen

%Daten der Messung eingeben-----
prefix = '150213_SFPM04_17Hz_100C'; %prefix of the filenames eingeben
savename = '150213_SFPM04_17Hz_100C'; %Name der gespeicherten Datei

freq = 17; %Anregungsfrequenz in Hertz
%Dimensionen der Probe, für single Cantilever in mm
t = 2.050 ;
w = 7.228; %hier für probe SFPM3
l = 14.96;

nof = 65;
nof = int32(nof); %anzahl dateien, vorher eingeben

deltaf = 0.1; %Kraftintervalle (dynamische Krafterhöhung) vorher eingeben in N
fmin = 0.5; %Startkraft in N

%noH = 4; %wieviele höhere Harmonische möchte ich betrachten

%-----
k=1; %counting parameter
k = int32(k);

geom=(w/1000 *(t/l)^3)/(1+2.9*(t/l)^2); %geometrical constant
```

A. Anhang

```

str=3*t/(1^2)*1000; %strain factor

save_dir = ['/users/Steffi/Desktop/LAOS/' prefix '/'];
mkdir(save_dir);

S=zeros(20000,7,nof);
%StrainP=zeros(20,3,nof);
Final= zeros(1,4,nof);
%-----

for k=1:nof

%Datei suchen und Kommata überschreiben
filename = [prefix 'Frame' num2str(k-1) '.TXT']; % Assemble filename
comma2point_overwrite(filename); % Replace commas with dots

%Import the data of the current file
curr = importdata(filename,'\t');

%Berechnung der Kraft für die jeweilige Datei
a=k-1;
a=double(a);
Kraft=((a)*deltaf)+fmin;
Stress= Kraft *str/geom;

%Schreiben der Daten in eine 3d-Matrix S:
%Zeit, Temperatur, Force, LVDT, stress, strain, dynamische Kraft

S(:,1,k)=curr(:,2) ; %zeit in sec in 1. Spalte der neuen Matrix T
S(:,2,k)=(-0.39083 + (sqrt((0.39083)^2 - 4 *(-5.775E-5)* (100 -(curr(:,4)/ (-0.001302))))))/(2*(-5.775E-5));
%Temperatur in Matrix T als 2. Spalte schreiben
S(:,3,k)=0.21993+2.31943*curr(:,5); %Force in Spalte 3 schreiben aus krafteichung2
S(:,4,k)=curr(:,6); %LVDT Signal in SPalte 4
S(:,5,k)=S(:,3,k)*str/geom ; %stress berechnen in N/m^2
S(:,6,k)=S(:,4,k)*str/1000; %strain berechnen
S(:,9,k)=Kraft;

%Fouriertransformation und Plotten der FFT von Stress und Strain

timestep=0.0005; %zeitl. abstand der Messdaten
N = 10/timestep; % je größer N, desto genauer
fft_stress = abs(fft(S(:,5,k),N)); %FFT von stress
fft_strain = abs(fft(S(:,6,k),N)); %FFT von strain

Fs=1/timestep; %Frames pro sekunde, Samplingschw.
f = Fs/2*linspace(0,1,N/2+1); %frequenz, gegen die geplottet wird

name_plot = [prefix 'FFT_Strain_Kraft' num2str(Kraft)];
figure(1)
plot(f,fft_strain(1:N/2+1));
grid on
title('FFT_of_strain_signal')
xlim([0, (10*freq)]);
%axis([0 (10*freq) 0 0.5]) ;
set(gca,'XTick',0:freq:(10*freq));
name1 = strcat([save_dir name_plot '_fig']);
name2 = strcat([save_dir name_plot '_eps']);
saveas(gcf,name1);
hgexport(gcf,name2);

%Bestimmen der Maxima der FFT-Kurve, schreiben in 2d Matrix maxtab für strain

[maxtab, mintab] = peakdet(fft_strain(1:N/2+1), 0.01, f);
%( Vektor y, wird untersucht, 0.5E7 thresshold, x ist die x-Achse
[maxtab_stress, mintab_stress] = peakdet(fft_stress(1:N/2+1), 0.15, f);
%(Vektor y, wird untersucht, 0.5E7 thresshold, x ist die x-Achse

%Ermitteln der Peakhöhen der ungeraden harmonischen(normiert auf die
%Anregungsfrequenz
[1 Zeile]=min(abs(maxtab(:,1)-(freq))); % Wert der Amplitude zu der Anregungsfrequenz
A_1 = maxtab(Zeile,2);

maxtab(:,3)= maxtab(:,2)/A_1; % Normierung der Werte auf Amplitudenhöhe der Anregungsfreq.
f_1= maxtab(Zeile,1);

%3. Harmonische
[1 Zeile]=min(abs(maxtab(:,1)-(3*freq)));
if 1> 0.5
A_3=0;
else
A_3= maxtab(Zeile,3);
end

%5. Harmonische
[1 Zeile]=min(abs(maxtab(:,1)-(5*freq)));
if 1> 0.5

```

```

        A_5=0;
    else
        A_5= maxtab(Zeile ,3);
    end
%7. Harmonische
[1 Zeile]=min(abs(maxtab(:,1)-(7*freq)));
    if 1 > 0.5
        A_7=0;
    else
        A_7= maxtab(Zeile ,3);
    end

Final(:,1,k)= Stress;
Final(:,2,k)=A_3;
Final(:,3,k)=A_5;
Final(:,4,k)=A_7;
Final(:,5,k)=A_1;
Final(:,6,k)=f_1;

    figure (2)
    plot(Final(1,1,k), Final(1,2,k), 'ks');
    xlabel('dynamic_stress_(Pa)');
    ylim([0 0.05]);

    hold on
    if k == nof;

        name_plot2 = [prefix '3.harm'];
        name2_1 = strcat([save_dir name_plot2 '_fig']);
        name2_2 = strcat([save_dir name_plot2 '_eps']);
        saveas(gcf, name2_1);
        hgexport(gcf,name2_2);
    end

end
axis([0 14E6 0 0.08])
xlabel('dynamic_stress_(N/m^2)')
ylabel('strain-amplitude_normalised_')
title('Amplitude_of_third_harmonic_in_dependance_of_dynamic_strain_for_PMMA_at_105°C,_f=17Hz_')

K=S(:, :, 1);
%p=findpeaks(f, fft_stress(1:N/2+1),0.35,5E5,0.25,0,0)
%save Daten.mat;
%saveas(g, fullfile(pfad, sprintf('Profil%d.jpg',q)));
%save([save_dir 'Daten']);
save(fullfile(save_dir, savename));

x='fertig'

```


B. Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope)
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BCP	Blockcopolymer
CMA	7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin
DMA	Dynamisch-Mechanischer Analysator
DTA	Differenz-Thermoanalyse
et al.	et alii (und andere)
KWW	Kohlrausch-William-Watts
MMA	Methylmethacrylat
MPS	Mikrophasenseparation
NHN	Niedrigfeld-Hochfeld-Niedrigfeld (Messprotokoll für nichtlineare Messungen)
ODT	Ordnungs-Unordnungs-Übergang (engl.: order-disorder transition)
PBA	Polybutylacrylat
PEL	Potentielle Energielandschaft (engl. Potential Energy Landscape)
PMMA	Polmethylmethacrylat
PMMA ^G	Polmethylmethacrylat von Goodfellow (hohe Reinheit)
PMMA ^E	Polmethylmethacrylat von Evonik (geringere Reinheit)
QNM	Quantitative Nanomechanical Mapping
RAFT	Reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. Small-angle X-ray scattering)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/Vis	Ultraviolett/ sichtbar (engl. visible)
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei denjenigen bedanken, die mich auf dem Weg diese Arbeit zu schreiben begleitet und unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Konrad Samwer bedanken, der es mir ermöglicht hat, meine Promotion im 1. Physikalischen Institut anzufertigen. Ich habe in dieser Zeit sehr viel gelernt, da ich nicht nur von seinem großen physikalischen Weitblick profitiert habe, sondern vor allem hat er es mir ermöglicht auf vielen Tagungen und Seminaren das Gebiet der amorphen Materialien in seiner ganzen Breite kennenzulernen.

Bei Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs möchte ich mich dafür bedanken, dass er sich als Korreferent zur Verfügung gestellt hat.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ranko Richert, der mit seinem Aufenthalt in Göttingen erst den Impuls gegeben hat für die zeitabhängigen nichtlinearen Messungen. Dank seiner Unterstützung und den fruchtbaren Diskussionen ist das Projekt einen großen Schritt vorangekommen. Außerdem möchte ich mich für die Bereitstellung des Programmes zur periodenweisen Fouriertransformation bedanken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Katharina Tietz bedanken, die die Blockcopolymere hergestellt und am AFM charakterisiert hat. Die fachliche Zusammenarbeit am Thema hat mir sehr viel Spass gemacht und war dabei auch sehr effektiv.

Carsten Mahn möchte ich danken für den Umbau des DMA8000 für die nichtlinearen Messungen. Weiterer Dank gilt Kathrin Gehrke und dem gesamten Laborantenteam für die stets tatkräftige Unterstützung. Auch beim Werkstattteam und vor allem bei Herr Eichenberg möchte ich mich sehr bedanken, für die prompte und nette Erledigung aller Aufträge, selbst kurz vor Feierabend.

Besonderer Dank gilt meinen Bürokollegen Maik Schubert, Matthias Büchenschütz-Göbeler und Birte Riechers für das angenehme Miteinander und die lustige und entspannte Atmosphäre. Vor allem, wenn die Experimente mal wieder nicht klappen wollten, hat mir der Austausch immer sehr geholfen und mich neu motiviert. Bei Birte möchte ich mich außerdem für die fundierten Diskussion über die Glasphysik bedanken und für die gemeinsamen verrückten Durchdreher, wenn wir nach stundenlangem Datenauswerten gesungen und geflucht haben.

Ganz herzlich möchte ich mich beim gesamten 1. Physikalischen Institut bedanken für das schöne Arbeitsklima. Besonders die gemeinsamen Seminarfahrten haben mir sehr gefallen. In der Zeit am Institut habe ich daher nicht nur viel gelernt, sondern

auch sehr gute Freunde gefunden. In diesem Zuge möchte ich mich auch bei Melanie Schneider bedanken, die bei Problemen stets ein offenes Ohr hatte und mit der ich mich über die Herausforderung einer Dissertation mit Kleinkind austauschen konnte.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützt hat. Insbesondere danke ich meiner meiner Schwiegermutter Regina, die immer wieder Hagen liebevoll betreut hat, wenn ich länger gearbeitet habe oder eine Wochenendschicht eingelegt habe. Ein großer Dank gilt meiner Schwester Daniela für die Unterstützung bei allen kleinen und großen Krisen in den letzten Jahren und für die spontanen Einsätze bei der Betreuung von Hagen. Besonders danken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mich stets gefördert haben und ein großes Vertrauen in meine Fähigkeiten hatten und dadurch erst ermöglicht haben, dass ich so weit gekommen bin. Meinem Mann Jan möchte ich ganz besonders herzlich danken. Die letzten Jahre hat er mir immer mit Liebe und Geduld zur Seite gestanden und mir in der anstrengenden Endphase den Rücken freigehalten.