Hygrothermale Alterung amorpher Polyurethannetzwerke

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Bettina Zimmer

Saarbrücken
2021

Tag des Kolloquiums:	11.05.2022
Dekan:	Prof. Dr. Jörn Walter
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels (in Vertretung für Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart) Prof. Dr. mont. Christian Motz
Vorsitz:	Prof. Dr. Tobias Kraus
Akad. Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Michael Schwarz

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart für die sehr gute Betreuung meiner Doktorarbeit bedanken. Neben den wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen schätze ich das mir entgegenbrachte Vertrauen, die Hilfe in bürokratischen Fragestellungen sowie die Ermöglichung von Konferenzteilnahmen.

Ebenso will ich herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels danken, sowohl für seine fachlichen Beiträge zu meiner Arbeit als auch für meine Einbindung in den LTM nach Ende des LAIPs.

Des Weiteren geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Christian Motz für seine Funktion als wissenschaftlicher Begleiter, seine konstruktiven inhaltlichen Beiträge zu dieser Arbeit und die Möglichkeit, die PeakForce QNM-Messungen an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Bezüglich letzteren danke ich außerdem Patrick Grünewald für seine große Hilfe und Tipps bei methodischen Problemen sowie die Messterminvergabe und den Datentransfer.

Mein Dank gilt außerdem allen anderen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, nämlich Andrea, Lukas und Jürgen, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger und den Kollegen des ‚Instationär-Projekts'.

Des Weiteren danke ich meinen ehemaligen Kollegen Frank Fug und Maren Weidner und allen weiteren ehemaligen Mitarbeitern des LAIPs für die angenehme, konstruktive Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl. Mein Dank geht auch an die Mitarbeiter des LTMs, für die Zeit, die ich dort nach Ende des LAIPs verbringen durfte.

Abschließend sind dankend meine Familie und Freunde nah und fern zu nennen, die mich während dieser Zeit unterstützt haben. Der größte Dank gilt meinem Herrn und Retter Jesus Christus (Maranatha):

„The Lord is my strength and my shield.
My heart trusted in Him, and I am helped;
therefore my heart greatly rejoices,
and with my song I will praise Him."
Psalm 28:7

Kurzfassung

Polymerwerkstoffe auf Basis von Polyurethan (PU) sind vielseitig anwendbar, u. a. als Klebstoffe in der Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie. Für einen verlässlichen Einsatz müssen die Materialeigenschaften stabil bzw. die mit der Zeit ablaufenden Materialveränderungen (Alterung) voraussagbar sein. Neben der Temperatur stellt das praktisch fast immer anwesende Wasser einen wichtigen Einflussfaktor dar. Die Alterungsmechanismen von PU unter Temperatur- und Wassereinwirkung sind nur bruchstückhaft geklärt und ihre Auswirkung auf die Materialeigenschaften in Abhängigkeit vom Wassergehalt ist in der Literatur kaum adressiert. Vor diesem Hintergrund wurde die hygrothermale Alterung zweier amorpher, chemisch vernetzter PUs (Modell-PU sowie Industrieklebstoff) untersucht, sowohl anhand von Bulkproben als auch PU-AlMg3-Klebungen. Zusätzlich zu Standardmessmethoden (Gravimetrie, IR-Spektroskopie, DSC, Zug- und Scherversuch) kam eine nanomechanische Methode auf Basis der Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz, die sog. PeakForce QNM. Die Ergebnisse zu Alterungsmechanismen und deren Abhängigkeit vom Wassergehalt bieten eine Verständnis- und Datengrundlage zur (Weiter-)Entwicklung materialwissenschaftlich fundierter (vs. rein phänomenologischer) Modelle für PU in feucht-warmer Umgebung. Die PeakForce QNM erweist sich als wertvolle Ergänzung zu konventionellen Messungen. Hinsichtlich der Methodik der PeakForce QNM werden kritische Aspekte aufgezeigt und Verbesserungsvorschläge gemacht.

Abstract

Polymer materials based on polyurethane (PU) have numerous applications, e. g. as structural adhesives in the automotive or aerospace industry. For reliable use, material properties have to be stable, or changes of the material over time (aging) need to be predictable, respectively. Water is present in almost all applications and constitutes an important influencing factor besides temperature. The aging mechanisms of PU under the influence of temperature and water are understood only fragmentarily, and their effect on material properties as a function of water concentration is barely addressed in literature. In light of this, hygrothermal aging of two amorphous and chemically crosslinked PUs (model PU network as well as commercial two-part PU adhesive) was investigated, by means of both bulk samples and adhesive joints of PU and AlMg3. In addition to conventional methods (gravimetry, IR spectroscopy, DSC, uniaxial tensile test, simple shear test), a nanomechanical method based on scanning force microscopy was used, the so-called PeakForce QNM. The results on aging mechanisms and their correlation with water content provide a basis for the (further) development of scientifically substantiated (vs. purely phenomenological) models for PU in moist-warm conditions. PeakForce QNM proves to be a valuable addition to conventional measurements. Concerning the methodology of PeakForce QNM, critical aspects are addressed and suggestions for better usability are made.

Abkürzungsverzeichnis

1K-/2K-PU…..ein-/zweikomponentiges Polyurethan
AiF……..Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung
ATR……..…attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
CO…….……..Carbonyl(gruppe)
COC……Ether(gruppe) bzw. Alkoxygruppe
DMA……dynamisch-mechanische Analyse
DSC……differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
FIR……..Fernes Infrarot
FT(IR)…….Fourier-Transformation(s-Infrarotspektroskopie)
H-aktiv……wasserstoffaktiv
H-Brücke……Wasserstoffbrücke
H-geb. ……wasserstoffbrückengebunden
HL……Heizlauf
HSDC…….…high speed data capture (Hochgeschwindigkeitsdatenerfassung)
IFAM……..…..Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IR……..…Infrarot
KL……Kühllauf
m…….……Monat(e)
m%…….……...Masseprozent
MDI……Methylendiphenyldiisocyanat / Diphenylmethandiisocyanat
MIR……..…mittleres Infrarot
NCN……Carbodiimid(gruppe)
NCO…...……Isocyanat(gruppe)
NH……..…Amin(gruppe)
NIR……Nahes Infrarot
NV/NVtL/NVfL.....Nachvernetzung / ~ an trockener Luft / ~ an feuchter Luft
OF……..…Oberfläche
OH……..…Hydroxyl(-gruppe)
PF-QNM/ PF …..PeakForce Quantitative Nano-mechanics / PeakForce
PS……..…Polystyrol
PP……..…Polypropylen
PTFE……..…Polytetrafluorethylen
PU……..…Polyurethan
PVD……...…physical vapor deposition (physi-lische Gasphasenabscheidung)
p-pol. …..……...parallel polarisiert
QNM…..……quantitative nanomechanics (quantitative Nanomechanik)
r. F. ……...…relative Feuchte
RTV……...…Raumtemperaturvernetzung
SFM ……..…Rasterkraftmikroskopie (engl. ‚scanning force microscopy‘)
TPU…...……thermoplastisches Polyurethan
VFT…….....…Vogel-Fulcher-Tamman(-Gleichung)
w……..…Woche(n)

Abkürzungen/Nomenklatur von Molekülschwingungen

zur Benennung von Banden in Infrarot-Spektren:

Bezeichnung (nach [1]):	Bedeutung
ν_a bzw. δ_a	asymmetrische Streck- bzw. Deformationsschwingung
ν_s bzw. δ_s	symmetrische Streck- bzw. Deformationsschwingung
δ_{ip}	Deformationsschwingung „in plane“, d.h. nur in 1 Ebene
rocking	Schaukelschwingung (∈ in-plane Deformationsschwingungen)
scissoring	Scherenschwingung (∈ in-plane Deformationsschwingungen)
δ_{oop}	Deformationsschwingung „out of plane“, aus der Ebene heraus
twisting	Torsionsschwingung (∈ out-of-plane Deformationsschwingungen)
wagging	Kippschwingung (∈ out-of-plane Deformationsschwingungen)
ν-x (y)	Streckschwingung von x mit Substituent y
δ-x (y)	Deformationsschwingung von x mit Substituent y
x & y	Kopplung der Schwingungen x und y
x + y	Kombinationsschwingung der Schwingungen x und y

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

2 PROBLEMSTELLUNG UND LÖSUNGSSTRATEGIE 3

2.1 Zugrunde liegende Problematik: Alterung von PU 3

2.2 Aufgabenstellung und Lösungsansatz 6

3 HYGRO- UND HYDROTHERMALE ALTERUNG VON POLYURETHAN: STAND DES WISSENS 10

3.1 Chemie der Polyurethane: Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppe 10

3.2 Morphologie der Polyurethane 15

3.3 Chemische Alterung bei hygro-/hydrothermalem Angriff 19

3.4 Physikalische Alterung bei hygro-/hydrothermalem Angriff 23

3.5 Auswirkungen der hygro-/hydrothermalen Alterung auf die makroskopischen Eigenschaften von PU 26

4 UNTERSUCHTE MATERIALIEN: EDUKTE UND SYNTHESE 30

4.1 Basisklebstoff PU9010 30

4.2 Industrieklebstoff Körapur 36

5 EXPERIMENTELLES VORGEHEN UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN 41

5.1 Alterungsregime und zusätzliche Alterungsbedingungen 41

5.2 Lagerung und Transport der Proben 42

5.3 Wasseraufnahme und -diffusion: gravimetrische Charakterisierung 43

5.3.1 Wasseraufnahme von Polymeren: allgemeine Anmerkungen 43

5.3.2 Thermodynamik der Wasseraufnahme: Löseverhalten 44

5.3.3 Kinetik der Wasseraufnahme: Diffusionsmodelle 48

5.3.4 Gravimetrische Untersuchungen: experimentelle Details 54

5.4 Chemische Charakterisierung: Infrarotspektroskopie 56

5.4.1 Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie 56

5.4.2 Messtechnik: abgeschwächte Totalreflexion (ATR) 60

5.4.3 Bearbeitung von IR-Spektren 64

5.4.4 Auswertung von IR-Spektren: Bandenzuordnung 65

5.4.5 Auswertung von IR-Spektren: Bestimmung von Bandenintensitäten 65

5.4.6 Auswertung von IR-Spektren: Anpassen von Banden mit Modellprofilen 66

5.4.7 Messgerät und -parameter, Messablauf und Probenaufbau 67

5.5 Kalorimetrische Charakterisierung 70

5.5.1 Messtechnik: dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) 70

5.5.2 Auswertung und Interpretation von DSC-Kurven 72

5.5.3 Durchgeführte DSC-Messungen: experimentelle Details 75

5.6 Kontinuumsmechanische Charakterisierung 77

5.6.1 Mechanisches Verhalten amorpher Polymernetzwerke 77

5.6.2 Materialmodelle für Entropie- und Viskoelastizität 81

5.6.3 Uniaxialer Zugversuch: kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung 93

5.6.4 Uniaxialer Zugversuch: experimentelle Details 96

5.6.5 Spannungsrelaxationsversuch an Zugproben (PU9010): kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung 104
5.6.6 Spannungsrelaxationsversuch an Zugproben (PU9010): experimentelle Details 106
5.6.7 Druckscherversuch an PU-Al-Klebungen: kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung 108
5.6.8 Druckscherversuch an PU-Al-Klebungen: experimentelle Details 109

5.7 PeakForce QNM 120
5.7.1 Messprinzip 121
5.7.2 Messsignale: Überblick 122
5.7.3 Kontaktmodelle 129
5.7.4 Methodische Anforderungen für artefaktfreie Kraft-Abstands-Kurven 133
5.7.5 PeakForce QNM-Messungen: experimentelle Details 137
5.7.6 ‚Quantitative Nanomechanik': kritische Beurteilung 142

6 ERGEBNISSE: TROCKENER REFERENZZUSTAND (BULK) 149

6.1 Basisklebstoff PU9010 149
6.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010) 149
6.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010) 151
6.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010) 154
6.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010) 173

6.2 Industrieklebstoff Körapur 200
6.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur) 200
6.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur) 203
6.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur) 207
6.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur) 216

6.3 Trockener Referenzzustand: Zusammenfassung und Fazit 229

7 ERGEBNISSE: WASSERAUFNAHME (BULK) 239

7.1 Wasseraufnahme des Basisklebstoffs PU9010 239
7.1.1 Kurzzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F.: Einfluss der Probendicke 239
7.1.2 Kurzzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten 241
7.1.3 Langzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C und hohen relativen Luftfeuchten 243
7.1.4 Rücktrocknung nach Auslagerung in feuchter Luft bei 60 °C 246

7.2 Wasseraufnahme des Industrieklebstoffs Körapur 248
7.2.1 Rücktrocknung nach Nachvernetzung in feuchter Luft 248
7.2.2 Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten 248
7.2.3 Rücktrocknung nach der Wasseraufnahme in feuchter Luft bei 60 °C 252

7.3 Wasseraufnahme: Zusammenfassung und Fazit 254

8 ERGEBNISSE: KURZZEITEFFEKTE DER HYGROTHERMALEN ALTERUNG (BULK) 256

8.1 Basisklebstoff PU9010 256
8.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010) 256
8.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010) 271
8.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010) 276
8.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010) 289

8.2 Industrieklebstoff Körapur 297
8.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur) 297
8.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur) 300
8.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur) 303
8.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur) 308

8.3 Kurzzeiteffekte der hygrothermalen Alterung (Bulk): Zusammenfassung und Fazit 315

9 ERGEBNISSE: LANGZEITEFFEKTE DER HYGROTHERMALEN ALTERUNG (BULK) 322

9.1 Basisklebstoff PU9010 322
9.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010) 322
9.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010) 330
9.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010) 338
9.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010) 344

9.2 Industrieklebstoff Körapur 352
9.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur) 352
9.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur) 359
9.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur) 365
9.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur) 371

9.3 Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung: Zusammenfassung und Fazit 378

10 ERGEBNISSE: HYGROTHERMALE ALTERUNG VON KLEBUNGEN 386

10.1 PU9010-AlMg3-Klebungen – Druckscherversuch 388
10.1.1 Trockener Referenzzustand 388
10.1.2 Kurzzeiteinfluss der hygrothermalen Alterung 390
10.1.3 Langzeiteinfluss der hygrothermalen Alterung (bei 60 °C, 100 % r. F.) 394

10.2 Körapur-AlMg3-Klebungen – Druckscherversuch 398
10.2.1 Zustand nach Nachvernetzung in getrockneter Luft 398
10.2.2 Effekte der hygrothermalen Alterung 399

10.3 Hygrothermale Alterung von Klebungen: Zusammenfassung und Fazit 407

11 ZUSAMMENFASSUNG, FAZIT UND AUSBLICK 410

12 LITERATURVERZEICHNIS 420

13 ANHANG 434

13.1 Berechnung der Einwaagen für PU9010 434

13.2 IR-Spektroskopie: Bandenzuordnung und Integrationsgrenzen 437

13.3 Gravimetrie: Fitresiduen und Phasenhäufigkeitstest 440

13.4 Zugversuch: Abschätzung der Temperatur im Probeninnern während der Temperierphase 443

13.5 Zugversuch: Neo-Hookescher Schermodul ohne vs. mit Berücksichtigung von Kompressibilität 445

13.6 Spannungsrelaxationsversuch: Herleitung der Lösung des Wiechert-Modells 447

13.7 Druckscherversuch: Oberflächenbehandlung der Aluminiumsubstrate 449

13.8 Zug- und Druckscherversuch: Fitbereiche zur Ermittlung des Schermoduls 449

13.9 Druckscherversuch: Darstellung der einzelnen Spannungs-Scherungs-Kurven von Körapur während der Alterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. (Kap. 10.2.2) 452

13.10 PeakForce QNM: Signalkarten und Häufigkeitsdichten 453
13.10.1 PU9010 453
13.10.2 Körapur 466

1 Einleitung

Polyurethane (PUs) sind eine Klasse von Polymerwerkstoffen, die dank ihrer chemischen und strukturellen Vielfalt ein breites Spektrum praxisrelevanter Eigenschaften abdecken. Das mechanische Verhalten kann z. B. von hart-spröde bis elastisch eingestellt werden. Die Anwendungsgebiete von PUs sind dementsprechend vielseitig; u. a. kommen sie in der Bekleidungsindustrie (z. B. Lederimitate, Schuhsohlen), in der Biomedizin (z. B. Implantatmaterial für künstliche Herzdiaphragmen), im Bauwesen (z. B. Isolierschaum) sowie als Vergussmassen, Lacke und Beschichtungen zum Einsatz. Ein weiterer, sehr wichtiger Anwendungsbereich ist die Klebindustrie. Neben Epoxiden und Cyanacrylaten gehören PUs zu den meistverwendeten Basispolymeren für sog. Strukturklebstoffe. Strukturklebungen zeichnen sich durch Höchstwerte für spezielle, teils gegensätzliche Eigenschaften aus (z. B. Bruchfestigkeit und Zähigkeit) und bieten gegenüber Verbindungen mit konventionellen Fügetechniken wie Schweißen oder Nieten eine Reihe von Vorteilen (z. B. geringe thermische Belastung der Fügeteile beim Fügen, elektrochemische Entkopplung metallischer Fügepartner, mechanische Dämpfung bei viskoelastischem Verhalten des Klebstoffs, Fügbarkeit verschiedenster Werkstoffe)[1]. Einsatzgebiete speziell für PU-Klebstoffe sind u. a. die Automobilindustrie (z. B. Karosseriebau, Fügen faserverstärkter Kunststoffe und metallischer Bauteile), die Luft- und Raumfahrt (z. B. Montage von Hilfsraketen/Boostern) sowie der Brücken- und Schiffsbau (z. B. Stahl-PU-Stahl-Verbunde, engl. ‚sandwich plate systems').

Hinsichtlich des Einsatzes von Polymerwerkstoffen sind die Optimierung ihres Herstellungsprozesses (sowie des Fügeprozesses bei Klebungen) und die (damit verknüpfte) Verbesserung anwendungsrelevanter Eigenschaften von Interesse. Letztere müssen für eine sichere und verlässliche Anwendung eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen. Eine zentrale Fragestellung ist also das Alterungsverhalten, d. h. die Veränderung der ursprünglich erzielten Eigenschaften während der Anwendung (insb. unter Einwirkung von Temperatur, Feuchte, Licht etc.). Wie in Kap. 3 ausgeführt wird, besteht hier im Fall von PU noch großer Forschungsbedarf: Zugrunde liegende Alterungsmechanismen sind nur unvollständig bekannt, und deren Korrelation mit den resultierenden Eigenschaftsveränderungen fehlt weitgehend. Dies erschwert bzw. verhindert sowohl die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit als auch die (Weiter-)Entwicklung geeigneter Materialmodelle zur Vorhersage von Eigenschaftsveränderungen und Lebensdauer. Der Großteil der existierenden Arbeiten beschäftigt sich mit thermoplastischen PUs; Publikationen zur Alterung chemisch vernetzter PUs sind hingegen kaum zu finden. Insbesondere im Kontext PU-basierter Klebungen liegen somit Kenntnislücken vor, denn PU-Reaktivklebstoffe basieren auf chemischen Netzwerken[2].

[1] Das Kleben ist generell nicht als *Ersatz* der konventionellen Fügetechniken zu sehen, sondern als *Ergänzung* und/oder *nötige Alternative*, z. B. im an Bedeutung zunehmenden Leichtbau.

[2] PU-Reaktivklebstoffe binden durch eine chemische Vernetzung (i. d. R. bei Raumtemperatur) ab, entweder durch Reaktion von isocyanathaltigen Prepolymeren mit Wasser (einkomponentige PUs, kurz 1K-PUs) oder durch Reaktion von Isocyanat- mit Alkoholkomponenten (zweikomponentige PUs, kurz 2K-PUs).

Vor diesem Hintergrund soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der Alterung von PU leisten, insb. zur vertieften Kenntnis von Alterungsmechanismen und deren Konsequenzen für die makroskopischen (v. a. mechanischen) Eigenschaften. Der Fokus liegt dabei auf dem Anwendungsbereich der Klebtechnik und somit auf den in zweikomponentigen (‚2K') Klebstoffen verwendeten chemisch vernetzten PUs. Konkret wurden ein chemisch vernetztes Basis-PU ohne Additive (‚PU9010') und ein kommerzieller 2K-PU-Klebstoff (‚Körapur') hinsichtlich ihres Verhaltens während hygrothermaler Alterung, also bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von feuchter Luft, betrachtet. Der erste und größte Teil der Untersuchungen widmet sich den Bulkeigenschaften von Substanzproben (Kap. 6 bis 9); in einem zweiten Teil wird die Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse auf Aluminium-PU-Klebungen überprüft (Kap. 10). Die Arbeiten am kommerziellen PU sind eingebettet in das AiF-Projekt[3] ‚*Berechnung des instationären mechanischen Verhaltens von alternden Klebverbindungen unter Einfluss von Wasser auf den Klebstoff*' (Nr. 19730 N, Kooperation mit IFAM Bremen[4]), kurz ‚*Instationär-Projekt*'. Insgesamt sollen die Erkenntnisse dieser Arbeit dazu dienen, materialwissenschaftlich fundierte Modelle zum Alterungsverhalten PU in feucht-warmer Umgebung zu erstellen.

In Kapitel 2 wird der aktuelle Forschungsbedarf näher erläutert sowie die Aufgabenstellung und der verfolgte Lösungsansatz dieser Arbeit präzisiert. Kapitel 3 vermittelt Grundlagen zu Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen und stellt den aktuellen Stand des Wissens zu ihrer Alterung infolge der Einwirkung von Temperatur und Wasser (feuchte Luft oder Wasserimmersion) dar. Kapitel 4 und 5 enthalten Informationen zur Rezeptur der beiden untersuchten 2K-PUs, experimentelle Details zu ihrer Herstellung und Charakterisierung sowie die theoretischen Grundlagen der angewandten Messmethoden.

[3] AiF = Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung
[4] IFAM = Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung

2 Problemstellung und Lösungsstrategie

Dieses Kapitel verdeutlicht, wo und wie diese Arbeit im Forschungsgebiet der Alterung von Polyurethanen ansetzt.

2.1 Zugrunde liegende Problematik: Alterung von PU

Der Begriff ‚Alterung' umfasst alle chemischen und physikalischen Prozesse, die im Laufe der Zeit in einem Material stattfinden [2-4]. Hier spielen insb. Veränderungen infolge der Einwirkung äußerer (Alterungs-)Faktoren wie Temperatur, Licht und Alterungsmedien (Luftfeuchte, Sauerstoff, Salze etc.) eine Rolle. In die Definition fallen jedoch auch materialinterne Prozesse zum Abbau von Nichtgleichgewichten, welche während des Herstellungsprozesses (z. B. schnelles Abkühlen nach Tempern) generiert bzw. eingeprägt wurden. Das Material relaxiert nach der Herstellung zeitverzögert in sein Gleichgewicht[5], bei Polymeren z. B. unter Stattfinden von Kristallisation oder anderer Arten von Phasenseparation (z. B. [5]). Sogar chemische Weiterreaktionen nach einer unvollständigen Aushärtung werden manchmal als ‚Alterung' klassifiziert. In dieser Arbeit wird von dieser Zuordnung Abstand genommen, da Eigenschaftsveränderungen infolge eines mangelhaften Herstellungsprozesses nicht mit der Alterungsbeständigkeit eines Materials gleichzusetzen sind.

Diese Vielzahl an möglichen Alterungsprozessen verdeutlicht, dass das reale Alterungsverhalten sich als komplexes Zusammenspiel verschiedenster Mechanismen ergibt. Es müssen also zuerst die Alterungsmechanismen für eine eingegrenzte Kombination an Alterungsfaktoren bekannt bzw. verstanden sein. Vor diesem Hintergrund beschränkt sich diese Arbeit auf die Alterung unter *Temperatur*- und *Wasser*einfluss, d. h. auf *hygrothermale* (feucht-warme Luft) bzw. *hydrothermale* (warmes Wasser) Alterungsbedingungen.

Der aktuelle Kenntnisstand zu Alterungsmechanismen und resultierenden Eigenschaftsveränderungen bei der Alterung von PU unter Temperatur und Wasser ist in Kap. 3 zusammengetragen. Beim Studium der entsprechenden Publikationen fallen folgende Mängel auf:

1) Chemisch vernetzte PUs (PU-Netzwerke) sind, im Vergleich zu thermoplastischen PUs (*TPU*s, [6-25])[6], nur wenig untersucht [10, 13, 19, 26-32]. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur von TPUs und PU-Netzwerken können die Alterungsprozesse bzw. deren Auswirkungen der beiden PU-Klassen grundverschieden sein, und die für TPUs gefundenen Ergebnisse können nicht ohne Weiteres auf PU-Netzwerke übertragen werden.

[5] Das Einstellen des Gleichgewichts dauert je nach Vorgeschichte des Materials und Kinetik der Relaxationsprozesse mehr (z. B. Jahre) oder weniger (z. B. Tage) lang. Befindet sich ein Material tief im Glaszustand, wird das Gleichgewicht u. U. sogar überhaupt nicht innerhalb realer Zeitskalen erreicht.

[6] Bei den Arbeiten zu TPUs sind fast ausschließlich die *segmentierten* TPUs vertreten (s. Kap. 3.2), was deren breite Verwendung in der Praxis widerspiegelt.

2) Oft werden kommerzielle PUs, d. h. komplexe und/oder unbekannte Formulierungen, untersucht [7-9, 15, 22-27, 33, 34]. Die Vielzahl an Komponenten (neben der PU-Matrix auch Additive wie Katalysatoren, Füllstoffe, Hydrolyseschutz, Antioxidantien etc.) bzw. die daraus resultierende strukturelle Komplexität und/oder die Nichtkenntnis der Formulierung machen es i. d. R. unmöglich, ablaufende Alterungsmechanismen zu identifizieren.

3) Der als ‚ungealtert' bezeichnete Referenzzustand ist chemisch undefiniert bzw. nicht stabil. So wird z. B. in einigen Arbeiten zu vernetzten PUs nicht verifiziert, dass die untersuchten Proben *vollständig* vernetzt sind [26, 27, 30, 31]. Bei erheblichen Mengen nicht reagierter funktioneller Gruppen kommt es während der Alterung zu einer Weitervernetzung (konkret: Harnstoffbildung aus der Reaktion von überschüssigem Isocyanat und Wasser, s. Kap. 3.1.2, z. B. in [30] der Fall), welche mit den Alterungsprozessen überlagert und somit die Diskriminierung dieser Prozesse verhindert. Eine weitere, übergeordnete Problematik ist die Abhängigkeit der Endeigenschaften von den Herstellungsbedingungen bzw. (bei vernetzten PUs) dem Vernetzungsregime sowie die Stabilität der Eigenschaften nach Abschluss der Herstellung. Die damit einhergehenden Phänomene (Eigenschaftsvariationen und -schwankungen) werden im Kontext von PU-basierten Klebungen und PU-Elastomeren mit einem eigenen Begriff, der ‚*Reifung*' versehen [35-39]. Bei der Untersuchung von Alterung ist es jedoch grundsätzlich erforderlich, dass der ungealterte Zustand definiert und stabil ist. Nur so können Eigenschaftsveränderungen während der Alterung sicher der Alterung zugeordnet werden, denn ansonsten wäre es möglich, dass analoge Eigenschaftsveränderungen auch im ‚ungealterten' Zustand (d. h. ohne hygro- bzw. hydrothermale Belastung) ablaufen.

4) Der als ‚ungealtert' bezeichnete Referenzzustand ist in einigen Fällen nicht trocken (explizit einsehbar bei z. B. [7, 8]). Oft werden keine Angaben zu Herstellungs- und/oder Lagerungsbedingungen gemacht [6-8, 12, 19, 22]. Es ist davon auszugehen, dass die Proben in solchen Fällen an Raumluft hergestellt und/oder gelagert werden. Die durch die Umgebungsfeuchte bedingte, undefinierte Wasserverteilung in den ‚ungealterten' Proben verhindert einen sauberen Rückschluss auf den Einfluss von Wasser während der hygro- bzw. hydrothermalen Alterung. Insbesondere das mechanische Verhalten wird dadurch verfälscht, da die viskoelastischen Eigenschaften i. d. R. sehr sensibel gegenüber Wasser sind (s. Kap. 3.5 und Kap. 8).

5) Die gewählten Alterungstemperaturen sind teilweise zu hoch, d. h. sie befinden sich zu nah an der thermischen Stabilitätsgrenze der chemischen Gruppen (s. Kap. 3.1) und/oder die Struktur des PUs bei der Alterungstemperatur weicht stark von jener bei der Charakterisierungs- bzw. Einsatztemperatur ab [14, 15, 18, 21]. Die grundlegende Problematik ist, dass Alterungsmechanismen bei zu großer Temperaturerhöhung nicht nur beschleunigt, sondern auch in ihrer Hierarchie verändert werden. In solch einem Fall sind die Ergebnisse nicht auf die Anwendungstemperatur übertragbar.

6) Bei der mechanischen Charakterisierung wird oft kein Bezug zum bei der Charakterisierungstemperatur vorliegenden Materialzustand hergestellt, insb. zum Temperaturbereich des dynamischen Glasübergangs [7, 8, 17, 17, 21, 27]. Erstaunlich viele Arbeiten unterlassen sogar die Angabe der Messtemperatur [6, 10, 22, 23, 30, 32, 34]. Eine verlässliche Modellierung der mechanischen Eigenschaften und deren Veränderungen infolge von Alterung erfordert hingegen die Kenntnis des bei der Anwendungstemperatur vorliegenden Materialzustands und des zugehörigen Temperaturregimes (Energie-/Visko-/Entropieelastizität, s. Kap. 5.6.1.2). Liegt z. B. eine ausgeprägte Viskoelastizität vor, muss das Relaxationsverhalten analysiert werden.

7) Die Schnittstelle zwischen Alterungsmechanismen und den Konsequenzen für die makroskopischen Eigenschaften (insb. die mechanischen) ist fast nicht abgedeckt, offensichtlich auch wegen der bereits angeführten Punkte (Punkt 2) bis Punkt 6)). Einige Autoren betrachten ausschließlich die chemische Degradation ohne Untersuchung der resultierenden Eigenschaftsveränderungen [9, 11, 13-15, 26, 40]. Andere Arbeiten bewegen sich ausschließlich auf der phänomenologischen Ebene, beobachten also alterungsbedingte Eigenschaftsveränderungen ohne Suche nach zugrunde liegenden Alterungsmechanismen [23, 24, 32, 33, 41]. Zudem liegen Arbeiten vor, die zwar die Korrelation von Struktur und Eigenschaften anstreben, jedoch nicht alle möglichen Alterungsmechanismen (physikalische *und* chemische) berücksichtigen bzw. bei Untersuchung physikalischer Mechanismen die chemische Stabilität nicht belegen [6-8, 10, 17, 18, 31, 34]. In manchen Fällen wird sogar ein Mechanismus als Ursache zugrunde gelegt, ohne ihn nachzuweisen (z. B. Hydrolyse von Urethangruppen als Ursache für Masseverlust [16] oder für die Abnahme der Bruchspannung [34] während der Alterung).

8) Bei Arbeiten zur Auswirkung von Wasser auf die Struktur bzw. Eigenschaften (Punkt 7) fehlt, bis auf sehr wenige Ausnahmen [20, 25, 28, 29], die *quantitative* Komponente, d. h. die Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (jene im Material sowie, bei Alterung in feuchter Luft, jene der Luft) [6-8, 10, 16-19, 21, 23, 24, 27, 30, 32-34].

Der Kenntnisstand zur Alterung von PU ist also geprägt von einem mangelhaften Verständnis von Alterungsmechanismen und deren Auswirkung auf Struktur und Eigenschaften[7]. Dies erschwert die Optimierung von PU-Formulierungen bzgl. ihrer Alterungsbeständigkeit und die Voraussage von Eigenschaften während der Alterung (inkl. Lebensdauerberechnung von Bauteilen), denn ein rein empirisches Wissen bzw. rein phänomenologische Modelle für bestimmte PUs unter bestimmten Alterungsbedingungen sind nicht auf andere PUs bzw. Alterungsbedingungen übertragbar. Bei korrekter Identifikation und Beschreibung von Alterungsmechanismen können hingegen grundsätzlich *materialwissenschaftlich fundierte* mechanische Modelle zur Alterung von PU erstellt werden, welche auf verschiedene PUs und Alterungsbedingungen (hier: Temperatur, Wassergehalt) anwendbar bzw. (über die Identifikation bzw. Interpolation der Modellparameter) anpassbar sind.

[7] Dieser Befund ist auch in einem empfehlenswerten Review zur Alterung von PU zu finden [42].

2.2 Aufgabenstellung und Lösungsansatz

2.2.1 Aufgabenstellung

Ziel und Aufgabe dieser Arbeit ist es, das Verständnis von Alterungsprozessen in PU zu vertiefen. Zwecks Eingrenzung des experimentellen Aufwands beschränkt sich die Aufgabenstellung auf die Einwirkung von *Temperatur* und *Feuchte*, wobei beide Alterungsfaktoren während der Alterung konstant sein sollen. Motivation für das Kaprizieren auf gerade diese beiden Alterungsfaktoren ist, dass sie in der Praxis (im Gegensatz zu anderen Alterungsfaktoren wie Licht[8]) immer gegeben sind. Ablaufende Alterungsmechanismen sollen identifiziert und deren Wirkung auf Struktur und Eigenschaften möglichst quantitativ (Abhängigkeit vom Wassergehalt) beschrieben werden.

Im Kontext von PU-basierten *Klebungen* und *dünnen Schichten* muss allgemein sowohl das Vollmaterial (*Bulk*) des PUs als auch seine *Interphase* zum Substrat berücksichtigt werden[9]. In dieser Arbeit ist, zur Eingrenzung des Messaufwands, nur der *Bulk* zu untersuchen. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften umfasst dies sowohl Zugproben als auch Klebungen. Die Untersuchung der (praxisrelevanten) Klebungen dient der Verifizierung der für die Zugproben gefundenen Alterungseffekte auf die Viskoelastizität[10].

Angesichts der nur wenigen Studien zur Alterung chemisch vernetzter PUs (Punkt 1 in Kap. 2.1) sollen letztere Forschungsgegenstand dieser Arbeit sein. Zur Identifikation von Alterungsmechanismen ist ein strukturell einfaches, chemisch vernetztes *Basis-PU* ohne Additive zu untersuchen (Punkt 2 in Kap. 2.1), das sog. ‚PU9010'. Die daran bereits durchgeführten Arbeiten [28, 29, 44, 45] sind sinnvoll fortzuführen. Zudem ist die Alterung eines *kommerziellen* 2K-PUs (‚*Körapur*') zu erforschen, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse des Basis-PUs auf kommerzielle PUs zu überprüfen.

Seitens der alterungsbedingten Eigenschaftsveränderungen liegt der Schwerpunkt auf den mechanischen Eigenschaften. Neben für die *Kontinuum*smechanik typischen Versuchen (Zugversuch, Scherversuch) sind auch *ortsaufgelöste mechanische Messungen (Nanomechanik)* mittels einer Sonderform der Rasterkraftmikroskopie durchzuführen, nämlich der PeakForce QNM (s. Kap. 5.7). Diese recht neue Methode soll anhand der beiden PUs hinsichtlich ihrer Eignung für (Alterungs-) Untersuchungen an Polymeren bewertet werden.

[8] Die Einwirkung von Licht spielt z. B. bei Klebungen nur eine untergeordnete Rolle, da die Klebschicht i. d. R. zu einem Großteil durch die Fügeteile verdeckt wird.

[9] Die ‚Interphase' oder ‚Grenzschicht' bezeichnet den Übergangsbereich an der Grenzfläche zweier thermodynamischer Phasen, welcher sich (bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen den Phasen) hinsichtlich Struktur und Eigenschaften vom Bulk unterscheidet. Der Übergang zum Bulk ist dabei fließend. Bei Klebungen entsteht die Interphase zum Substrat ausgehend vom noch flüssigen Klebstoff (bei den vernetzenden PUs: Reaktivgemisch, ansonsten auch Schmelze, Dispersion oder Lösung).

[10] Zur Untersuchung der Alterung speziell von Klebungen (vs. der hier im Fokus stehenden Alterung des Bulks) müssten zahlreiche Aspekte detailliert untersucht werden, nämlich zusätzliche Alterungsmechanismen wie die Substratkorrosion und die Wirkung von Metallionen auf die Alterung von PU (vgl. [43], bei metallischen Substraten) sowie die Alterung der PU-Substrat-Interphase im Kontrast zur Alterung des Bulks.

2.2.2 Lösungsansatz

Die Alterung der Bulkproben findet in *feuchter Luft* bei *60 °C* (hygrothermal) statt. Die milde Alterungstemperatur von 60 °C ist aus den vorigen Arbeiten an PU9010 [28, 29, 44, 45] übernommen und liegt somit (wie erwünscht) im Bereich realer Anwendungstemperaturen (Punkt 5 in Kap. 2.1). Gealtert wird bei *verschiedenen relativen Luftfeuchten* (29/67/95/100 % r. F.), um *mehrere homogene* Wasserkonzentrationen in PU zu realisieren und somit die Skalierung von Alterungseffekten mit der Wasserkonzentration gezielt untersuchen zu können (Punkt 8 in Kap. 2.1). Dies stellt eine wesentliche Erweiterung gegenüber den bisherigen Arbeiten an PU9010 dar, wo Alterungseffekte lediglich mit dem *mittleren* Wassergehalt *inhomogen* befeuchteter Proben korreliert wurden. Die maximale Alterungsdauer beträgt 1 Jahr und ist somit bis zu doppelt so lang wie jene der vorigen Arbeiten an PU9010. Motivation für die deutlich längere Alterung ist, dass in den vorigen Arbeiten, d. h. nach 6 Monaten Alterung (60 °C, 90 % r. F. bzw. Wasserimmersion bei 60 °C), keine Auswirkung von chemischer Degradation auf die Eigenschaften von PU9010 festgestellt werden konnte.

Die *Fertigung von Bulkproben bzw. Klebungen* ausgehend von flüssigen Reaktivansätzen erfolgt bei kontrollierter Temperatur und Luftfeuchte zum Erzielen eines definierten, maximal vernetzten und trockenen Referenzzustands (Punkte 3 + 4 in Kap. 2.1). Für PU9010 wird das Vernetzungsregime aus vorigen Arbeiten übernommen (Vernetzung in getrockneter Luft); für Körapur werden geeignete Schritte eigens eruiert (Vernetzung in getrockneter und anschließend in feuchter Luft, s. Kap. 4.2.2). Die Proben werden bis zu ihrer Charakterisierung bzw. Alterung in getrockneter Luft gelagert, um den trockenen Zustand aufrecht zu erhalten (PU9010) bzw. einzustellen (Körapur).

Als *Substratmaterial für die Klebungen* dient die Aluminiumlegierung AlMg3. Dank deren guter Korrosionsbeständigkeit in neutralen (vs. stark basischen/sauren) Bedingungen ist bei der Alterung der PU-AlMg3-Klebungen (im Gegensatz zu PU9010-*Baustahl*-Klebungen [29]) nicht mit einer virulenten Substratkorrosion zu rechnen.

Die *Probencharakterisierung* umfasst gravimetrische, infrarotspektroskopische, kalorimetrische und mechanische Experimente. Diese Methodenkombination ist darauf ausgelegt, chemische und physikalische Alterungsmechanismen diskriminieren zu können und jeweilige Auswirkungen auf Struktur und makroskopische Eigenschaften der PUs zu identifizieren (Punkt 7 in Kap. 2.1):

- Mithilfe der *gravimetrischen Charakterisierung (Wägung) von Bulkproben* während der Wasseraufnahme bei 60 °C, 29/67/95/100 % r. F. werden die Wasseraufnahmekinetik und Wassergleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit bestimmt. Dies ermöglicht die Korrelation der (infrarotspektroskopisch/kalorisch/mechanisch detektierten) Alterungseffekte mit der Wasserkonzentration (Punkt 8 in Kap. 2.1). Zusätzlich wird die Rücktrocknung von kurzzeitig befeuchteten Proben (bis Erreichen der Sättigung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F., d. h. wenige Tage bis Wochen) sowie von langfristig gealterten Proben (1 Jahr bei 60 °C, 95/100 % r. F.)

gravimetrisch verfolgt. Dadurch können eventuelle permanente Masseverluste detektiert werden, insb. infolge eines chemisch bedingten Netzwerkabbaus.

- Die *Infrarotspektroskopie an Bulkproben* gibt Aufschluss über die *Chemie* von PU in den diversen Alterungszuständen und bildet somit die Grundlage zur Diskriminierung zwischen chemischen und physikalischen Alterungseffekten. Zusätzlich ermöglicht sie, über die Analyse der Carbonylstreckschwingungsbande, Aussagen über die Wasserstoffbrückenverhältnisse im PU-Netzwerk und folglich über alterungsbedingte *strukturelle Veränderungen (Umlagerungen)*.
- Die *kalorimetrischen Versuche an Bulkproben*, genauer gesagt *DSC-Messungen mit konstanter Heiz- bzw. Kühlrate*, geben Auskunft über Anzahl und kooperative Beweglichkeit amorpher Phasen (Anzahl sowie Lage und Form der Glasübergänge) sowie über eine eventuell vorliegende Mehrphasigkeit (sonstige endo- oder exotherme Ereignisse).
- *Uniaxiale Zugversuche an Bulkproben* dienen dazu, die Auswirkung der hygrothermalen Alterung auf die Elastizität zu eruieren. Hierfür werden, mithilfe des kalorischen Glasübergangs, drei Temperaturen im viskoelastischen (Körapur) bzw. im visko- und entropieelastischen (PU9010) Temperaturbereich bestimmt (Punkt 6 in Kap. 2.1). Die Ratenabhängigkeit wird über den Einsatz von *zwei* Dehnraten abgebildet und das Relaxationsverhalten (bei PU9010) über *Spannungsrelaxationsversuche* und eine rheologische Modellierung untersucht. Die Zugversuche erfolgen i. d. R. bis zum Bruch, sodass auch das Bruchverhalten anhand von Bruchspannung und -dehnung diskutiert werden kann.
- *Druckscherversuche an PU-AlMg3-Klebungen* im schädigungsfreien Deformationsbereich dienen der Überprüfung der für die Bulkproben gefundenen Alterungseffekte auf die Viskoelastizität.
- *Bulkproben* der beiden PUs werden nanomechanisch mittels *PeakForce QNM* charakterisiert. Neben dem lokalen (Hochfrequenz-)Modul und der Topographie liefert die PeakForce QNM weitere probenspezifische Messsignale, sodass grundsätzlich umfangreiche Aussagen über Struktur und Eigenschaften auf der Nanoskala möglich sind. Ein Großteil der Experimente entfällt auf den trockenen Referenzzustand der PUs, um diese neue Messmethode kennenzulernen und die Methodik für die Alterungsuntersuchungen zu optimieren.

Zunächst wird der *trockene Referenzzustand* anhand der *Bulkproben* hinsichtlich seiner Lagerungsstabilität unter trockenen Bedingungen (Punkt 3 in Kap. 2.1) sowie hinsichtlich der Reproduzierbarkeit verschiedener Reaktivansätze untersucht. Eine gute Reproduzierbarkeit der Ansatzherstellung ist insb. für die Vergleichbarkeit der Zugversuchsdaten notwendig, da eine große Anzahl an Zugproben für die Alterungsuntersuchungen benötigt wird (Zug bis zum Bruch, d. h. keine mehrfache Prüfung derselben Probe zu unterschiedlichen Alterungsstadien) und diese nur mithilfe von mehreren Reaktivansätzen generiert werden kann.

In einem zweiten Schritt werden die *Kurzzeiteffekte* der hygrothermalen Alterung bei 60 °C von *Bulkproben* beleuchtet, d. h. spontane Veränderungen infolge der Gegenwart von Wasser. Deren Abhängigkeit von der Wasserkonzentration wird v. a. anhand von Proben mit unterschiedlichen homogenen Wassergehalten untersucht (Sättigung bei bis zu vier relativen Luftfeuchten bei 60 °C: 29/67/95/100 % r. F.), im Fall der Infrarotspektroskopie an PU9010 auch über lokale Messungen (sog. µ-ATR-Methode) entlang von Wasserkonzentrationsprofilen vor der Sättigung. Die Kurzzeitalterung dauert, gemäß dem Zeitbedarf für die Sättigung der Bulkproben mit Wasser, i. d. R. wenige Tage und maximal 2,5 Monate. Im Fall von PU9010 ist aus vorigen Arbeiten sicher, dass in diesem Alterungszeitraum die chemische Degradation noch nicht virulent ist. Neben feuchten Materialzuständen werden bei der Kurzzeitalterung auch rückgetrocknete Zustände betrachtet, um die Umkehrbarkeit wasserinduzierter physikalischer Effekte zu beurteilen.

Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung von *Bulkproben*, d. h. langfristige Veränderungen im Alterungszeitraum von einigen Tagen bis 1 Jahr, werden zwecks Begrenzung des Messaufwands nur für 60 °C, 100 % r. F. bzw. infrarotspektroskopisch auch bei 60 °C, 29 % r. F. verfolgt. Wie auch bei der Kurzzeitalterung werden bei der Langzeitalterung sowohl feuchte als auch rückgetrocknete Materialzustände untersucht. Die Betrachtung rückgetrockneter Proben ist insb. hinsichtlich eventueller Auswirkungen von chemischer Degradation hilfreich, da eine Überlagerung mit physikalischen Effekten infolge der Anwesenheit von Wasser dann eliminiert ist. Auch für die infrarotspektroskopische Untersuchung von chemischer Alterung ist dies essentiell, da Wasser Absorptionsbanden im Infrarotspektrum verursacht, welche die Banden des PU-Netzwerks maskieren.

Die *Charakterisierung der Klebungen* (mittels Druckscherversuch, s. o.) erfolgt ebenfalls für verschiedene Feuchtezustände und Alterungszeiten. Geometriebedingt dauert die Sättigung mit Wasser viel länger als bei den Bulkproben (Monate vs. Tage bis Wochen). Zur Untersuchung der Abhängigkeit wasserinduzierter Effekte von der Wasserkonzentration wird deswegen im *gesamten* Zeitraum von 1 Jahr (bzw. bis zum Versagen der Klebungen) bei *mehreren* Luftfeuchten gealtert, d. h. bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. (pro Luftfeuchte je ein Satz an Klebproben).

Um Alterungseffekte optimal in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration aufzulösen, erfolgen Transport und kontinuumsmechanische Charakterisierung der Proben unter den gleichen Feuchtebedingungen wie bei der vorausgegangenen Lagerung bzw. Alterung. Konkret bedeutet dies, dass gealterte, *feuchte* Proben unter *feuchten* Bedingungen zum entsprechenden Messgerät transportiert werden (s. Kap. 5.2) und dass die Luftfeuchtigkeit in der jeweiligen Messkammer der Zug-, Spannungsrelaxations- bzw. Druckscherversuche an den Wassergehalt der Proben angepasst wird (s. Kap. 5.6.4.1, 5.6.6 und 5.6.8.2). Unerwünschte Eigenschaftsveränderungen infolge der Wasseraufnahme trockener Proben bzw. der Rücktrocknung feuchter Proben werden somit reduziert.

3 Hygro- und hydrothermale Alterung von Polyurethan: Stand des Wissens

Dieses Kapitel skizziert die in der Literatur zu findenden Erkenntnisse zur Alterung von Polyurethan infolge der Einwirkung von Temperatur und Feuchte, d. h. infolge von hygro- bzw. hydrothermaler Belastung (Abschnitte 3.3 bis 3.5)[11]. Abschnitte 3.1 und 3.2 vermitteln die dabei zum Verständnis notwendigen Grundlagen zur Chemie und Morphologie der Polyurethane[12].

Hinsichtlich der zugrunde liegenden Alterungsmechanismen wird zwischen chemischen und physikalischen unterschieden (Abschnitte 3.3 und 3.4)[13]. Bei der chemischen Alterung werden nicht nur Reaktionen infolge der Anwesenheit von Wasser (Hydrolyse), sondern auch (thermo-)oxidative Vorgänge betrachtet, da letztere wegen des in feuchter Luft bzw. Wasser vorhandenen Sauerstoffs ebenfalls relevant sein können. Neben der Urethangruppe stehen auch die in den beiden untersuchten Klebstoffen enthaltenen MDI-Segmente (je aus der Isocyanatkomponente) und die Ether- (im Basisklebstoff PU9010) bzw. Estersegmente (im Industrieklebstoff Körapur) im Fokus.

Nach Beleuchtung der in der Literatur berichteten Alterungsmechanismen werden schließlich Arbeiten zu den Auswirkungen der hygro-/hydrothermalen Alterung auf die makroskopischen Eigenschaften von PU betrachtet (Abschnitt 3.5).

3.1 Chemie der Polyurethane: Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppe

Die Polyurethanchemie wird maßgeblich durch die Reaktivität der Isocyanatgruppe (R-N=C=O, kurz NCO) gegenüber H-aktiven Verbindungen (Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen) und gegenüber anderen Isocyanatgruppen bestimmt. Nachfolgende Abschnitte decken Entstehung und thermische Stabilität der für PU jeweils relevanten Reaktionsprodukte ab.

[11] Dabei wird, im Einklang mit realen Einsatzbedingungen, auf Alterungstemperaturen Bezug genommen, bei denen ein rein thermische Degradation nicht virulent ist (vgl. thermische Stabilitätsgrenzen in Abschnitt 3.1).

[12] Bei den beiden Abschnitten handelt sich um einen Überblick zur Chemie und Morphologie der Polyurethane; detailliertere Ausführungen sind z. B. in [37, 46-48] zu finden.

[13] Bezüglich der Auswirkung auf die makroskopischen Eigenschaften werden chemische Alterungsvorgänge oft als ‚irreversibel' und physikalische als ‚reversibel' klassifiziert. Die zugrunde liegende Behauptung ist, Eigenschaftsveränderungen infolge von chemischer Alterung seien stets permanent und jene infolge von physikalischer Alterung stets umkehrbar (bei geeigneter Materialbehandlung). Dies ist falsch, wie anhand folgender Beispiele deutlich wird: Chemische Alterungsreaktionen sind je nach Gleichgewichtscharakter bei geeigneter Prozessführung umkehrbar (z. B. Hydrolyse) und somit auch die makroskopischen Eigenschaften des Ausgangszustands möglicherweise wiederherstellbar. Physikalische Alterungsvorgänge können hingegen permanente Eigenschaftsveränderungen hervorrufen, wenn das Material vor der Alterung in einem ausgeprägten Nichtgleichgewicht war und während der Alterung relaxiert. Auch die Desorption von im Ausgangszustand vorhandenen niedermolekularen Stoffen ist ein klarer Fall von ‚irreversibler' physikalischer Alterung.

3.1.1 Urethangruppe

Entstehung

Die für PU namensgebende Urethangruppe (seltener auch als Carbamatgruppe bezeichnet) entsteht durch Addition einer Isocyanat- und einer Hydroxylgruppe (Abb. 3.1).

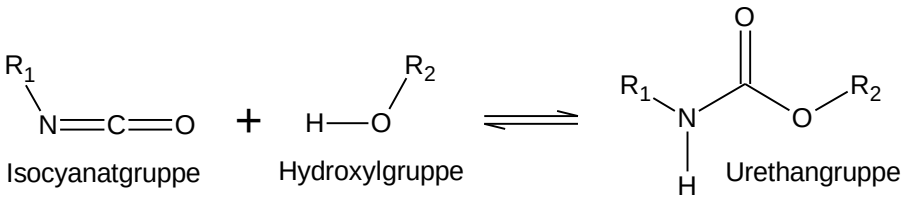


Abb. 3.1: Addition einer Isocyanat- und einer Hydroxylgruppe zur Urethangruppe

Thermische Stabilität

Die Urethangruppe spaltet bei erhöhter Temperatur in eine Isocyanat- und eine Hydroxylgruppe zurück (Validierung siehe z. B. [49, 50]), wobei es nach bzw. neben der Rückspaltung zu weiteren Reaktionen kommen kann (s. [40, 51] und die darin zitierten Quellen)[14]. Die thermische Stabilität der Urethangruppe hängt von ihren Molekülresten (R_1 und R_2 in Abb. 3.1) ab: Bei aromatischen Resten ist sie bis ca. 120 °C gegeben und bei aliphatischen Resten bis 180 – 200 °C (wenn ein Rest aliphatisch) bzw. bis 250 °C (wenn beide Reste aliphatisch) [40, 48, 52, 53]. Da die rein thermische Degradation der Urethangruppe in dieser Arbeit vermieden werden soll, werden die Messtemperaturen bei der Charakterisierung (und selbstverständlich auch bei der Alterung) ausreichend klein gehalten. Konkret werden maximal 125 °C erreicht (DSC, s. Kap. 5.5.3), was für die untersuchten PUs (s. Kap. 4: jeweils ein aliphatischer Rest) deutlich unterhalb des kritischen Temperaturbereichs (180 – 200 °C wenn ein Rest aliphatisch, s. o.) liegt.

3.1.2 Reaktionsprodukte von Isocyanaten und anderen H-aktiven Verbindungen

Entstehung

Neben Alkoholen ist Wasser ein in der Praxis relevanter Reaktionspartner von Isocyanat. Bei der Reaktion mit Wasser entsteht ein instabiles Zwischenprodukt (Carbaminsäure), welches weiterreagiert zu einem *primären Amin* und *CO_2* (Abb. 3.2). Die CO_2-Bildung wird genutzt zur Aufschäumung von PU-Schaumstoffen; bei der Herstellung blasenfreier Formteile oder PU-basierter Klebungen ist sie jedoch unerwünscht und (durch Minimierung der Exposition von Isocyanat gegenüber Wasser) zu vermeiden.

[14] Die Rückspaltung der Urethangruppe bei erhöhter Temperatur ist problematisch hinsichtlich Arbeitssicherheit (Emission toxischer Isocyanate), wird in der Praxis aber auch aktiv genutzt zur Verkappung von Isocyanaten (Reaktion mit einem leicht rückspaltenden Nukleophil wie Phenol, Rückspaltung und somit Verfügbarmachen von Isocyanat bei Temperaturerhöhung) [2, 52]).

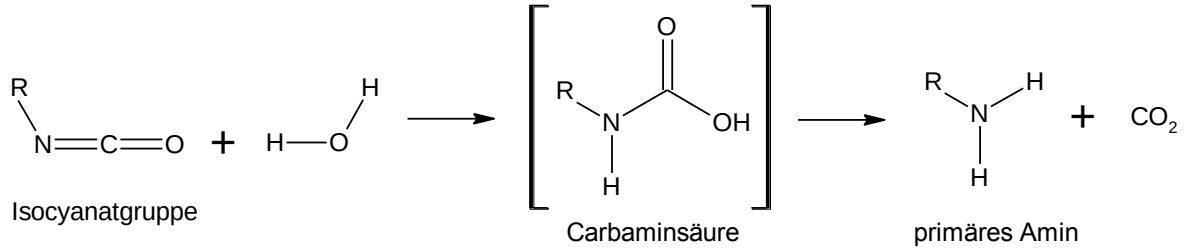


Abb. 3.2: Reaktion von Isocyanat mit Wasser zu einem primären Amin und CO_2

In Anwesenheit einer weiteren Isocyanatgruppe kommt es zur nukleophilen Addition des primären Amins und Isocyanat zu einer *Harnstoff*gruppe (Abb. 3.3). Infolge ihrer höheren Nukleophilie reagiert die Amingruppe (bei vergleichbaren Molekülresten und Bedingungen) schneller mit Isocyanat als die Hydroxylgruppe [47]. Von diesem Sachverhalt wird in der Praxis zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der PU-Synthese Gebrauch gemacht (Einbau von Harnstoffsegmenten in PU) [52].

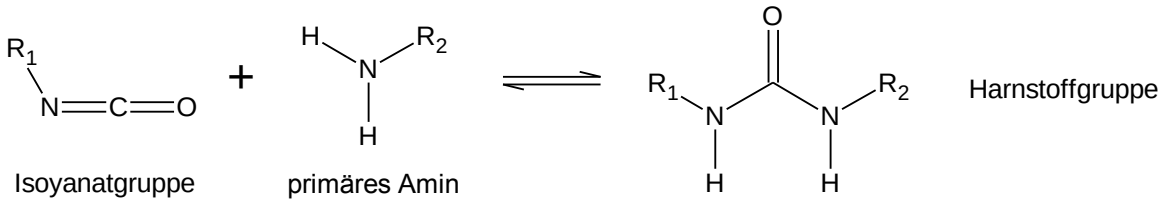


Abb. 3.3: Addition von Isocyanat mit einem primären Amin zur Harnstoffgruppe

Bei der ‚reinen' PU-Synthese sind die Nebenreaktionen zu Amin (+ CO_2) und Harnstoff unerwünscht, da sie das ursprüngliche Mengenverhältnis von Isocyanat- und Hydroxylgruppen korrumpieren (z. B. Überschuss an Hydroxylgruppen, wenn Reaktivansatz ursprünglich stöchiometrisch). Für PU-Netzwerke bedeutet dies, dass die maximal erreichbare Vernetzungsdichte abnimmt. Da die Nebenreaktion von Isocyanat mit Wasser in der Praxis nicht völlig unterbunden werden kann (Wasser immer anwesend in der Atmosphäre und auf Substraten), sind 2K-PU-Reaktivklebstoffe i. d. R. mit einem Isocyanatüberschuss versehen [52, 54, 55].

Auch Urethan- und Harnstoffgruppen können an die Isocyanatgruppe addieren, weil sie wie ihre nukleophilen Edukte (OH- bzw. NH_2-Gruppe) acide Wasserstoffe besitzen. Im Fall von Urethan entsteht eine *Allophanat*gruppe; im Fall von Harnstoff entsteht die *Biuret*gruppe (Abb. 3.4). Die Bildung von Allophanat und die Bildung Biuret sind unkatalysiert erst deutlich oberhalb von Raumtemperatur relevant (ab ca. 110 °C – 120 °C [46, 53, 56-61][15]). Bei entsprechend hohen Synthesetemperaturen und Isocyanatüberschuss sind sie also als Konkurrenzreaktionen zur Urethan- bzw. Harnstoffbildung zu sehen. Dabei stellen die gebildeten Allophanat- bzw. Biuretgruppen Quervernetzungen

[15] In [38] wurde die Allophanatbildung bereits bei 60 °C nachgewiesen (im Zuge der Nachvernetzung eines PUs mit überschüssigen Isocyanatgruppen), wenn auch in schwachem Ausmaß über einen langen Zeitraum (2 Wochen). Bei den Temperaturangaben in der Literatur stellt sich also stets die Frage, ab welcher Konzentration und Rate die Entstehung als signifikant eingestuft wird.

(bei der Herstellung thermoplastischer PUs) bzw. zusätzliche Netzwerkknoten (bei der Herstellung von PU-Netzwerken aus mind. trifunktionellen Isocyanaten und/oder Polyolen) dar.

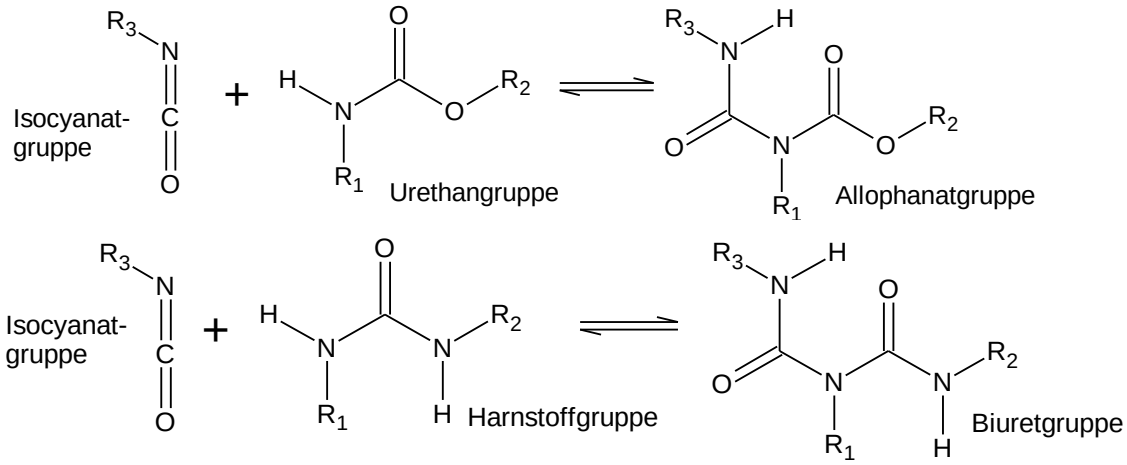


Abb. 3.4: Addition von Isocyanat mit Urethan zu Allophanat (oben) bzw. mit Harnstoff zu Biuret (unten)

Thermische Stabilität

Harnstoff-, Allophanat-, und Biuretgruppen zerfallen bei ähnlichen Temperaturen wie die Urethangruppe. Im Vergleich zu letzterer ist die Harnstoffgruppe tendenziell thermostabiler (bis mind. 180 °C – 250 °C), wohingegen die Allophanat- und Biuretgruppe tendenziell weniger thermostabil (bis mind. 120 °C – 180 °C) sind (s. [40, 53] und darin zitierte Quellen).

3.1.3 Produkte aus der Dimerisierung, Trimerisierung bzw. Kondensation von Isocyanatgruppen

Entstehung

Isocyanatgruppen können untereinander zu *Uretdion*-, *Isocyanurat*- bzw. *Carbodiimid*gruppen reagieren. Diese Spezies können in PU infolge von Nebenreaktionen vorhanden sein, werden in der Praxis aber auch bewusst zur Modifizierung von Polyisocyanaten bzw. PUs verwendet [46, 56].

Uretdion entsteht bei der Cyclisierung zweier Isocyanatgruppen (Abb. 3.5 oben). Dies ist unkatalysiert schon bei Raumtemperatur möglich, sodass Isocyanate bereits im Anlieferungszustand eine merkliche Menge an Uretdion beinhalten können [1, 38, 56, 62]. *Isocyanurat* entsteht durch Cyclisierung dreier Isocyanatgruppen (Abb. 3.5 unten), was in der Praxis stets mit Katalysator erfolgt[16].

[16] Für die Trimerisierung sind u. a. Alkalimetallcarboxylate wie Kaliumacetat als Katalysator geeignet [63-65]; für die Dimerisierung wirken z. B. Trialkylphosphine katalytisch [53, 66, 67]. Die Temperatur für die unkatalysierte Trimerisierung wird in [53, 64] mit 250 °C beziffert; sie kann allerdings bereits bei deutlich kleineren Temperaturen messbar ablaufen (s. [68]: nach einigen Tagen bei 40 °C).

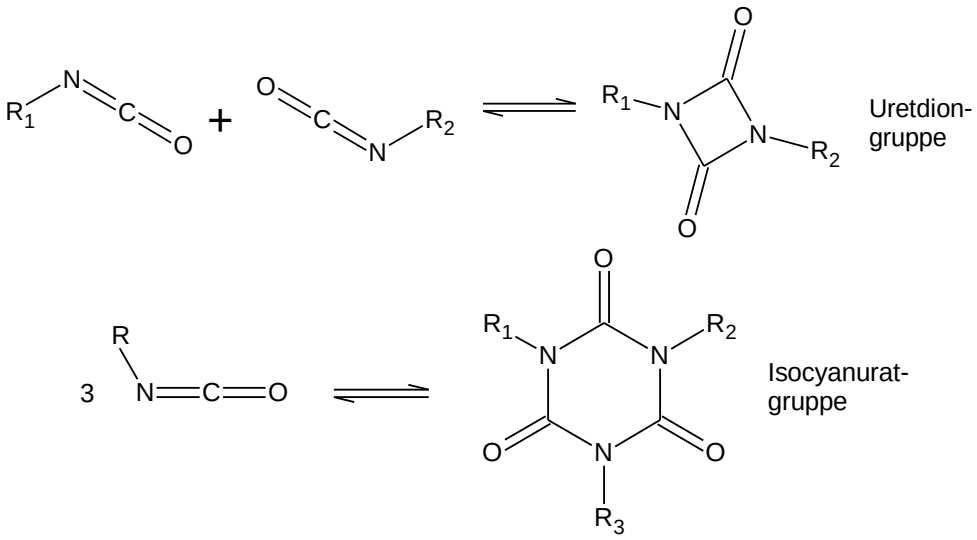


Abb. 3.5: Cyclodimerisierung bzw. -trimerisierung der Isocyanatgruppe zur Uretdion- bzw. Isocyanuratgruppe

Isocyanatgruppen können miteinander kondensieren unter Bildung einer *Carbodimiid*gruppe und CO_2 (Abb. 3.6). Technisch werden sie mithilfe von Katalysatoren (z. B. Phosphinoxide [69, 70]) hergestellt, teilweise schon bei Raumtemperatur [2, 56, 71]. Ohne Katalysator sind, gemäß Arbeiten an niedermolekularen Isocyanaten [71, 72], mindestens ~150 °C für einen signifikanten Reaktionsumsatz erforderlich, d. h. Temperaturen, in denen die Konkurrenzreaktion zu Isocyanurat relevant wird. Bei der Nachvernetzung von PU mit überschüssigen Isocyanatgruppen konnte die Carbodiimidbildung hingegen bereits bei 60 °C nachgewiesen werden [38, 62] (Kommentar zur Bewertung der in der Literatur angeführten Entstehungstemperaturen s. Fußnote 15).

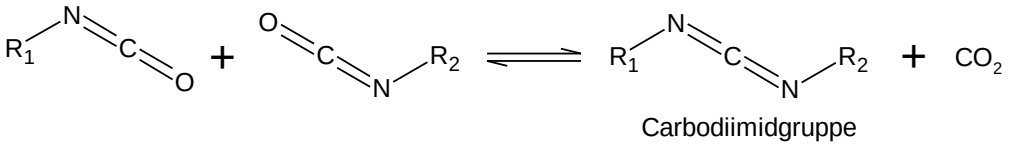


Abb. 3.6: Kondensation zweier Isocyanatgruppen zu Carbodiimid und CO_2

Die Carbodiimidgruppe steht zusammen mit der Isocyanatgruppe im chemischen Gleichgewicht mit der *Uretonimin*gruppe (Abb. 3.7). Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der Seite von Uretonimin, welches die dominierende Spezies bei Raumtemperatur ist [1, 73]. Dies ist für Isocyanatkomponenten relevant, welche zwecks Verflüssigung und/oder Hydrolyseschutz des daraus

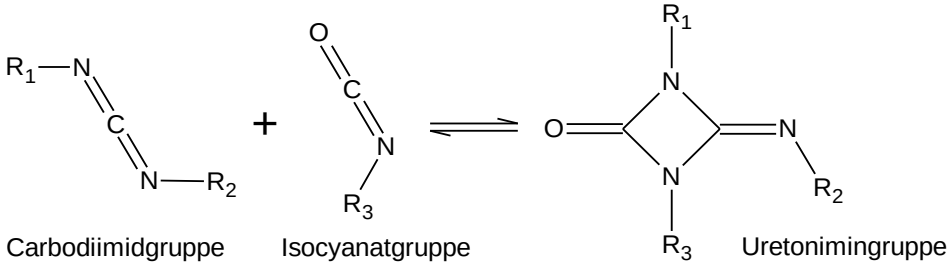


Abb. 3.7: Reaktionsgleichgewicht zwischen Carbodiimid und Isocyanat mit Uretonimin

hergestellten PUs (insb. für Polyester-PUs) mit Carbodiimid modifiziert sind [72-74]. Die Schutzwirkung von Carbodiimidgruppen gegenüber der Hydrolyse beruht dabei auf ihrer Reaktion mit Wasser bzw. mit Carboxylgruppen (Hydrolyseprodukt) zu Harnstoffgruppen [56, 71, 72, 75, 76].

Thermische Stabilität

Der Uretdion- und Uretoniminringe spalten bei recht geringen Temperaturen in zwei Isocyanatgruppen bzw. in Isocyanat und Carbodiimid zurück (Uretdion: ab ca. 120 °C – 170 °C [40, 53] und darin zitierte Quellen[17], Uretonimin: ca. 90 °C [1, 73]), weswegen sie in der Technik als verkappte Isocyanatquellen (dann Reaktionsmöglichkeit von Isocyanat und Carbodiimid mit z. B. Hydroxylgruppen aus einer Polyolkomponente oder mit Wasser aus der Luft) genutzt werden [2, 77]. Im Vergleich dazu sind die Isocyanurat- und die Carbodiimidgruppe mit Zersetzungstemperaturen von > 270 °C deutlich hitzebeständiger [40, 53, 78].

3.2 Morphologie der Polyurethane

Dank der Vielfalt der miteinander kombinierbaren Ausgangsstoffe sind PUs hinsichtlich ihrer Primärstruktur (chemische Zusammensetzung, Länge der Polymerketten bzw. Kettensegmente, Verzweigungs- und Vernetzungsgrad) und somit auch hinsichtlich ihrer Morphologie (und Eigenschaften) vielseitig einstellbar. Zu den Ausgangsstoffen gehören in allen Fällen (mind.) eine Alkohol- und eine Isocyanatkomponente, welche jeweils bi- oder höherfunktionell sind. Als *Alkoholkomponenten* kommen sehr häufig Polyether oder Polyester[18] mit endständigen Hydroxylgruppen zum Einsatz; die resultierenden PUs werden dementsprechend *Polyether-* bzw. *Polyester-PUs* genannt[19]. Als *Isocyanatkomponenten* werden sowohl aromatische als auch aliphatische Isocyanate[20] verwendet, wobei die aromatischen meistens auf Diphenylmethandiisocyanat (MDI, bei den in dieser Arbeit untersuchten PUs der Fall) oder Toluylendiisocyanat (TDI) basieren.

Thermoplastische PUs (TPUs) ergeben sich aus jeweils *bi*funktionellen Alkohol- und Isocyanatkomponenten. In der Anwendung spielen insb. die *segmentierten* TPUs eine Rolle (Einsatz z. B. als Formgedächtniswerkstoffe, Textilfasern und Medizinimplantate), welche eine Art von Block-Copolymeren sind. Ihre Primärstruktur ist charakterisiert durch lineare Ketten mit alternierenden

[17] In Anwesenheit von Wasser ist Uretdion hingegen instabil und spaltet zurück in zwei Isocyanatgruppen. Im Fall eines Polyether-PUs [39] reagieren diese dann mit Wasser (bei Raumtemperatur, Bildung von Harnstoff und/oder primären Aminen) bzw. kondensieren zu Carbodiimid (bei erhöhter Temperatur, 60 °C).

[18] Die Vorsilbe ‚Poly' impliziert, dass die es sich um langkettige (Makro-)Moleküle handelt. Bei eher kurzkettigen Alkoholkomponenten sollte man genau genommen von *Oligo*ether- bzw. Oligoestersegmenten reden. Diese Differenzierung hinsichtlich des Polymerisationsgrads wird jedoch in der Praxis quasi nie getroffen und stattdessen stets die Vorsilbe ‚Poly' verwendet.

[19] Polyethersegmente sind stets amorph; Polyestersegmente sind amorph oder teilkristallin [46, 55].

[20] Aromatische Isocyanate zeichnen sich durch eine im Vergleich zu aliphatischen Isocyanaten höhere Reaktivität aus; aliphatische Isocyanate werden wegen ihrer Lichtechtheit v. a. für PU-basierte Lacke und Beschichtungen verwendet [37, 52, 54, 56].

Abschnitten, den sog. *Hart*- bzw. *Weichsegmenten*. Bei den Weichsegmenten handelt es sich um flexible, langkettige Diole (i. d. R. Polyester- oder Polyetherdiole), welche mit den Hartsegmenten je über eine Urethangruppe kovalent verknüpft sind. Hartsegmente bestehen hingegen aus ‚starren' Oligourethansequenzen, welche über die Polyaddition von Diisocyanaten (z. B. 4,4'-MDI) mit niedermolekularen Diolen (‚*Kettenverlängerer*', z. B. 1,4-Butandiol[21]) erzeugt werden. Weich- und Hartsegmente können, infolge ihrer thermodynamischen Unverträglichkeit, (zumindest partiell) in sog. *Hart- bzw. Weichdomänen* entmischen[22]. Die typischerweise angestrebte Morphologie ist durch eine Matrix aus Weichsegmenten gekennzeichnet, in welcher die Hartdomänen (sphärisch oder zylindrisch, Durchmesser i. d. R. im Bereich von 10^0 – 10^1 nm [37]) dispergiert sind [2, 37, 48]. Die Hartdomänen fungieren dann als *physikalische* Vernetzungsstellen in der flexiblen Weichsegmentmatrix[23], wodurch sich insgesamt ein elastomeres Werkstoffverhalten ergibt. Dementsprechend werden segmentierte TPUs auch als *thermoplastische* Elastomere bezeichnet. Die Festigkeit der Hartdomänen resultiert insb. aus den dort vorherrschenden Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Urethangruppen (s. u.), wobei die Hartdomänen amorph-verglast oder (bei ausreichender Hartsegmentlänge) kristallin sein können [2, 37, 48]. Im Gegensatz zu *chemisch* vernetzten PUs können die Vernetzungsstellen der segmentierten TPUs, also die Hartdomänen, durch Erhitzen ‚aufgelöst' werden (oberhalb der Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur der Hartdomänen), was u. a. für Formgedächtnisanwendungen ausgenutzt wird[24].

Chemisch vernetzte PUs entstehen bei Verwendung von mind. einer tri- oder höherfunktionellen (Alkohol- oder Isocyanat-)Komponente. Ihre wohl wichtigsten Anwendungsformen sind reaktive Kleb- und Dichtstoffe. Neben den in dieser Arbeit untersuchten *zwei*komponentigen Formulierungen (*2K-PUs*, Abbinden über die Polyaddition der Isocyanat- mit der Alkoholkomponente) betrifft dies auch *ein*komponentige, durch Feuchte vernetzende Formulierungen (*1K-PUs*). Letztere basieren auf verzweigten, isocyanatterminierten Prepolymeren (Herstellung über Reaktion von Alkoholen mit Isocyanat unter Isocyanatüberschuss), welche mit Wasser aus der Luft und/oder vom Substrat reagieren und somit miteinander zu einem PU-Netzwerk verbunden werden (über die Bildung von Harnstoffgruppen, s. Kap. 3.1.2). Chemisch vernetzte PUs weisen, im Gegensatz zu thermoplastischen PU-Elastomeren, nicht unbedingt eine Domänenstruktur auf. Hauptgrund hierfür ist, dass die Segmentierung bzw. die phasenseparierte Morphologie je nach Anwendungsfall (zum Beispiel bei

[21] Statt Diolen kommen auch Diamine als Kettenverlängerer zum Einsatz, wobei letztere mit Isocyanat nicht zu Urethan-, sondern zu Harnstoffgruppen reagieren. Die Existenz von Harnstoffgruppen in als ‚PU' bezeichneten Polymeren zeigt, zusammen mit dem i. d. R. erheblichen Stoffmengenanteil der Alkoholkomponente (Polyether-/Polyester-/Polyalkylsegmente), dass die Urethangruppe zwar die namensgebende, aber keineswegs die häufigste (oder gar einzige) funktionelle Gruppe in PUs ist.

[22] Thermodynamisch (und ggf. auch sterisch) bedingt sind Hart- bzw. Weichdomänen keine Reinphasen aus Hart- bzw. Weichsegmenten, sondern sie enthalten einen gewissen Anteil der jeweils anderen Segmentsorte.

[23] Die Flexibilität impliziert, dass sich die verwendeten Makrodiole bei der Anwendungstemperatur weit oberhalb ihres Glasübergangs (wenn amorph) bzw. ihrer Schmelztemperatur (wenn teilkristallin) befinden.

[24] Segmentierte TPUs sind in der Anwendung als Elastomere so stark etabliert, dass der Begriff ‚PU-Elastomer' teils mit ihnen *gleichgesetzt* wird, d. h. *chemisch vernetzte* PUs werden außer Acht gelassen [37, 79].

Klebstoffformulierungen) nicht angestrebt wird. Zudem zeigt sich anhand von segmentierten, chemisch vernetzten PUs [80, 81][25], dass die chemischen Vernetzungsknoten die Phasenseparation in Hart- und Weichdomänen sowie die Kristallisation von Hartdomänen stören.

Unter den intra- und intermolekularen[26] physikalischen Wechselwirkungen spielen für die Morphologie und die Eigenschaften von PU die Wasserstoffbrückenbindungen (‚H-Brücken') eine große Rolle. Dies wird durch die große Anzahl von Arbeiten zu Wasserstoffbrückenverhältnissen in PU (v. a. IR-spektroskopische Untersuchungen sowie über quantenmechanische Berechnungen) [21, 22, 25, 28, 38, 39, 62, 82-98]. Proton-Donator ist dabei stets das sekundäre Amin der Urethangruppe; als Proton-Akzeptoren kommen grundsätzlich die Carbonyle, Amine und Alkoxy-Teile benachbarter Urethangruppen, die Carbonyle von Estergruppen (bei Polyester-PUs) sowie die Ethergruppen (bei Polyether-PUs) infrage [96]. Die entsprechenden H-Brücken sind in Abb. 3.8 veranschaulicht (ohne Berücksichtigung realer Bindungskonformationen). Lediglich die Wasserstoffbrücken zwischen zwei Amingruppen sind in der Graphik ausgelassen, da sie in der Literatur quasi nicht behandelt werden (in [93, 97] lediglich als Möglichkeit erwähnt), wohl wegen ihrer untergeordneten Rolle in PU.

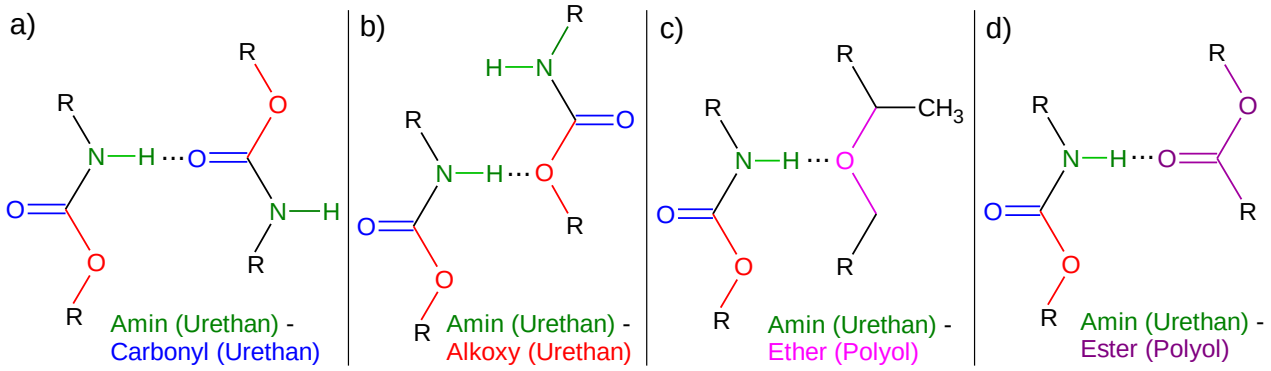


Abb. 3.8: Schemata der in Polyether- bzw. Polyester-PU möglichen Wasserstoffbrücken

Die in der Literatur (mittels IR-Spektroskopie) am häufigsten betrachtete H-Brücke ist jene zwischen einem Amin und einem Carbonyl benachbarter Urethangruppen (Abb. 3.8 a)). Die H-Brücken b) bis d) in Abb. 3.8 sind jedoch hinsichtlich ihrer Bindungsstärke ebenfalls signifikant, sodass die jeweiligen funktionellen Gruppen (Alkoxyteile benachbarter Urethangruppen, Ether- bzw. Estergruppen) mit den Urethan-Carbonylen um die Amine als Bindungspartner konkurrieren [90-93, 96, 97]. Bei segmentierten PUs begünstigen dabei die H-Brücken zwischen Urethangruppen (Hartsegmente) und Ether- bzw. Estergruppen (Weichsegmente) die Vermischung von Hart- und Weichsegmenten.

[25] Die in diesen Quellen untersuchten PUs sind hinsichtlich ihrer Rezeptur sehr ähnlich zu segmentierten TPUs; der einzige Unterschied ist das partielle bzw. vollständige Ersetzen des bifunktionellen Kettenverlängerers (Butandiol) durch einen trifunktionellen, ebenfalls kurzkettigen (Trimethylolpropan). Motivation einer solchen Modifikation ist die Erhöhung der thermischen Stabilität im Vergleich zu den segmentierten TPUs [81].

[26] Bei chemisch vernetzten Polymeren handelt es sich genau genommen um inter*chenare* Wechselwirkungen (Wechselwirkungen zwischen Ketten bzw. Kettenabschnitten) und nicht um inter*molekulare*, da das Netzwerk (in Abwesenheit von nicht eingebundenen Oligomeren) aus einem einzigen Molekül besteht.

Obige Schilderung zu den H-Brücken in PU verdeutlicht, dass über die relativen Anteile von wasserstoffbrückengebundenen (‚H-gebundenen') und freien (nicht H-gebundenen) Spezies wertvolle Informationen über die Morphologie von PU gewonnen werden können. Wie bereits erwähnt, ist die IR-Spektroskopie eine beliebte Methode zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenverhältnisse in PU. Dabei wird besonders häufig die Carbonylbande (Streckschwingung) analysiert, welche (i. d. R. diskriminierbare) Beiträge von freien und H-gebundenen Carbonylen enthält[27]. Dabei für die Carbonyle nur die Amine benachbarter Urethangruppen als Bindungspartner infrage kommen, spiegelt der relative Anteil H-gebundener Carbonyle das Ausmaß von Interurethan-Wechselwirkungen wider. In einigen Arbeiten können *zwei distinkte* Peaks von H-gebundenen Carbonylen identifiziert und, gemäß ihrer Absorptionsfrequenz, in *schwach bzw. stark H-gebundene Spezies* unterteilt werden. Eine Zuordnung zu spezifischen Strukturen ist nicht allgemein möglich. In PUs mit Hart- und Weichdomänen werden die schwach H-gebundenen Carbonyle ‚ungeordneten' (engl. ‚disordered') Strukturen zugeordnet; während die Strukturen mit stark H-gebundenen Carbonylen als ‚geordnet' (engl. ‚ordered') bezeichnet werden [83, 84, 89, 98-100]. Bei den in [83, 100] untersuchten PUs können die stark H-gebundenen Carbonyle eindeutig *kristallinen* Hartdomänen zugeordnet werden; jedoch existieren auch *amorphe* PUs, bei denen ein Peak von stark H-gebundenen Carbonylen angedeutet ist [87, 99]. Zudem wird in [99] von einem teilkristallinen PU mit schwach sowie stark H-gebundenen Carbonylen berichtet, welche *beide* in einer kristallinen Phase vorliegen (unterschiedliche Bindungskonformationen entweder in derselben kristallinen Phase oder in zwei verschiedenen Phasen). Insgesamt ist also nur sicher, dass die stark H-gebundenen Carbonylspezies in einer besonders günstigen Bindungskonformation vorliegen. Eine plausible Möglichkeit hierfür ist die Strukturvorstellung in [98] (ebenfalls skizziert in [80]), gemäß welcher benachbarte Urethangruppen über je zwei H-Brücken eine ‚Kette' bilden, die senkrecht auf den Polymerketten steht (Abb. 3.9). Gestützt wird dieses Modell durch Simulationen für ein Urethanoligomer [94], welche die besagte Anordnung als stabile Bindungskonformation ergeben.

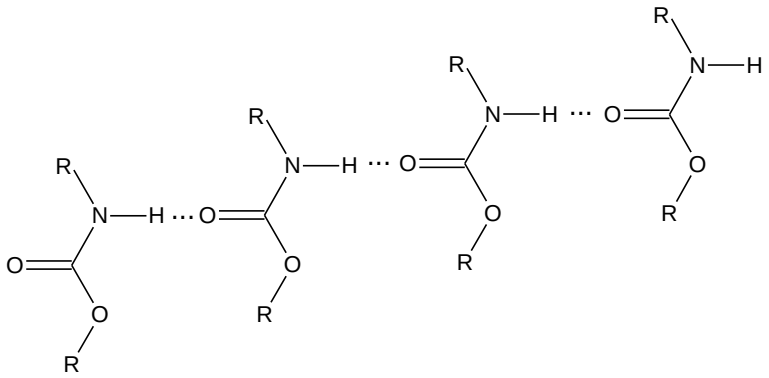


Abb. 3.9: Modellvorstellung zu stark H-gebundenen Urethangruppen (eigene Graphik in Anlehnung an [98])

[27] Aus methodischer Sicht liegt die Beliebtheit der Carbonylbande darin begründet, dass sie (im Gegensatz zu den Alkoxy- und Etherstreckschwingungsbanden) i. d. R. nicht durch andere Banden überlagert ist und die Einzelbeiträge (im Gegensatz zur Aminbande) klar diskriminierbar sind. Letzteres wird ermöglicht durch deutlich unterschiedliche Absorptionsfrequenzen der freien bzw. H-gebundenen Spezies (Absenkung der Absorptionsfrequenz infolge der H-Brücken, s. Kap. 5.4.1.2 und 8.1.1) und die recht hohen Extinktionskoeffizienten.

3.3 Chemische Alterung bei hygro-/hydrothermalem Angriff

Nachfolgende Schilderungen zur chemischen Alterung von PU unter Feuchte- und Temperatureinwirkung beziehen sich – entsprechend realer Alterungs- bzw. Einsatzbedingungen – auf ‚milde' Temperaturen, bei denen ein *rein thermischer* Zerfall nicht virulent ist. Thermische Stabilitätsgrenzen wurden für die Urethangruppe und andere Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppe bereits in Abschnitt 3.1 diskutiert; die in Polyether- und Polyester-PUs ebenfalls zu betrachtenden Ether- bzw. Estersegmente (sowie die aromatischen Strukturen in aromatischen Isocyanatkomponenten) sind thermisch noch stabiler (siehe z. B. [40]). Wie eingangs von Kap. 3 erwähnt, sind bei der chemischen Alterung an Feuchte (insb. infolge der Anwesenheit von Sauerstoff) nicht nur hydrolytische, sondern auch (thermo-)oxidative Vorgänge zu berücksichtigen. Dies erfolgt in den untenstehenden Abschnitten (3.3.1 und 3.3.2) jeweils für die Urethangruppe und für die Ether- bzw. Estersegmente. Zudem werden mögliche Alterungsreaktionen der in beiden untersuchten PUs vorhandenen MDI-Segmente angeführt. Auch die Harnstoffgruppe wird berücksichtigt, da sie im Industrieklebstoff Körapur in signifikanter Konzentration vorkommt. Andere in PU prinzipiell zu findende funktionelle Gruppen (Allophanat, Biuret etc., s. Kap. 3.1.2 und 3.1.3) werden hingegen mangels Nachweisbarkeit ausgelassen.

3.3.1 (Thermo-)Oxidation

Die oxidative Degradation von Polymeren[28] läuft radikalisch ab. Quellen für die dazu benötigten (Primär-)Radikale sind die Polymerketten sowie in der Formulierung enthaltene Verunreinigungen und/oder Additive, wobei die Radikalbildung thermolytisch (bei Lichteinwirkung auch photolytisch) erfolgt [101]. Die Radikale können den radikalischen Zustand auf Polymerketten übertragen (über die Abstraktion von Wasserstoff) oder aber mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen ($ROO^{\cdot}$) reagieren. Im Zuge zahlreicher Folgereaktionen zwischen gebildeten Radikalen mit Polymerketten oder Sauerstoff entstehen weitere Alkyl- ($R^{\cdot}$) und Peroxyradikale, Hydroperoxide (POOH) sowie – über den Zerfall von Hydroperoxiden – Alkoxy- ($RO^{\cdot}$) und Hydroxyradikale ($OH^{\cdot}$). Bei (Abbruch-)Reaktionen von Radikalen untereinander entstehen hingegen stabile Endprodukte. Bei letzteren kann es sich um lange Ketten handeln (bei Rekombination zweier Makroradikale); im Mittel kommt es i. d. R. jedoch zu einer Reduktion der Kettenlänge bzw. zu Kettenbrüchen [101]. Auch die Entstehung von Quervernetzungen (bei Rekombination verzweigter Radikale) ist möglich. Die insgesamt ablaufenden Reaktionen bzw. die entstehenden Reaktionsprodukte sind für eine umfassende Beschreibung viel zu zahlreich. Deswegen werden im Folgenden nur die für PU wichtigsten Reaktionspfade bzw. -produkte beleuchtet[29].

[28] Gemeint sind kohlenstoffbasierte Polymere, d. h. Polymere mit CH-Einheiten (vs. z. B. Silanpolymere).

[29] Einige Quellen betrachten die Oxidation unter Einwirkung Sauerstoff *und Licht*, d. h. die *Photo*oxidation. Die oben skizzierten Mechanismen sind grundsätzlich gleich; bei der Photooxidation sind jedoch zusätzlich auch *nur* mithilfe von Licht stattfindende Reaktionen möglich (z. B. Photo-Fries-Reaktion [102]).

Hinsichtlich der thermooxidativen Beständigkeit werden die *Ethersegmente* vielfach als Schwachstelle in PU angeführt [11, 40, 51, 103], wobei ihr oxidativer Abbau die Bildung eines Hydroxyradikals sowie eines Aldehyds und Alkoxyradikals (Pfad a) in Abb. 3.10) bzw. eines Alkylradikals und eines Formiats[30] (Pfad b) in Abb. 3.10) umfasst. Aldehydgruppen können weiter oxidieren zu Carboxylgruppen [102, 104]. Deren Bildung, und somit die Bildung von Fettsäuren, wird z. B. in [105] bei der Oxidation von Polyethern in sauerstoffreichem Wasser bei 160 °C bis 240 °C deutlich, bei welcher der pH-Wert von ca. 6 auf 3,5 – 4,5 absinkt (häufigste Fettsäure dort = Essigsäure).

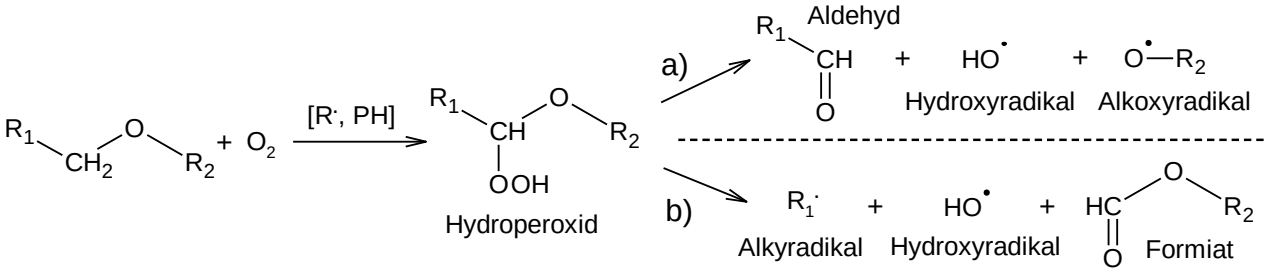


Abb. 3.10: Oxidation der Ethergruppe zu Hydroperoxid (über Zwischenreaktionen mit einem Radikal R· und einer Polymerkette PH) sowie dessen Weiterreaktion zu Aldehyd (Pfad a): [103], Pfad b): [106])

Die Einstufung der Ethersegmente als Schwachstelle bezieht sich insb. auf die geringere oxidative Stabilität der Ethergruppe im Vergleich zur *Estergruppe* [11, 40, 102, 103]. Die Oxidationsbeständigkeit von Estersegmenten ist tatsächlich so hoch, dass ihre Thermooxidation in keiner der studierten Quellen von PU relevant ist und mögliche Reaktionspfade nicht angegeben werden.

Über die Oxidationsbeständigkeit der *Urethangruppe*, der *Harnstoffgruppe* und der *MDI-Segmente* relativ zu den Ether- bzw. Estersegmenten wurden keine eindeutigen Angaben gefunden[31]. Laut [103] sind Urethangruppen stabiler als Ether- und Estergruppen; bei der Oxidation eines Polyether-PUs in einer wässrigen Natriumhypochloridlösung (= starkes Oxidationsmittel) bei Raumtemperatur werden jedoch nicht nur die Ethersegmente, sondern auch die Urethangruppen sowie die MDI-Segmente oxidiert [108]. Lediglich die im besagten Polyether-PU enthaltenen Harnstoffgruppen sind stabil, was auf eine höhere Oxidationsbeständigkeit der Harnstoffgruppe im Vergleich zur Urethangruppe und den MDI-Segmenten hinweist. (Zur Thermooxidation von Harnstoffgruppen wurden ansonsten keine Arbeiten gefunden.) Gemäß [108] scheinen die MDI-Segmente ähnlich oxidationsanfällig zu sein wie die Urethangruppen. In [109] wird allerdings für ein segmentiertes, MDI-basiertes Polyester-PU gezeigt, dass die MDI-Segmente die Schwachstelle bei der Thermooxidation sind (Oxidation von 35 – 50 % der MDI-Segmente nach 77 d Alterung in Luft bei 150 °C,

[30] Formiate sind Ester (oder auch Salze) der Ameisensäure. Wie in Abb. 3.10 zu sehen ist, besitzen Formiate eine *endständige* Estergruppe.

[31] Zu dieser Unsicherheit bei den relativen thermooxidativen Beständigkeiten ist zu sagen, dass die Reaktionskinetik allgemein nicht nur von der Stabilität der jeweiligen funktionellen Gruppe abhängt, sondern auch von strukturellen Faktoren wie dem Vernetzungsgrad (siehe z. B. [107]), den intermolekularen Wechselwirkungen sowie der Aktivität der bei der Reaktion relevanten Stoffe, d. h. der Aktivität von Sauerstoff im Fall der hier betrachteten Thermooxidation sowie die Aktivität von Wasser im Fall der Hydrolyse.

Oxidation von Urethan- und Estergruppen hingegen nicht detektierbar). Die in den erwähnten Quellen [108, 109] nachgewiesenen Oxidationsprodukte der MDI-Segmente bzw. der Urethangruppe (+ Vorschläge für die zugehörigen Reaktionspfade) sind in Abb. 3.11 bzw. Abb. 3.12 visualisiert. Zu den bei der Oxidation der Urethangruppe entstehenden Aldehydgruppen ist erneut auf deren mögliche Oxidation unter Bildung von Carboxylgruppen hinzuweisen.

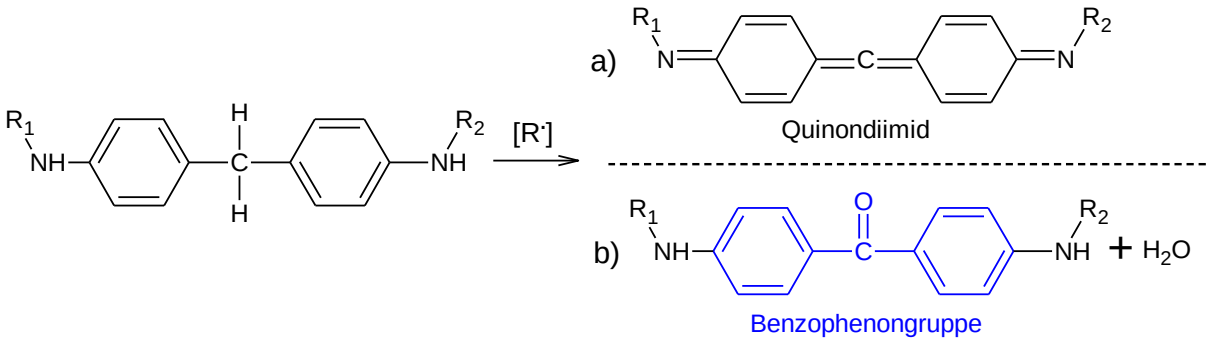


Abb. 3.11: Oxidation des MDI-Segments (hier: 4,4'-MDI) über Zwischenreaktionen mit einem Radikal R· bei Alterung in Anwesenheit von Sauerstoff und unter Ausschluss von Licht a) gemäß [108, 110] bzw. b) gemäß [109]

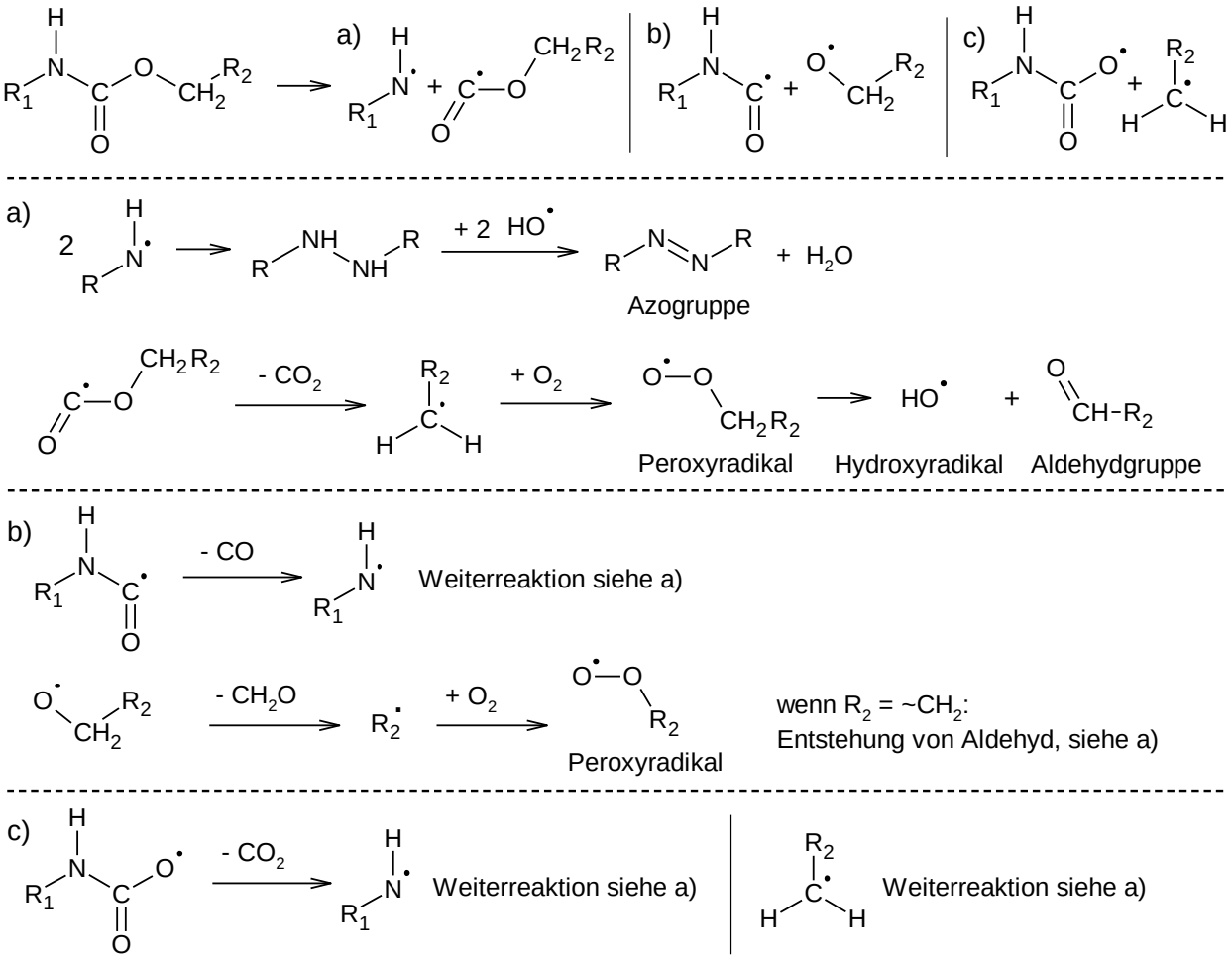


Abb. 3.12: Oxidation der Urethangruppe: Reaktionsprodukte und Vorschlag für Reaktionspfade gemäß [108]

3.3.2 (Thermo-)Hydrolyse

Sowohl die Urethan- und Harnstoffgruppe als auch die Ether- und Estersegmente sind hydrolysierbar[32]; bei den jeweiligen Kettenspaltungen entstehen, wie in Abb. 3.13 zu sehen, primäre Amine (bei Urethan/Harnstoff), endständige Hydroxylgruppen (bei Urethan/Ester/Ether), Carboxylgruppen (Ester) und/oder CO_2 (Urethan/Harnstoff). Hinsichtlich ihrer Hydrolysebeständigkeit können die besagten hydrolysierbaren Gruppen wie folgt geordnet werden[33]: Ether >> Urethan > Harnstoff > Ester [40, 111, 112][34]. In Polyether-PUs sind also die Urethangruppen (und Harnstoffgruppen, wenn vorhanden) die Schwachstelle bzgl. Hydrolyse; in Polyester-PUs sind es hingegen die Estergruppen. Die Hydrolyse letzterer ist besonders kritisch, da sie säurekatalysiert ist[35] (bei pH ≤ 7, sonst basenkatalysiert) und speziell durch die gebildeten (sauren) Carboxylgruppen autokatalysiert wird (siehe [113] und darin zitierte Quellen).

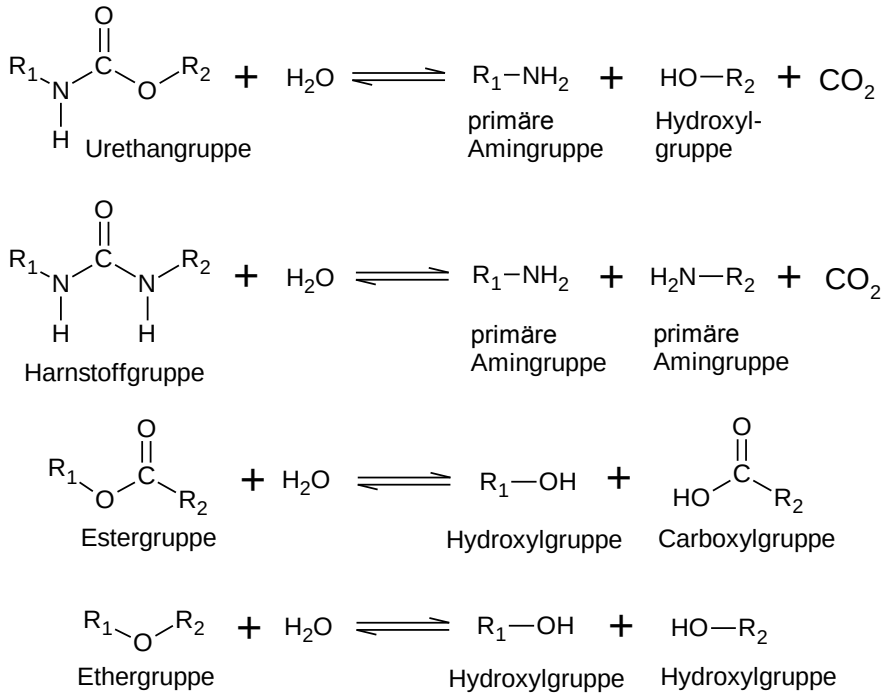


Abb. 3.13: Hydrolyse der Urethan-, Harnstoff-, Ester- bzw. Ethergruppe (Bilanzgleichungen, Quellen: [9, 16, 40, 103] für Urethan, [103, 114] für Harnstoff, [16, 40, 113, 115] für Ester, [112] für Ether)

[32] Die im Kontext der Oxidation relevanten MDI-Segmente (Phenyl- und Methylengruppen) sind nicht hydrolysierbar; allerdings beschleunigen sie, im Vergleich zu aliphatischen Isocyanaten, die Hydrolyse der angrenzenden Urethangruppe [14].

[33] Es sei erneut darauf hingewiesen, dass neben der Chemie der funktionellen Gruppen auch andere Faktoren auf die chemische Alterungsbeständigkeit im Polymer Einfluss nehmen (z. B. Vernetzungsgrad oder Aktivität von Wasser bei der Hydrolyse, s. Fußnote 31, Kap. 3.3.1).

[34] Mit ‚Ether' sind für Polyether-PUs interessierenden, sehr hydrolysebeständigen Alkylether gemeint (z. B. Versuchsdauer zur Nachweisbarkeit der Hydrolyse bei 55 – 95 °C trotz Anwesenheit eines Katalysators: Monate bis Jahre [112]). Es existieren jedoch auch sehr leicht hydrolysierbare Ether, z. B. Ketale [112].
Die als etwas besser eingestufte Hydrolysebeständigkeit der Urethangruppe relativ zur Harnstoffgruppe bezieht sich auf Versuche an Modellurethanen und Modellharnstoffen unter sauren Bedingungen [111].

[35] Somit ist, bei der hygro- bzw. hydrothermalen Alterung von Polyester-PU, eine Katalyse der Esterhydrolyse durch bei der Oxidation der Urethangruppe entstehende Carboxylgruppen (s. Kap. 3.3.1) denkbar.

3.4 Physikalische Alterung bei hygro-/hydrothermalem Angriff

Die in der Literatur diskutierten physikalischen Alterungsmechanismen in hygro- bzw. hydrothermal alterndem PU betreffen fast ausschließlich die Wechselwirkung von Wasser mit der PU-Matrix in Form von *H-Brücken* [7, 21, 25, 27-29, 31, 116]. In den meisten Quellen (Polyether-/Polyester-PUs, thermoplastisch/chemisch vernetzt) wird konkret postuliert, dass Wasser H-Brücken mit *Urethangruppen* bildet und dass diese mit Interurethan-Wasserstoffbrücken konkurrieren, d. h. die Anzahl letzterer nimmt ab [7, 25, 27-29, 31]. Dieser partielle Austausch von Interurethan-Wasserstoffbrücken durch Wasser-Urethan-Wasserstoffbrücken dient dabei als Erklärung für den in den zitierten Arbeiten beobachteten Plastifizierungseffekt von Wasser (siehe Kap. 3.5), wobei letzterer allgemein auf die Schwächung interchenarer Wechselwirkungen zurückzuführen ist[36]. Hinweise konkret für H-Brücken zwischen Wasser und Urethangruppen sind in der Literatur nur spärlich gesät. Lediglich in [25, 28] wird, mithilfe der IR-Spektroskopie, eine relative Zunahme H-gebundener Urethan-Carbonyle infolge der Wasseraufnahme verzeichnet und dies im Sinne neu entstandener H-Brücken zwischen Wasser und den Carbonylen interpretiert. Die dazu vorgeschlagenen Wasserstoffbrückenkonstellationen sind in Abb. 3.14 wiedergegeben[37].

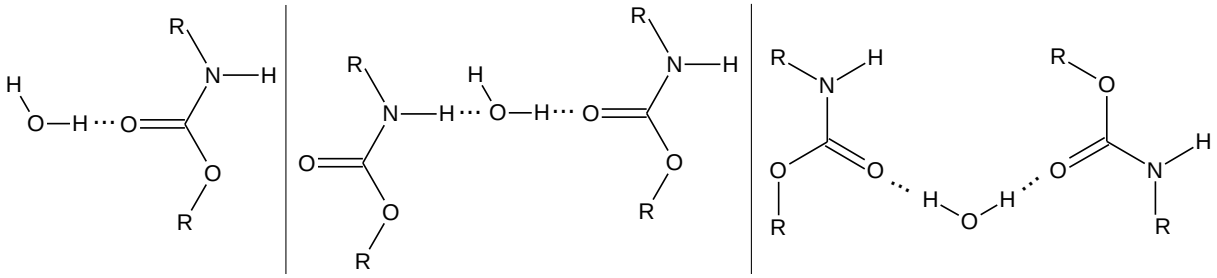


Abb. 3.14: Modellvorstellungen zu H-Brücken zwischen Wasser und Urethangruppen gemäß [28] (links und Mitte) und gemäß [25] in Anlehnung an [118] (Mitte und rechts)

[36] Bei der Plastifizierung von Polymeren durch kleine Moleküle (hier: Wasser) werden interchenare Wechselwirkungen (hier im Fokus: Interurethan-Wasserstoffbrücken) dadurch geschwächt, dass die Moleküle die an den Wechselwirkungen beteiligten Ketten voneinander abschirmen. Solche Moleküle werden dementsprechend auch *Abschirm*weichmacher genannt. In diesem Kontext ist zu erwähnen, dass kleine Moleküle in Polymeren auch antiplastifizierend wirken können (je nach Art/Stärke der Wechselwirkungen mit der Matrix, abhängig von der Molekülart, Molekülkonzentration und der Matrix, siehe z. B. [117]). Bei Wasser in PU ist dies jedoch, gemäß den gefundenen Quellen, nicht der Fall.

[37] Die zweifache H-Brücke in Abb. 3.14 wird in [25] mit einer hohen Bindungsstärke assoziiert und ihre Existenz im untersuchten PU damit motiviert, dass die Peakfrequenz der H-gebundenen Carbonyle während der Wasseraufnahme scheinbar sinkt. Die in solch einem Fall vorliegende *Zunahme* der mittleren Wasserstoffbrückenstärke wird dadurch erklärt, dass die H-Brücken zwischen Amin und Carbonyl schwächer sind als die postulierten zweifachen H-Brücken zwischen Wasser und Carbonyl, und dass erstere durch letztere partiell ausgetauscht werden. Diese Beobachtung und Interpretation der Carbonylbande sind doppelt anzuzweifeln: Erstens wurde die scheinbare Abnahme der Peakfrequenz der H-gebundenen Carbonyle nicht über eine Bandenanpassung validiert, d. h. sie kann auch ein Artefakt der relativen Zunahme der H-gebundenen Anteile sein; zweitens fehlen weitere Daten (insb. aus quantenmechanischen Berechnungen), welche die postulierte Existenz und Bindungsstärke der zweifachen H-Brücke stützen würden. Diesbezüglich sei noch angemerkt, dass bei der Diskussion von Bindungskonformationen bzw. deren Wahrscheinlichkeit neben der Bindungsenergie auch der (oft vernachlässigte) *entropische* Beitrag zur freien Enthalpie zu berücksichtigen ist. Letzterer bedingt z. B. in PU9010, dass viele Carbonylgruppen trotz Verfügbarkeit von Bindungspartnern im Gleichgewicht *nicht* H-gebunden sind (s. Fußnote 278 in Kap. 8.1.1).

Die (oben zitierten) Quellen zu H-Brücken zwischen Wasser und der Urethangruppe betrachten lediglich die *Carbonyl*- und *Amin*gruppen als mögliche Bindungspartner für Wasser bzw. dessen Hydroxylgruppen. In PU kommen für Wasser, ähnlich wie für das Amin der Urethangruppe (s. Kap. 3.2), jedoch ebenfalls die *Alkoxy*teile der Urethangruppe, die *Ether*gruppen der Ethersegmente (bei Polyether-PUs) und die Carbonyle der *Ester*segmente (bei Polyester-PUs) infrage[38]. Insofern ist es erstaunlich, dass die Alkoxy-, Ether- und Estergruppen als potentielle Bindungspartner in den Arbeiten zur hygro- bzw. hydrothermalen Alterung von PU fast nicht erwähnt sind. Es wurde nur eine einzige Quelle hierzu gefunden, und zwar für segmentierte Polyester-PUs mit Hart- und Weichdomänen (Hartsegmente aus 4,4'-MDI und 1,4-Butandiol, Weichsegmente aus Polytetramethylenadipat = Polyester) [116]. Die Autoren postulieren, dass Wasser bevorzugt H-Brücken mit den Carbonylgruppen der *Ester*-/Weichsegmente (vs. Urethangruppen der Hartsegmente) eingeht, da die Sättigungskonzentration von Wasser im PU mit steigendem Weichsegmentanteil bzw. Anteil an Weichdomänen zunimmt[39]. Die bevorzugte Wechselwirkung von Wasser mit Polyestersegmenten im Vergleich zu den Hartsegmenten, und somit auch das bevorzugte Lösen von Wasser in den Weichdomänen, wird ebenfalls in [20] beobachtet.

Die Modifikation der Wechselwirkungsverhältnisse in PU durch Wasser geht allgemein – infolge der stattfindenden Umlagerungen – mit einer veränderten Morphologie einher. Neben den oben diskutierten H-Brücken sind diesbezüglich in der Literatur kaum Informationen zu finden. In segmentierten TPUs mit Hart- und Weichdomänen ist grundsätzlich von einer ‚Störung' der Domänenstruktur infolge der Wechselwirkungen zwischen Wasser und PU-Matrix auszugehen. Tatsächlich wird in [20] für ein segmentiertes Polyester-PU mit teilkristallinen Weichdomänen beobachtet, dass die Kristallinität letzterer infolge der Wasseraufnahme sinkt. Zudem ist, gemäß dielektrischen Messungen (Beschleunigung der Polarisation an inneren Grenzflächen) eine Modifikation der Interphase zwischen Hart- und Weichdomänen zu verzeichnen. Für beide Phänomene werden von den Autoren keine Mechanismen zur Wirkung von Wasser vorgeschlagen. Als Grund für die reduzierte Kristallinität der Polyestersegmente ist, gemäß vorigem Abschnitt, die Ausbildung von H-Brücken zwischen Wasser und Estergruppen wahrscheinlich, welche erwartungsgemäß zu einem ‚Anlösen' der (Polyester-)Kristallite führt.

Ansonsten ist in der Literatur ein weiterer physikalischer Alterungsmechanismus für hygro- bzw. hydrothermalen Bedingungen zu finden, nämlich die Entstehung von Wasserclustern bei Lagerung

[38] H-Brücken zwischen Wasser und *Carbonyl*gruppen spielen auch in anderen Polymeren eine wichtige Rolle, z. B. in Polyamiden und Polyacrylaten [118-121] (für Berechnungen zu H-Brücken zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppen siehe z. B. [122-124]). Ähnliches gilt für H-Brücken zwischen Wasser und *Amin*gruppen [118, 121] (Berechnung zu H-Brücken zwischen Wasser und Amingruppen für Amide s. z. B. [124]).
H-Brücken zwischen Hydroxyl- und *Alkoxy*- bzw. *Ether*gruppen sind ebenfalls bekannt (z. B. [122]) und u. a. im Fall von Wasser in Polyacrylat [120] und in Polyethylenoxid (PEG, = Polyether) [125] untersucht.

[39] In [116] wird dazu als Erklärung angeführt, dass die Hartdomänenbildung der Wechselwirkung zwischen Wasser und den Urethangruppen entgegenwirkt, da letztere durch die enge Packung in den Hartdomänen schlechter zugänglich sind.

in Luft mit hoher Luftfeuchte bzw. ab einer ausreichend hohen Wasserkonzentration im PU [20, 21, 28, 116, 126]. Die Autoren von [28] kommen für ein chemisch vernetztes Polyether-PU (= Basis-PU dieser Arbeit, ‚PU9010') zu diesem Schluss auf Basis der Beobachtung, dass der maximale Weichmachungseffekt von Wasser während der Wasseraufnahme (d. h. inhomogen befeuchtete Proben) bereits bei ca. 70 % der maximal aufgenommenen Wassermenge erreicht ist. Sie vermuten, dass diese Wassermenge für die Solvatation der PU-Ketten verantwortlich ist, während die restlichen 30 % der Wassermoleküle in freien Volumina aggregieren (clustern). In [20, 116, 126] wird die Entstehung von Wasserclustern vom Löseverhalten segmentierter Polyester- bzw. Polyether-TPUs gegenüber Wasser abgeleitet: Bei Sättigung an Luft mit relativen Feuchten von bis zu 40 – 60 % (T = 22/40 °C) gehorchen die besagten PUs dem Henry-Gesetz (Wassersättigungskonzentration linear proportional zu relativer Luftfeuchte, s. Kap. 5.3.2) und verhalten sich somit *phänomenologisch* wie eine ideale Lösung[40]. Für größere Luftfeuchten bzw. höhere Wassergehalte weicht der Verlauf der Wassersättigungskonzentration als Funktion der relativen Luftfeuchte nach oben vom Henry-Gesetz ab (Linkskrümmung) und kann mit diversen Lösungstheorien beschrieben werden, welche die Selbstassoziation des gelösten Stoffs zu Clustern modellieren (u. a. Modell nach Guggenheim, Anderson und de Boer sowie Cluster-Theorie nach Zimm und Lundberg, s. auch Kap. 5.3.2). In [21] liegt – im Gegensatz zu den bislang erläuterten Quellen – ein *direkter* Nachweis für Wassercluster vor: In den *feuchten* Proben (nicht aber im trockenen Zustand) eines segmentierten Polyester-TPUs tritt im ersten Kühl- bzw. Heizlauf von DSC-Messungen jeweils ein exothermer (bei ca. -45 °C) bzw. ein endothermer (bei ca. 3 °C) Peak auf, der über einen Literaturabgleich (Arbeiten zu Hydrogelen) dem ‚Gefrieren' bzw. ‚Schmelzen' von Wasserclustern[41] zugeordnet werden kann. Gemäß diesem Befund kann Wasser in PU – offensichtlich ab einer gewissen kritischen Wasserkonzentration bzw. Clustergröße – eine separate Mischphase bilden. Detaillierte Untersuchungen zu Wasserclustern in PU, d. h. zu ihrer Größe und Struktur in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration, sind in der Literatur nicht zu finden. In [126] wird lediglich für ein Polyether-TPU berichtet, dass die Enthalpieänderung bei einer Wasseraufnahme aus der Luft – ausgehend von einem bereits hohen Wassergehalt – der Kondensationsenthalpie von Wasser entspricht.

Zum Abschluss des Literaturüberblicks soll die im Kontext physikalischer Alterungseffekte gerne behauptete ‚Reversibilität' (hier: Wiederherstellung der ursprünglichen Eigenschaften bei Entfernen des Wassers) kommentiert werden. Es wurden nur zwei Arbeiten zur hygro- bzw. hydrothermalen Alterung von PU gefunden, die diesen Punkt überhaupt mithilfe sinnvoller Rücktrocknungsversuche adressieren ([25, 29], signifikante Auswirkung von chemischer Alterung jeweils ausgeschlossen). In

[40] Der Zusatz ‚phänomenologisch' ist hier wichtig, denn im Gegensatz zur idealen Lösung ist Wasser in PU nicht statistisch verteilt. Stattdessen bindet es bevorzugt an bestimmte funktionelle Gruppen, und zwar in Form der diskutierten H-Brücken.

[41] Die Begriffe ‚Gefrieren' und ‚Schmelzen' sind in Anführungszeichen gesetzt, um den Unterschied zu Wasser in seiner Reinphase hervorzuheben. Im Gegensatz zur Reinphase ist Wasser in den Clustern (Mischphase) nicht unbedingt kristallisierfähig, d. h. ‚Gefrieren' und ‚Schmelzen' drücken allgemein das Fest- bzw. Flüssigwerden der Cluster aus, aber nicht unbedingt die Bildung bzw. das Auflösen von Kristalliten.

[25] ergibt sich für ein segmentiertes Polyether-TPU, dass dessen *Wasserstoffbrückenverhältnisse* über eine Rücktrocknung (Heizen bis 180 °C) in den trockenen Ausgangszustand rückgeführt werden können. Im Gegensatz dazu sind die *mechanischen Eigenschaften* nicht restituierbar (zuvor starke Plastifizierung durch Wasser, nach der Rücktrocknung tendenziell weniger steif als im Ausgangszustand). Die Autoren geben keine möglichen Ursachen für diese permanente Eigenschaftsveränderung. Allgemein ist von der grundsätzlichen Problematik auszugehen, dass sich das PU (bzw. Polymere allgemein) vor und/oder nach einem Befeuchtungs-Rücktrocknungs-Zyklus in einem Nichtgleichgewicht befindet bzw. dass während der Befeuchtung und/oder Rücktrocknung Relaxationen im Material ablaufen, welche mit strukturellen Änderungen verbunden sind. In [29] wird für ein chemisch vernetztes Polyether-PU (= Basis-PU dieser Arbeit, ‚PU9010') berichtet, dass die wasserbedingte Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit *im Bulk* durch eine Rücktrocknung rückgängig gemacht werden kann (Form und Lage des kalorischen Glasübergangs dann wie im Anfangszustand). Für *dünne Klebschichten* (Dicke ≤ 500 µm) ergibt sich nach der Rücktrocknung zwar die gleiche Glasübergangstemperatur wie im Ausgangszustand, aber die Breite des kalorischen Glasübergangs nimmt infolge der Rücktrocknung zu. Als wahrscheinlicher Grund hierfür wird die Ausbildung lokaler Dichtefluktuationen und damit verbundener lokaler Dehnungen im Verbund angeführt. Insgesamt zeigen die Beispiele in den beiden genannten Quellen, dass physikalisch bedingte Materialveränderungen bei Befeuchtung keinesfalls ‚reversibel' sein müssen.

3.5 Auswirkungen der hygro-/hydrothermalen Alterung auf die makroskopischen Eigenschaften von PU

Nachfolgende Übersicht zu den in der Literatur berichteten Eigenschaftsveränderungen von PU infolge hygro-/hydrothermaler Alterung kapriziert sich auf Phänomene, deren Ursachen (zugrunde liegende Alterungsmechanismen) geklärt sind oder zumindest auf Basis einer fundierten Datenlage postuliert werden. Arbeiten bzw. Ergebnisse ohne jegliche Interpretationsgrundlage werden hingegen ausgelassen, da sie nicht zum Verständnis von Alterung in PU beitragen[42].

Zunächst sollen Eigenschaftsveränderungen mit rein *physikalischen* Ursachen beleuchtet werden. Für die hier interessierenden Alterungsbedingungen (Wasser/feuchte Luft bei milden Temperaturen, d. h. Raumtemperatur bis max. 90 °C für die nachfolgend zitierten Quellen) und die in der Literatur gängigen Probengeometrien (Bulkproben i. d. R. nicht dicker als einige mm) sind Wasseraufnahme und daraufhin einsetzende physikalische Alterungsvorgänge meist deutlich schneller als die chemische Degradation, d. h. physikalische und chemische Alterung können getrennt voneinander betrachtet werden.

[42] In [31] wird z. B. für Klebungen von Aluminium mit einem Polyester-PU eine Abnahme der Zugscherfestigkeit infolge einer einwöchigen Wasserimmersion bei 70 °C beobachtet und dies, ohne bekräftigende Messdaten, auf eine Hydrolyse des PUs (ohne Angabe potentiell betroffener funktioneller Gruppen) zurückgeführt.

3.5.1 Eigenschaftsveränderungen infolge physikalischer Alterung

Der für PUs wohl am häufigsten berichtete [6-8, 20, 21, 25, 27-29, 32] und technisch relevante physikalische Alterungseffekt bei hygro-/hydrothermaler Belastung ist die *Plastifizierung* infolge der Wirkung von Wasser als Abschirmweichmacher (s. Kap. 3.4). Die damit einhergehende Schwächung interchenarer Wechselwirkungen führt zu einer Erhöhung der molekularen Beweglichkeit, was über die Abnahme der kalorischen Glasübergangstemperatur[43] [7, 20, 25, 28, 29] und die Verschiebung dielektrischer [20] bzw. mechanischer [6, 8] Relaxationsgebiete zu kleineren Temperaturen detektiert wird. Unter möglichen Auswirkungen auf die *mechanischen Eigenschaften* wird fast ausschließlich die Abnahme der mechanischen Steifigkeit berichtet [6-8, 25, 27, 28, 32]; dabei wird jedoch i. d. R. nicht das zugehörige Temperaturregime angegeben (Energie-/Visko-/Entropieelastizität) oder gar zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbeiträgen der Verformung differenziert [7, 8, 25, 27, 32][44]. Dies macht es unmöglich, das Ausmaß der Plastifizierung systematisch zu beschreiben. Lediglich anhand voriger Arbeiten zu PU9010 (chemisch vernetztes Polyether-PU, Basisklebstoff in dieser Arbeit) [28, 29] wird deutlich, dass der Einfluss von Wasser auf die *Gleichgewicht*selastizität maximal nur marginal ist und, im Unterschied dazu, der Einfluss auf das Relaxationsverhalten bzw. die Nichtgleichgewichtsspannungen immens sein kann. Letztere werden z. B. infolge der Wasseraufnahme (Lagerung in Wasser bei 60 °C) derart stark reduziert, dass der Schermodul gemäß Zugversuchen bei 25 °C um bis zu 40 % abnimmt. Eine interessante Beobachtung dabei ist, dass der maximale Plastifizierungseffekt bereits deutlich vor Abschluss der Wasseraufnahme erreicht ist (bei einer *mittleren* Wasserkonzentration von 70 % des Maximalwerts). Dies wird dadurch erklärt, dass die Solvatisierung der PU-Ketten dann abgeschlossen ist und zusätzliche Wassermoleküle in freien Volumina ‚kondensieren' (Bildung von Wasserclustern, s. Kap. 3.4) [28]. Aus materialwissenschaftlicher Sicht und hinsichtlich der mechanischen Modellierung hygro-/hydrothermal alternder PUs ist also die *Skalierung* des Plastifizierungseffekts mit der Wasserkonzentration von Interesse. Hierzu sind in der Literatur allerdings keine weiteren Informationen zu finden. Auch in vorigen Arbeiten zu PU9010 [28, 29] wurde die Skalierung mit dem Wassergehalt nicht näher untersucht (etwa über Versuche an Proben mit je *homogener* Wasserkonzentration).

Ansonsten sind der Literatur keine weiteren Eigenschaftsveränderungen mit eindeutigem physikalischem Ursprung zu entnehmen. Hinsichtlich der Plastifizierung wurden z. B. keine systematischen Untersuchungen zur Auswirkung auf das Bruchverhalten gefunden. Auch die *Bildung von Wasserclustern* ist hinsichtlich ihrer Auswirkung nicht untersucht; in [116] wird sie lediglich als Grund für die bei Polyester-PUs oft beobachtete Quellung postuliert.

[43] Bei den PUs in [7, 20], d. h. segmentierten TPUs mit Domänenstruktur, ist der Glasübergang der *Weichdomänen* gemeint. Der Glasübergang der Hartdomänen wird hingegen nicht erwähnt, wohl weil er entweder nicht existiert (bei kristallinen Hartdomänen) oder nicht detektierbar ist.

[44] Gemäß den in den Quellen gezeigten Zugversuchsdaten liegt in fast allen Fällen eine *visko*elastische Materialantwort vor. Eine Ausnahme stellen Zugversuche an einem segmentierten Polyether-TPU bei Raumtemperatur dar, bei denen die Verformung im trockenen Zustand energieelastisch dominiert ist und infolge der Wasseraufnahme viskoelastisch wird [25].

3.5.2 Eigenschaftsveränderungen infolge chemischer Alterung

Bei der hygro-/hydrothermalen Alterung von PU kommen als chemische Alterungsmechanismen grundsätzlich die Hydrolyse der Ether-, Ester-, Urethan- bzw. (wenn vorhanden) Harnstoffgruppen sowie die Oxidation der (wenn vorhanden) Ether- bzw. MDI-Segmente infrage (s. Kap. 3.3). Im Einklang mit ihrer sehr hohen hydrolytischen Stabilität wird in keiner zur hygro-/hydrothermalen Alterung gefundenen Quellen von einer Hydrolyse von Ethersegmenten berichtet. Ebenso werden nirgendwo Oxidationsreaktionen erwähnt; es sind ausschließlich Hinweise zur Hydrolyse der Ester- und/oder Urethangruppe zu finden [8, 16, 18, 19, 21, 22, 29]. Gemäß dieser Datenlage spielt die oxidative Degradation von PU bei hygro-/hydrothermaler Belastung als chemischer Alterungsmechanismus eine maximal nur untergeordnete Rolle.

Polyether-PUs besitzen gemäß der Literatur eine sehr gute chemische Beständigkeit unter hygro-/hydrothermalen Bedingungen. Unter den hierzu gefundenen Arbeiten [19, 25, 27-29] existiert lediglich eine Quelle, wo eine chemische Degradation – d. h. die Hydrolyse der Urethangruppe – überhaupt nachgewiesen wird, und zwar im Fall von PU9010 nach 2 – 3 Monaten Wasserimmersion bei 60 °C [29][45]. Das Ausmaß der Hydrolyse ist hier allerdings so schwach, dass bis mind. 6 Monate Alterung keine messbaren Auswirkungen auf die makroskopischen Eigenschaften zu verzeichnen sind. Auch bei den anderen zitierten Quellen (Alterung bei Raumtemperatur bis max. 70 °C, Alterungszeiten von mind. 7 d bis zu 1 Jahr) liegen keinerlei Hinweise auf chemische Alterung bzw. daraus resultierende Eigenschaftsveränderungen vor.

Polyester-PUs besitzen im Vergleich zu Polyether-PUs i. d. R. eine deutlich geringere chemische Stabilität bei hygro-/hydrothermaler Belastung, offensichtlich wegen der hohen Hydrolyseanfälligkeit der Estergruppe (s. Kap. 3.3). Es wird vielfach von einer merklichen *Versprödung* nach nur einigen Tagen [21] oder Wochen [8, 18, 19, 22] Alterung (bei 55 – 90 °C in Wasser oder Luft mit 75 % r. F.) berichtet, was sich durch Makrorisse oder sogar Probenversagen bei bloßer manueller Handhabung bemerkbar macht. Die Versprödung ist dahingehend zu erklären, dass wegen der durch die Hydrolyse der Estergruppen verursachten Kettenbrüche die Anzahl an Verschlaufungen abnimmt und somit der innere Zusammenhalt geschwächt wird [22, 127]. Bei segmentierten Polyester-TPUs mit teilkristallinen Weichdomänen können Kettenbrüche zudem auch über eine Erhöhung der Weichdomänenkristallinität zur Versprödung beitragen, denn sie erhöhen die Kettenbeweglichkeit und begünstigen somit die Kristallisation [19, 21]. Die Kettenbrüche werden über eine deutliche Abnahme der mittleren Molmasse nachgewiesen [16, 19, 22][46], und die Hydrolyse der Estergruppen

[45] Ausgehend von der Molmassenverteilung oligomerhaltiger Extrakte von gealtertem PU9010 (Umgewichtung hin zu kürzeren Ketten) wird zudem die *Hydrolyse der Ethersegmente* als Möglichkeit erwähnt. Angesichts der hohen Hydrolysebeständigkeit der Ethersegmente und der im Vergleich viel kleineren oxidativen Beständigkeit ist allerdings eher von einer *Oxidation* auszugehen.

[46] In [16] wird auch die Hydrolyse der Urethangruppen als mögliche Mitursache genannt. Angesichts der chemischen Beständigkeit der Polyether-PUs bei ähnlichen Alterungsbedingungen und -dauern spielt die Hydrolyse der Urethangruppe jedoch sehr wahrscheinlich eine vernachlässigbare Rolle.

bzw. die dabei entstehenden Carboxylgruppen über die Abnahme der pH-Werts im als Alterungsmedium fungierenden Wasser [21][47].

Neben dem Brüchigwerden wurden in der Literatur praktisch keine Aussagen über die Konsequenzen der chemischen Alterung bei hygro-/hydrothermalem Angriff für die makroskopischen Eigenschaften (z. B. mechanischer Modul) gefunden. Lediglich in [32] wird für ein 2K-PU (keine Angabe zur chemischen Natur der Alkoholkomponente) eine Oberflächenzerklüftung infolge der hydrothermalen Alterung (1 Monat in Salzwasser bei Raumtemperatur) konstatiert und dies auf eine Hydrolyse (ohne Verdacht auf konkret betroffene funktionelle Gruppen) zurückgeführt. Die Zerklüftung der Oberfläche modifiziert grundsätzlich das optische Erscheinungsbild und ist somit für die Anwendung von PU in Lacken oder Beschichtungen relevant.

Abschließend zur chemischen Alterung von PU sei erwähnt, dass die damit verbundenen Struktur- und Eigenschaftsveränderungen für segmentierte PUs komplex sein können. So wird z. B. für oben erwähnte segmentierte Polyester-PUs mit kristallinen Weichdomänen [19, 21] festgestellt, dass die *Zunahme* der Weichdomänenkristallinität infolge der Hydrolyse der Polyestersegmente nur vorübergehend ist. Nach 12 d Wasserimmersion bei 80 °C [21] bzw. 8 Wochen Wasserimmersion bei 70 °C [19] kommt es hingegen zu einer *Abnahme* der Kristallinität, da bei einer weiteren Reduktion der Kettenlänge (infolge der fortschreitenden Hydrolyse) die Vermischung von Hart- und Weichsegmenten begünstigt wird[48]. Zudem führt die hydrolyseinduzierte Kristallisation der Weichdomänen zu einer *Reduktion* der molekularen Beweglichkeit [19]; ohne diesen Effekt wäre hingegen (angesichts der Kettenbrüche infolge der Hydrolyse) das Gegenteil zu erwarten gewesen.

Zuletzt soll noch die für PU-Metall-Klebungen mögliche Substratkorrosion als chemischer Alterungsmechanismus erwähnt werden. Dabei ist insb. die Alterung der mit der Klebschicht in Kontakt stehenden Seite von Interesse, da deren Umgebungs- und somit Alterungsbedingungen anders sind als für die Seite in Kontakt mit dem Alterungsmedium (Wasser oder feuchte Luft). Unter den zu hygro-/hydrothermal alternden PU-Metall-Klebungen gefundenen Arbeiten [23, 24, 29, 31, 33] wird in drei Fällen eine Korrosion der von der Klebschicht bedeckten Substratseite nachgewiesen [23, 24, 29]. Sie ist jedoch so schwach ausgeprägt, dass Auswirkungen auf die Verbundeigenschaften im jeweils gegebenen Alterungszeitraum (bis zu 6 Monate, Alterung bei 60 °C in Wasser bzw. feuchter Luft mit 90 % r. F. [29]) nicht bzw. nicht sicher feststellbar sind[49].

[47] Infrarotspektroskopische Untersuchungen liegen zwar ebenfalls vor [21, 22], sind jedoch nicht empfindlich bzw. genau genug für einen zweifelsfreien Nachweis der Hydrolyse der Estergruppen.

[48] Eine verstärkte Vermischung von Hart- und Weichsegmenten wird auch in [109] für die oxidative Degradation eines segmentierten Polyester-TPUs auf MDI-Basis (Oxidation von MDI-Segmenten) konstatiert.

[49] Ebenfalls sind keine Aussagen zur Alterung der PU-Metall-*Interphasen* oder zum wechselseitigen Einfluss zwischen der Alterung der Substrate und der Klebschicht (bspw. durch die Anwesenheit eindiffundierender Metallionen) zu finden. Diese Themen stellen also bislang noch unbearbeitete Forschungsgebiete dar.

4 Untersuchte Materialien: Edukte und Synthese

Dieses Kapitel schildert Aufbau und Herstellung der beiden untersuchten PU-Klebstoffe PU9010 (Basisklebstoff) und Körapur (Industrieklebstoff). Konkret werden die Ausgangskomponenten (v. a. chemisch) charakterisiert (Kap. 4.1.1 und 4.2.1) sowie die Klebstoffrezeptur und alle Schritte zur Ansatzherstellung und vollständigen Vernetzung (Kap. 4.1.2 und 4.2.2) dargestellt.

4.1 Basisklebstoff PU9010

Beim PU9010 handelt es sich um ein chemisch vernetzendes Basispolymer ohne Additive, aufgebaut aus zwei aliphatischen Alkoholkomponenten (Harz) und einer aromatischen Isocyanatkomponente (Härter). Als Reaktivklebstoff ist es also den zweikomponentigen PUs (2K-PUs) zuzuordnen.

4.1.1 Ausgangskomponenten

4.1.1.1 Alkoholkomponenten (Harz)

Das Harz besteht aus zwei aliphatischen Alkoholen (Desmophen 3600Z und Baygal K55, beide Covestro), welche beide zur Klasse der Polyetherpolyole[50] gehören und sich chemisch durch die Propylenoxid-Wiederholeinheit und endständige OH-Gruppen auszeichnen. Wie in Abb. 4.1 gezeigt, handelt es sich bei Desmophen 3600Z um ein lineares, langkettiges, bifunktionelles Alkohol (kurz: ‚Diol'), während mit Baygal K55 ein verzweigtes, kurzkettiges, trifunktionelles Alkohol (kurz: ‚Triol') vorliegt. Durch seine drei Zweige mit endständigen OH-Gruppen übernimmt Baygal K55 im Basis-PU die Rolle des Quervernetzers, d. h. es ermöglicht den Aufbau eines Netzwerks. Das Diol hingegen trägt durch seine Linearität und die vergleichsweise hohe Molmasse maßgeblich zur molekularen Beweglichkeit im späteren Netzwerk bei (Einbau langer Kettensegmente).

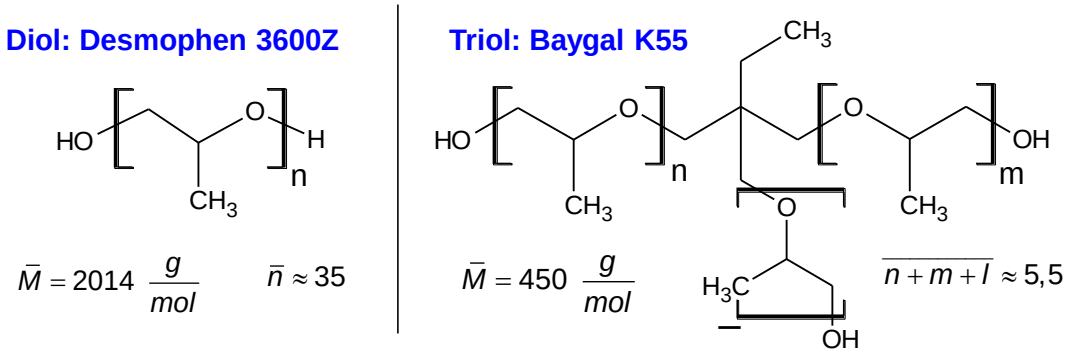


Abb. 4.1: Strukturformeln der beiden Alkoholkomponenten für den Basisklebstoff PU9010. Die mittlere Molmasse und die Anzahl der Wiederholeinheiten sind aus dem OH-Äquivalentgewicht des jeweiligen Alkohols (s. Anhang 13.1) berechnet.

[50] Multifunktionelle Alkohole für 2K-PUs werden in der Industrie stets als ‚Polyole' bezeichnet, d. h. unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad. Diese Terminologie ist irreführend, da sich die Vorsilbe ‚Poly' bei Polymeren auf die Molmasse bezieht und nicht auf die Funktionalität der namensgebenden funktionellen Gruppe.

Einige technische Daten der Alkohole sind in Tab. 4.1 zusammengetragen. Dank ihrer recht niedrigen Viskosität bei Raumtemperatur können sie problemlos mittels Magnetrührer zusammen mit der Isocyanatkomponente zum Klebstoff verarbeitet werden. Aufgrund ihrer Hygroskopie sind die Polyole unter trockenen Bedingungen zu lagern (hier: Handschuhkasten mit getrockneter Luft, s. Abschnitt 4.1.2). Infolge der Hygroskopie besitzen sie bereits im angelieferten Zustand einen gewissen Anteil an Wasser (≤ 0,05 Gew.-%), welches bei der Synthese mit der Isocyanatkomponente reagiert. Das Ausmaß der resultierenden Bildung von primären Amin- und ggf. Harnstoffgruppen ist angesichts der fehlenden Nachweisbarkeit (s. Kap. 6.1.1) als marginal einzustufen.

Tab. 4.1: Wichtige Daten der verwendeten Alkoholkomponenten [128-132]

Produktname	**Desmophen 3600Z**	**Baygal K55**
Hersteller	Covestro	
Produktbezeichnung	Polyetherpolyol	
Funktionalität (Anzahl OH-Gruppen pro Molekül)	2	3
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	54 – 58	370 – 400
Äquivalentgewicht [g/mol(OH)] (s. Kap. 13.1)	1007,18	150,00
Wassergehalt [Gew.-%]	≤ 0,05	
dynamische Viskosität bei 25 °C [mPa·s]	285 – 335	550 – 650
Dichte bei 25 °C [g/cm^3]	~ 1,00	~ 1,03

Nachfolgend sind die IR-Spektren der beiden Alkohole gezeigt (Abb. 4.2). Die Hydroxylgruppen sind anhand ihrer Streckschwingung zwischen 3570 cm^{-1} und 3090 cm^{-1} nachweisbar. Entsprechend dem geringeren Gehalt an Hydroxylgruppen des Diols (s. Tab. 4.1: geringere Hydroxylzahl bei vergleichbarer Dichte) ist diese OH-Bande deutlich schwächer ausgeprägt als beim Triol. Im Hinblick auf die chemische Charakterisierung von PU9010 ist die asymmetrische Streckschwingung der Ethergruppe bei 1100 cm^{-1} (ν_a-COC) hervorzuheben. Infolge des hohen Extinktionskoeffizienten dieser Schwingung und der hohen Konzentration an Ethergruppen[51] ist die zugehörige Bande auch im späteren PU noch sehr intensiv. Zuletzt sei auf die Absorptionsbanden der aliphatischen CH-Streckschwingungen (Methyl- und Methylengruppen, Ensemble bei 3065 – 2720 cm^{-1}) und des Umbrella-Modes der Methylengruppe (~ 1374 cm^{-1}) verwiesen. Beide Absorptionsbereiche eignen sich als innere Standards bei der quantitativen Analyse von IR-Banden von PU9010, also zur Normierung von Peakintensitäten (Erläuterungen dazu s. Kap. 5.4.5). Bei den verbleibenden Banden im Fingerprintbereich handelt es sich um CH-Deformationsschwingungen sowie Gerüstschwingungen, welche nicht ohne Weiteres zuordenbar sind und in den IR-Spektren von PU9010 aufgrund ihrer geringen Intensität keine Rolle spielen.

[51] Wie in Kap. 3 erwähnt, liegen in kommerziellen PUs i. d. R. deutlich mehr Ether- bzw. Estergruppen (Polyether- bzw. Polyester-PUs) als Urethangruppen vor. Dies ist leicht am Beispiel der hier verwendeten Polyole sichtbar: Die durchschnittliche Anzahl von Propylenethereinheiten pro Molekül beträgt etwa 35 (Diol) bzw. 6 (Triol); die maximale Anzahl an Urethangruppen im späteren PU allerdings nur 2 (Diol) bzw. 3 (Triol).

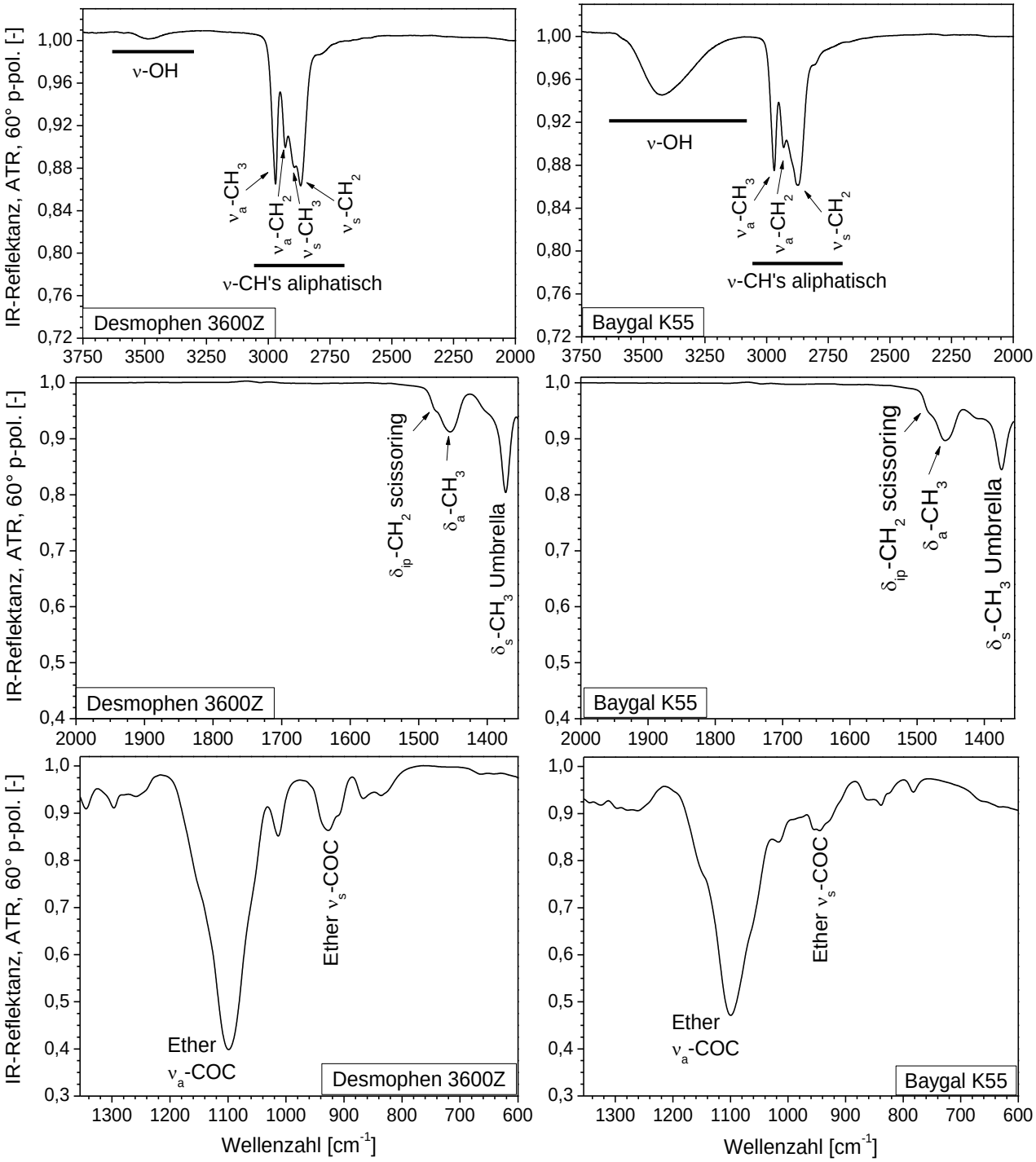


Abb. 4.2: IR-Spektrum der Diolkomponente (Desmophen 3600Z, jeweils links) und der Triolkomponente (Baygal K55, jeweils rechts) des Basisklebstoffs PU9010

4.1.1.2 Isocyanatkomponente (Härter)

Die verwendete Isocyanatkomponente (Desmodur VP.PU 1806, Covestro) ist ein Gemisch der drei in Abb. 4.3 dargestellten Stellungsisomere von Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Es handelt sich um aromatische, bifunktionelle Isocyanate mit geringer Molmasse (s. auch Tab. 4.2); bei Reaktion

mit den Alkoholen werden sie also als lineare, kurze Kettenabschnitte ins PU-Netzwerk eingebaut[52]. Während reines 4,4‘-MDI bei Raumtemperatur kristallin vorliegt, ist das MDI-Isomerengemisch nicht kristallisierfähig. Dank seiner geringen Viskosität bei Raumtemperatur (s. Tab. 4.2) kann es problemlos mit den Polyolen mittels Magnetrührer vermischt werden. Zwecks Unterdrückung der Reaktion mit Wasser (s. Abschnitt 3.1.2) aus der Atmosphäre wird die Isocyanatkomponente in getrockneter Luft (Handschuhkasten, Taupunkt -55 °C) gelagert.

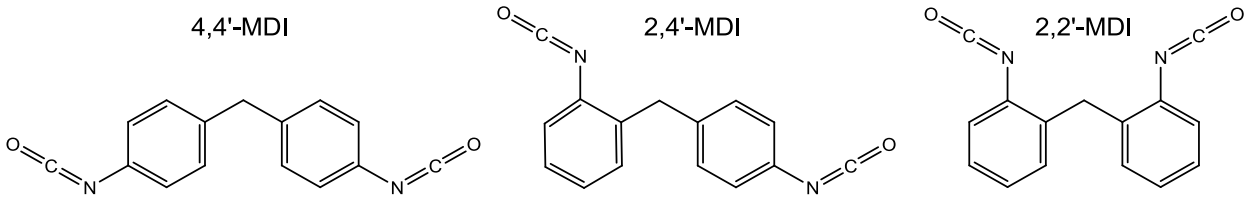


Abb. 4.3: Strukturformeln der Isomere von Diphenylmethandiisocyanat (MDI)

Tab. 4.2: Bestandteile und wichtige Daten der Isocyanatkomponente *Desmodur VP.PU 1806* [132, 133]

Bestandteil	Anteil [m%]	Funktionalität	Molmasse [g/mol]	Viskosität bei 25 °C [mPa·s]	Dichte bei 25 °C [g/cm^3]
4,4‘-MDI	46,84	je 2	je 250	Gemisch insgesamt: 12 ± 2	Gemisch insgesamt: ~ 1,21
2,4‘-MDI	53,05				
2,2‘-MDI	0,11				

Abschließend wird das IR-Spektrum von Desmodur VP.PU 1806 diskutiert (Abb. 4.4). Die stärkste Bande bei 2247 cm^{-1} gehört zur asymmetrischen Streckschwingung der Isocyanatgruppe; ihre symmetrische Streckschwingung ist ebenfalls nachweisbar bei 1415 cm^{-1}. Ein geringer Anteil an Isocyanatgruppen liegt in dimerisierter Form vor, wie an der Bande der Carbonylstreckschwingung von Uretdion bei 1778 cm^{-1} zu erkennen ist. Isocyanurat bzw. Carbodiimid (s. Abschnitt 3.1.3) sind gemäß dem IR-Spektrum nicht vorhanden, da bereits die intensiven Absorptionsbanden der Carbonylstreckschwingung (Isocyanurat, 1715 – 1689 cm^{-1} [1]) bzw. der asymmetrischen Streckschwingung (Carbodiimid, 2180 – 2090 cm^{-1}, s. Anhang 13.2) fehlen. Ferner sind keine Harnstoffgruppen nachweisbar, deren Carbonylstreckschwingung zwischen 1715 und 1636 cm^{-1} (s. Anhang, Kap. 13.2) absorbiert. Der Peak bei 3390 cm^{-1} kann somit auch nicht zur Aminstreckschwingung von Harnstoffgruppen gehören (allg. bei 3440 – 3200 cm^{-1} [136]); seine Zuordnung ist ungewiss. Der Rest des Spektrums ist von den für aromatische Moleküle typischen Schwingungen des Phenylenrings geprägt. Die aromatischen CH-Streckschwingungen absorbieren bei ≤ 3200 cm^{-1}, also insgesamt bei etwas höheren Wellenzahlen als ihre aliphatischen Pendants (bei ≤ 3065 cm^{-1}, s. Anhang 13.2). Ihre jeweiligen Absorptionsbereiche können hier aufgrund der Absorption der Methylengruppen nicht klar voneinander abgegrenzt werden (Ensemble bei 3200 – 2700 cm^{-1}). Der Phenylenring weist außerdem Ringschwingungen auf, welche je nach chemischer Umgebung

[52] Im Vergleich zu Isocyanat-Prepolymeren sind niedermolekulare Isocyanate flüchtiger und somit toxischer.

(Substituenten) und Schwingungskopplung zahlreiche Banden verursachen. Wie im Spektrum zu sehen ist, absorbiert er mit Isocyanatgruppen als Substituent bei 1609 cm^{-1} und 1577 cm^{-1} und im Fall einer mit der Isocyanatgruppe gekoppelten Schwingung (wesentliche Beteiligung der asymmetrischen Isocyanatstreckschwingung, siehe [1] bzw. Anhang, Kap. 13.2.1) bei 1525 cm^{-1}.

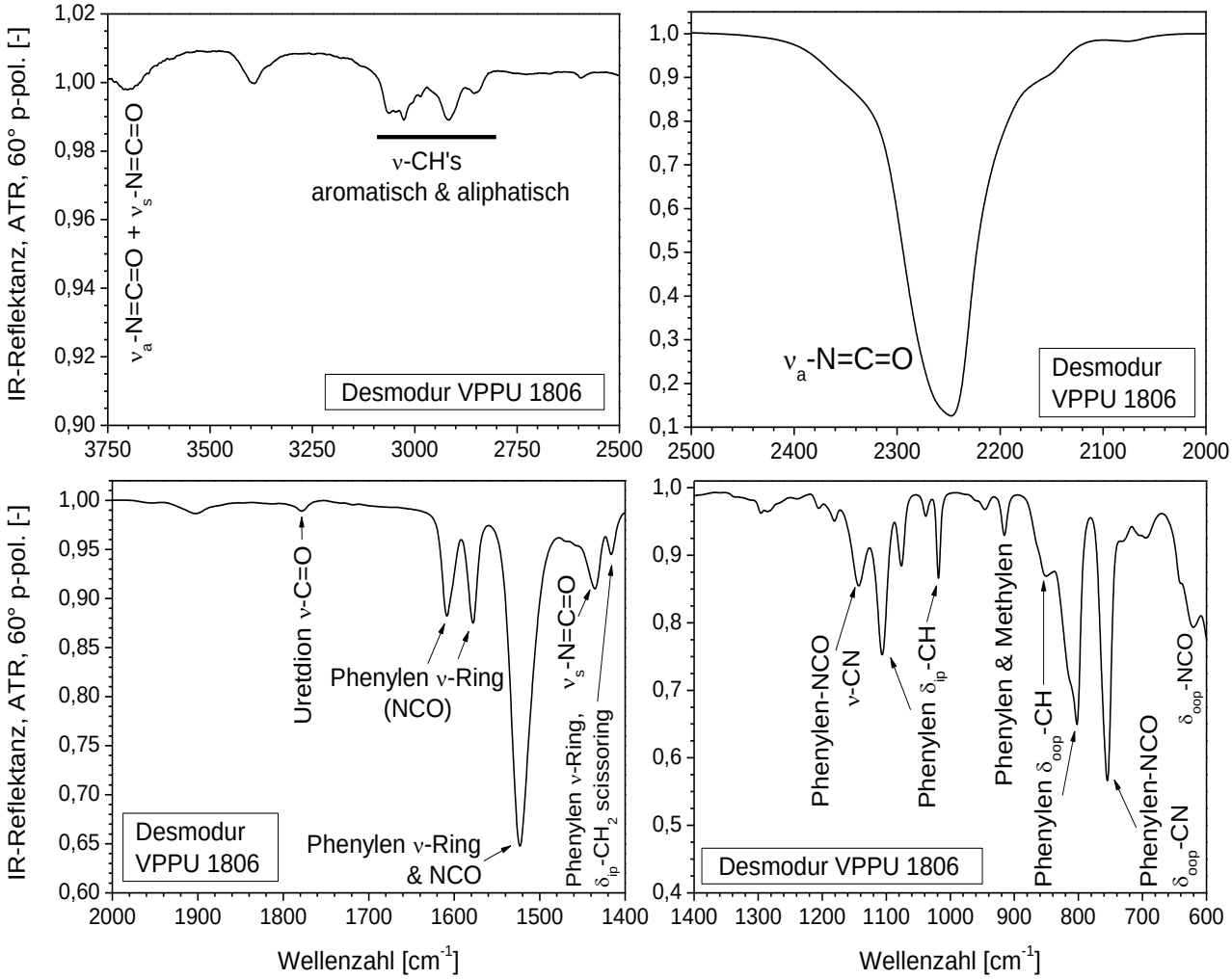


Abb. 4.4: IR-Spektrum der Isocyanatkomponente des Basisklebstoffs PU9010 (Desmodur VP.PU 1806)

4.1.2 Herstellung von PU9010

4.1.2.1 Rezeptur

Die Zusammensetzung des Basis-PUs ist dieselbe wie jene der vorangegangen Arbeiten [28, 29, 44, 45], auf denen diese Arbeit aufbaut. Sie ist durch zwei Merkmale gekennzeichnet, welche (gemäß der Anforderung in Kap.2) einen chemisch stabilen Ausgangszustand (s. Kap. 6.1.1) und Viskoelastizität bei Raumtemperatur gewährleisten (s. Kap. 6.1.3):

1) Die anfängliche Anzahl von NCO- und OH-Gruppen im Reaktivgemisch ist gleich (*Stöchiometrie*). Bei geeignetem Vernetzungsregime (Abschnitt 4.1.2.3) wird so ein chemisch stabiler

Zustand erreicht, d. h. die Anzahl verbleibender reaktiver Gruppen ist minimal, und sie können nicht mehr miteinander reagieren, bedingt durch räumliche Trennung.

2) Das Mengenverhältnis von Triol und Diol (und somit die Vernetzungsdichte) ist so eingestellt, dass sich das PU bei Raumtemperatur viskoelastisch verhält (s. Kap. 6.1.2 und 6.1.3). Die relative Anzahl der vom Triol bzw. Diol beigesteuerten OH-Gruppen beträgt 90 % bzw. 10 %. Dieses Molzahlverhältnis der OH-Gruppen ist namensgebend für das Basis-PU: ‚***PU9010***'.

Die resultierenden Einwaagen aller Eduktkomponenten (samt Herleitung der zugrunde liegenden Formeln) finden sich im Anhang (Kap. 13.1).

4.1.2.2 Arbeitsschritte der Ansatzherstellung

Die Synthese des Basisklebstoffs findet in getrockneter Luft (Taupunkt -55 °C, 0,07 % r. F.) in einem Handschuhkasten mit angegliederter Schleuse statt. Die wasserarme Atmosphäre minimiert die Seitenreaktion von Wasser mit Isocyanat und ist somit essentiell zur Gewährleistung eines reproduzierbaren, definierten Reaktivansatzes. Dieser wird wie folgt hergestellt (Verarbeitung zu Bulkproben bzw. Klebungen s. entsprechende Abschnitte in Kap. 5):

1) Einwaage (Grobdosierung durch Auskippen aus Gebinde, Feindosierung mittels Plastikspritze) von Diol- und Triolkomponente in ein Becherglas
2) Homogenisieren (Magnetrührer) der Alkoholmischung: 15 min
3) Entgasen (in Schleuse mittels Vakuumpumpe *Edwards E1M18*) der Alkoholmischung: 10 min
4) Langsames Hinzugeben des Isocyanats (Gießen aus Plastikbecher mit zuvor abgewogener, stöchiometrischer Menge) unter stetigem Rühren
5) Homogenisieren (Magnetrührer) des Reaktivansatzes: 15 min weiteres Rühren
6) Entgasen (in Schleuse mittels Vakuumpumpe *Edwards E1M18*) des Reaktivansatzes: 15 min

Schritt 6 entzieht zuvor eingerührte Luft sowie CO_2, welches sich bei der Reaktion von Isocyanat mit Wasser aus den Polyolen (geringer Restgehalt an Wasser von < 0,05 Gew.-%, s. Kap. 4.1.1) bildet. So werden blasenfreie Proben gewährleistet. Schritt 3 wird durchgeführt, um die Gasentwicklung und die benötigte Zeit bei Schritt 6 zu reduzieren.

4.1.2.3 Vernetzungsregime

Die Vernetzung wird, wie auch die Ansatzherstellung, in getrockneter Luft (s. Kap. 4.1.2.2) durchgeführt zwecks Unterbindung der Reaktion von Isocyanat mit Wasser. Sie besteht aus folgenden zwei Schritten, welche zu einem maximalen Vernetzungsgrad führen ([134], s. auch Kap. 6.1.1 für die Diskussion der IR-Spektren des derart vernetzten trockenen Ausgangszustands).

1) ‚RTV': Raumtemperaturvernetzung (23 – 25 °C), 7 Tage
2) ‚NV': Nachvernetzung bei 60 °C, 7 Tage

4.2 Industrieklebstoff Körapur

Der untersuchte Industrieklebstoff wird von Kömmerling unter dem Handelsnamen Körapur 666/90 verkauft. In der Arbeit wird er abkürzend stets als ‚Körapur' bezeichnet. Wie bei PU9010 handelt es sich bei Körapur um ein 2K-PU. Wie in den folgenden Abschnitten deutlich wird, unterscheidet sich Körapur grundlegend von PU9010: Es enthält Füllstoffpartikel (Kreide) und enthält Estereinheiten anstelle von Ethereinheiten. Körapur kann also als gefülltes Polyester-PU klassifiziert werden.

4.2.1 Ausgangskomponenten

4.2.1.1 Alkoholkomponente (Harz)

Die Alkoholkomponente (‚Körapur 666/90 Komp. A') bzw. das Harz von Körapur liegt im Anlieferzustand als pastöse, weiße Masse vor. Wie für industrielle PUs üblich, wird die Zusammensetzung vom Hersteller nicht angegeben (Tab. 4.3). Die fehlende Auflistung von Bestandteilen im Sicherheitsdatenblatt bedeutet, dass keine stark gesundheitsschädlichen Substanzen enthalten sind.

Tab. 4.3: Wichtige Daten der Alkoholkomponente von Körapur gemäß Sicherheitsdatenblatt [135]

Bestandteile	Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	Dichte bei 20 °C [g/cm^3]
nicht angegeben	60.000 (strukturviskos)	1,73

Das IR-Spektrum in Abb. 4.5 gibt Aufschluss über die Hauptbestandteile der Alkoholkomponente. Die zwangsläufig enthaltenen Hydroxylgruppen sind anhand ihrer Streckschwingung (3610 cm^{-1} bis 3115 cm^{-1}) nachweisbar. Der Absorptionsbereich der CH-Streckschwingungen bei ≤ 3050 cm^{-1} und das Fehlen sämtlicher Phenylenschwingungen belegen, dass die Alkoholkomponente rein aliphatisch ist. Ferner liegen keine Methylgruppen vor (keine Bande des Umbrella-Modes bei 1374 cm^{-1}), sondern nur Methylengruppen (Peaks bei 2930/2855 cm^{-1}). Auch Ether-Wiederhol-einheiten sind als Bestandteil ausgeschlossen, da insb. die Bande der stark absorbierenden asymmetrischen Streckschwingung bei 1100 cm^{-1} (vgl. hohe Intensität bei Diol und Triol von PU9010, Kap. 4.1.1.1) nicht vorhanden ist. Der Ausschluss von Ethereinheiten legt die Vermutung nahe, dass es sich um ein Polyester-Alkohol handelt. Diese Vermutung wird durch die Bande bei 1744 cm^{-1} bestätigt, die zur Carbonylstreckschwingung der Estergruppe gehört. Ihre weniger intensiven C-O-C-Streckschwingungen (allg. Lage der Peakmaxima gemäß [136]: asymmetrisch bei 1275 – 1185 cm^{-1}, symmetrisch bei 1160 – 1050 cm^{-1}) sind nur als breiter Absorptionsuntergrund im entsprechenden Wellenzahlbereich angedeutet. Die besonders intensive Bande bei 1412 cm^{-1} kann, zusammen mit jenen bei 1795/873/712 cm^{-1}, eindeutig der Carbonatgruppe von Calcit (Summenformel $CaCO_3$, ugs. Kreide) zugeordnet werden, wobei speziell die Bande bei 712 cm^{-1} auf diese Modifikation von $CaCO_3$ (vs. amorphe oder andere kristalline Formen) hinweist [137, 138]. Im Einklang mit ihrer weißen Farbe und pastösen Beschaffenheit enthält die Alkoholkomponente also $CaCO_3$-Partikel, welche als Füllstoff für Kunst- bzw. Klebstoffe zum Einsatz kommen.

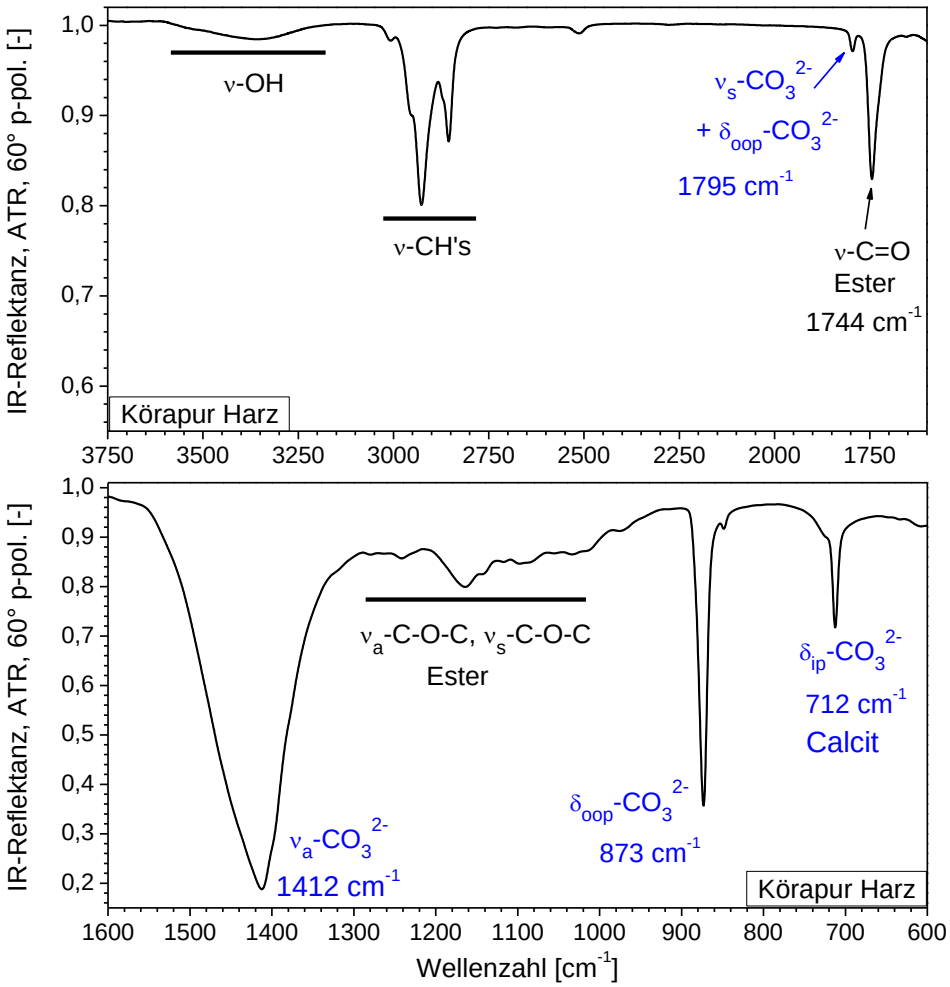


Abb. 4.5: IR-Spektrum der Alkoholkomponente von Körapur (‚Körapur 666/90 Komp. A')

4.2.1.2 Isocyanatkomponente (Härter)

Die Isocyanatkomponente von Körapur (‚Köracur TH 650 Komp. B') enthält gemäß Sicherheitsdatenblatt (Tab. 4.4) MDI-Isomere sowie Homologe (= höhermolekulare Ketten mit Methylen-Phenyl-Isocyanat-Wiederholeinheit). Das IR-Spektrum von Köracur (Abb. 4.6) ist jenem des Isomerengemischs von MDI (Abb. 4.4) sehr ähnlich. Alle Banden sind vergleichbar, inkl. jene bei 1778 cm^{-1}, welche die Existenz von Uretdion belegt. Der einzige qualitative Unterschied betrifft die bei Köracur vorliegende Absorption bei 1765 – 1635 cm^{-1}, welche typisch für Carbonyle ist. Angesichts der Reaktivität von Isocyanat gegenüber Wasser sind zunächst *Harnstoff*-Carbonyle[53] anzunehmen. Die dann zu erwartende Streckschwingungsbande der Harnstoff-Amine ist jedoch nicht nachweisbar

Tab. 4.4: Wichtige Daten der Isocyanatkomponente von Körapur gemäß Sicherheitsdatenblatt [139]

Bestandteile	Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	Dichte bei 20 °C [g/cm^3]
MDI Isomere und Homologe	250	1,23

[53] Absorptionsmaxima: freie Harnstoff-Carbonyle bei 1715 – 1695 cm^{-1}, einfach H-geb. bei 1670 – 1658 cm^{-1} [1, 85, 88], zweifach H-geb. bei 1645 – 1636 cm^{-1} [1, 84, 85, 88, 89], s. Anhang, Kap. 13.2

(Absorption allg. bei 3440 – 3200 cm^{-1} [136]), denn die Bande bei 3390 cm^{-1} unterscheidet sich nicht von jener im Spektrum des MDI-Isomerengemischs (Diskussion s. Kap. 4.1.1.2). Neben Harnstoff-Carbonylen können auch die isocyanatbasierten Uretonimin- und Isocyanuratgruppen (s. Kap. 3.1.3) für die Absorption verantwortlich sein. Die Streckschwingung von Uretonimin absorbiert bei 1716 cm^{-1}; jene von Isocyanurat bei 1715 – 1689 cm^{-1} [1]. Insgesamt liegen in Köracur neben MDI-Isomeren und Homologen also Spuren von Harnstoff, Uretonimin und/oder Isocyanurat vor.

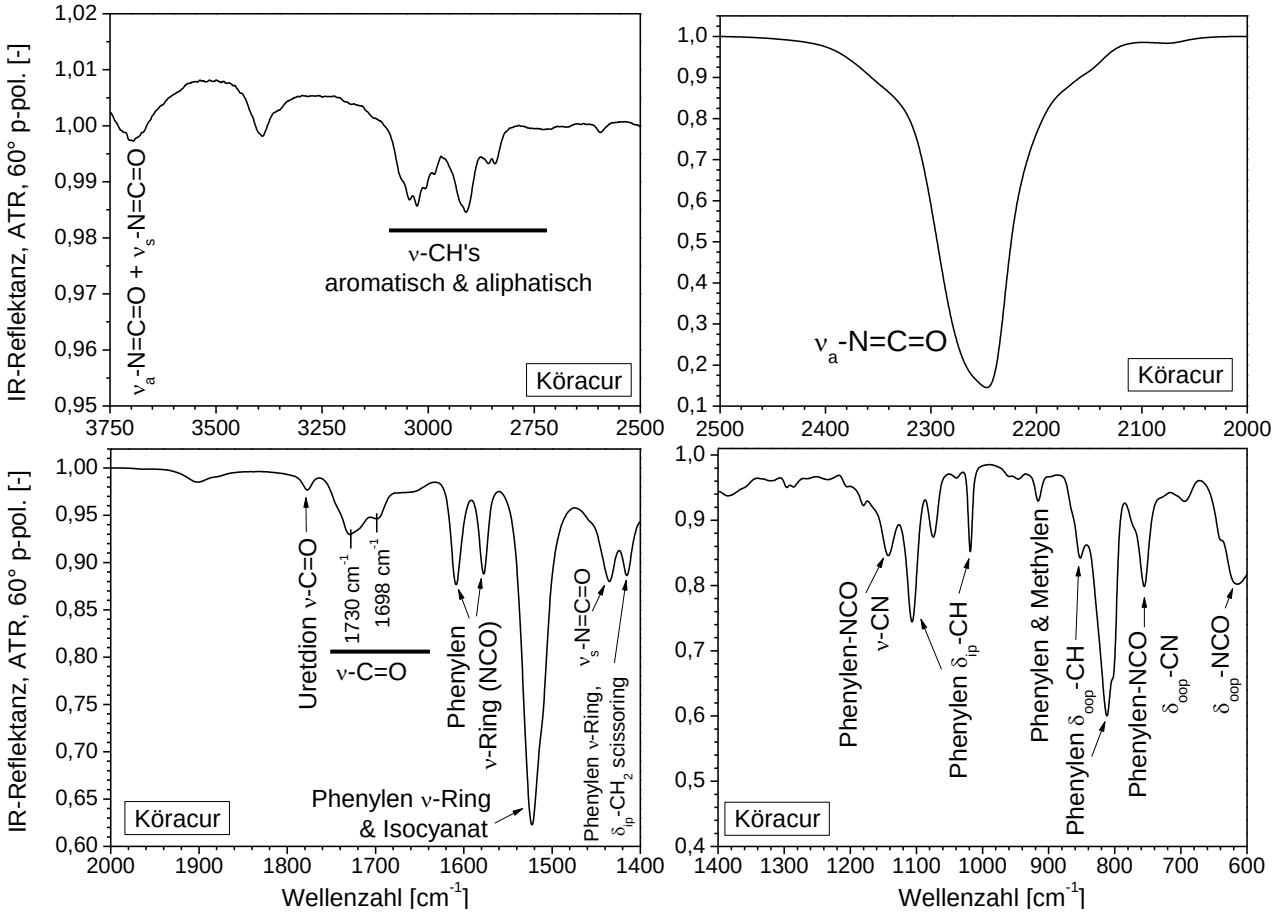


Abb. 4.6: IR-Spektrum der Isocyanatkomponente (Köracur TH 650 Komp. B) von Körapur

4.2.2 Herstellung von Körapur

Nachfolgend wird die Herstellung maximal vernetzter, in trockenen Bedingungen chemisch stabiler (Kap. 6.2.1) Proben geschildert. Wie bei PU9010 wird in getrockneter Luft (Handschuhkasten, Taupunkt -55 °C) gearbeitet zur Unterdrückung der Reaktion von Isocyanat und Wasser.

4.2.2.1 Arbeitsschritte der Ansatzherstellung

Ausgangspunkt sind von der Kömmerling AG gelieferte Mischkartuschen, in denen Alkohol- und Isocyanatkomponente abgefüllt und durch eine Scheibe voneinander getrennt sind. Nachfolgende Schritte führen zu einem optimal durchmischten Reaktivansatz. Ab Schritt 3 sind 90 min Zeit zur

Verarbeitung zu den gewünschten Proben [140]. Schritt 4 ergibt ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zur effizienten Entgasung des viskosen Reaktivansatzes (50000 mPa·s [140]). Analog zu PU9010 (Kap. 4.1.2.2) stellt das Entgasen sicher, dass die Proben keine Poren enthalten[54].

1) Einspannen in Kartuschenpistole
2) Andrehen eines Mischstabs (mitgeliefert vom Hersteller) an die Trennscheibe
3) Manuelles Mischen durch Ziehen und Drücken der Trennscheibe: 10 min
4) Aufteilen des Reaktivansatzes in 4 Plastikbecher (Durchmesser: 5 cm)
5) Entgasen des Ansatzes in Schleuse mittels Vakuumpumpe (*Edwards E1M18*): 10 min

4.2.2.2 Vernetzungsregime

Der Hersteller gibt kein Protokoll zur maximalen Vernetzung an. Es wird lediglich eine etwa eintägige Aushärtung an Raumluft (d. h. undefinierten Feuchtebedingungen) empfohlen [140]. Zum Erhalt eines definierten, maximal vernetzten PUs wird deswegen folgendes Vernetzungsregime etabliert:

1) , *RTVtL*‘: Raumtemperaturvernetzung (23 – 25 °C) in getrockneter Luft, 7 Tage
2) , *NVtL*‘: Nachvernetzung bei 60 °C in getrockneter Luft, 7 Tage
3) , *NVfL*‘: Nachvernetzung bei 60 °C in feuchter Luft mit 100 % r. F., 2 Tage

Zuerst wird die maximale Anzahl an Urethangruppen erzeugt, analog zu PU9010 über eine RTV und NV bei 60 °C in getrockneter Luft[55]. Wie in Abb. 4.7 oben gezeigt, ist sogar nach 1 Woche NVtL noch Isocyanat in signifikanter Menge vorhanden (Bande bei 2247 cm^{-1}), während die Hydroxylgruppen bereits nach der RTV nicht mehr nachweisbar sind (kein Absorptionsuntergrund bei 3730 – 2760 cm^{-1}). Wie für industrielle 2K-PUs üblich, ist Körapur also mit einem initialen Isocyanatüberschuss formuliert. Weiterer Beleg hierfür ist die Existenz von Carbodiimid nach der NVtL (Dublett bei 2180 – 2090 cm^{-1}), denn dieses bildet sich per Kondensation zweier Isocyanatgruppen und folglich nur bei Isocyanatüberschuss[56]. Die nach der NVtL vorliegenden Isocyanat- und Carbodiimidgruppen werden durch eine Nachvernetzung an *feuchter* Luft (NVfL) zur Reaktion mit eindiffundierendem Wasser gebracht, bis sie nur noch knapp nachweisbar sind. Beide Spezies reagieren dabei zu Harnstoff (s. Kap. 3.1.2 und 3.1.3), was durch den Absorptionszuwachs im Bereich seiner Amin- und Carbonylstreckschwingung belegt wird (s. Abb. 4.7 oben, bei 3350/1680 cm^{-1}). Im Gegensatz zur Proben*oberfläche* ist Isocyanat nach *1 d* NVfL im *Innern* von Bulkproben (Dicke hier 2 mm) noch nachweisbar (Abb. 4.7 unten, Kommentar zu sonstigen Unterschieden zwischen Ober- und Schnittfläche s. Kap. 5.4.7). Die Dauer der NVfL wird deswegen auf *2 d* erhöht und so eine längere Zeit zur Diffusion von bzw. Reaktion mit Wasser im Probeninnern gewährleistet.

[54] Poren können hier nur durch CO_2 aus der Reaktion von Isocyanat mit Wasser aus dem Harz entstehen.
[55] Wie bei PU9010 wird durch die Erwärmung auf 60 °C die molekulare Beweglichkeit deutlich erhöht (vgl. trockener Referenzzustand: 60 °C ≙ oberes Ende des kalorischen Glasübergangs, Kap. 6.2.2).
[56] Zusätzlich ist die Rückreaktion von eventuell vorhandenem Uretonimin (s. Abschnitt 4.2.1.2) zu Carbodiimid und Isocyanat als Ursache für die Carbodiimidentstehung denkbar (s. Kap. 3.1.3). Die Carbonylbande gibt allerdings keine Hinweise auf die Konsumption von Uretonimin (keine Intensitätsabnahme bei 1716 cm^{-1}).

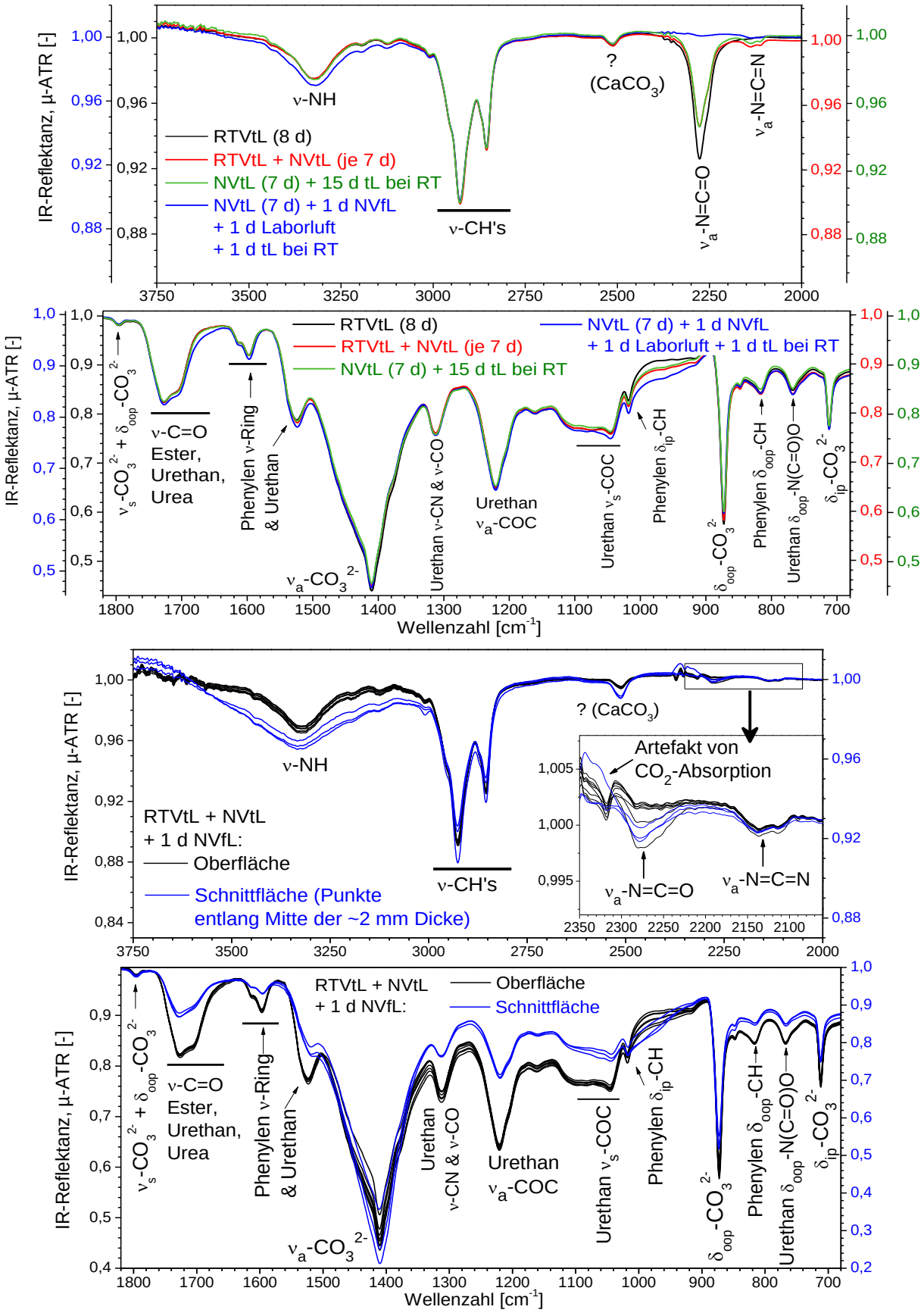


Abb. 4.7: µ-ATR-Spektren von Körapur: Probenoberfläche für verschiedene Vernetzungsstadien (oben) sowie Oberfläche vs. Mitte einer Querschnittsfläche einer 2 mm dicken Probe nach 1 d NVtL (unten)

5 Experimentelles Vorgehen und theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel enthält Erläuterungen zur Vorgehensweise bei Alterung, Aufbewahrung und Transport der untersuchten Proben (Abschnitte 5.1 und 5.2) sowie theoretische Grundlagen und methodische Details zu den Experimenten (Abschnitte 5.3 bis 5.7). Weiterführende Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen können u. a. in folgenden Quellen nachgelesen werden:

- Diffusion, insb. in Polymeren (Kap. 5.3): [141-143]
- IR-Spektroskopie (Kap. 5.4): [144-147]
- DSC, kalorischer Glasübergang (Kap. 5.5): [148-150]
- Polymer- und Kontinuumsmechanik (Kap. 5.6): [151, 152]
- PF-QNM und SFM (Kap. 5.7): [153-157]

5.1 Alterungsregime und zusätzliche Alterungsbedingungen

Die hygrothermale Alterung der PU-Proben findet an 60 °C warmer, mit Wasser gesättigter Luft (100 % r. F.) bis zu einem Jahr lang statt (Begründung der Wahl der Alterungsbedingungen siehe Kap. 2).

Zusätzlich zu diesem Alterungsregime wurden im Rahmen ergänzender Untersuchungen weitere Alterungsbedingungen realisiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der hygrothermalen Alterung bei geringeren Wassergehalten (Erläuterungen in Kap. 2), welche über gesättigte wässrige Salzlösungen eingestellt werden[57]. Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über alle vorkommenden Alterungsbedingungen.

Tab. 5.1: Hauptalterungsregime (blau) und weitere Alterungsbedingungen der untersuchten Proben

Alterungs-medium	**T [°C]**	**rel. Luftfeuchte [%]**	**absoluter H_2O-Gehalt [g(H_2O)/kg(Luft)]**	**Einstellung der Luftfeuchte über…**
Luft	60	29	38	gesättigte wässrige $MgCl_2$-Lösung
Luft	60	67	94	gesättigte wässrige $NaNO_3$-Lösung
Luft	60	95	143	gesättigte wässrige K_2SO_4-Lösung
Luft	60	100	152	destilliertes Wasser
Wasser (destilliert)	23	/	/	/

[57] Bei den mittels $MgCl_2$ und $NaNO_3$ eingestellten relativen Feuchten in der Tabelle handelt es sich um die Gleichgewichtswerte gemäß der Literatur [158, 159]. Eigene Messungen ergaben leicht tiefere Werte von 26 % bzw. 64 % r. F. Für K_2SO_4 wurden in der Literatur nur Werte bis 50 °C gefunden. Bei 50 °C beträgt die relative Feuchte 96 % [159, 160]. Der eigens gemessene Wert von 95 % ist also eine schlüssige Fortsetzung.

5.2 Lagerung und Transport der Proben

Nach ihrer Herstellung werden die PU-Proben bei Raumtemperatur in getrockneter Luft (Handschuhkasten, Taupunkt ca. -56 °C, absolute Wasserkonzentration ca. 0,01 g(H_2O)/kg(Luft), relative Feuchte für 23 °C ≈ 0,07 %) bis zu ihrer Charakterisierung bzw. Alterung gelagert. Dies ist eine notwendige Bedingung zum Erreichen bzw. Aufrechterhalten eines reproduzierbaren, stabilen Ausgangszustands (trockener Referenzzustand, s. Kap. 6). Auch die Rücktrocknung erfolgt im Handschuhkasten unter diesen Bedingungen.

Die hygrothermale Alterung findet in Exsikkatoren statt, welche sich jeweils in einem auf 60 °C geheizten Alterungsofen befinden. Zur Einstellung der Luftfeuchte sind die Exsikkatoren im unteren Drittel mit Wasser bzw. der entsprechenden Salzlösung gefüllt. Über der Flüssigkeit ist eine löchrige Keramikplatte positioniert, welche als Lagerplattform der zu alternden Proben dient. Die Proben für IR-Spektroskopie, DSC und PF-QNM werden auf kleinen Polystyrol-Schachteln in den Exsikkator gelegt. Die IR- und DSC-Proben für werden dabei anfangs so angewinkelt, dass beide Seitenflächen Luftkontakt (beidseitige Wasseraufnahme) haben. Zur platzsparenden Lagerung der sehr zahlreichen Zugproben dienen Teflon-Gestelle, welche ebenfalls einen beidseitigen Luftkontakt gewährleisten (Probenabstand ca. 1 mm, s. Abb. 5.1). Die Alterung der Klebproben erfolgt ebenfalls in Exsikkatoren, wobei die Klebungen direkt auf eine Keramikplatte gelegt werden.



Abb. 5.1: Exsikkator und Gestell (hier ohne Deckel) zur Lagerung der Zugproben während der Alterung (hier mit Zugproben aus PU9010)

Der Transport der gealterten Proben zum jeweiligen Messgerät (Transportdauer ca. 5 min) findet ebenfalls in feuchter Umgebung statt, um die Rücktrocknung zu verhindern. Die mittels IR-Spektroskopie und DSC charakterisierten Proben werden in einem kleinen Exsikkator mit feuchter Luft (100 % r. F., generiert über destilliertem Wasser) transportiert; die Zugproben werden in einen wassergefüllten Becher getaucht. Bei den Klebproben entfallen derartige Maßnahmen, da sich die Prüfmaschine direkt neben dem Alterungsofen befindet.

5.3 Wasseraufnahme und -diffusion: gravimetrische Charakterisierung

5.3.1 Wasseraufnahme von Polymeren: allgemeine Anmerkungen

Die Wasseraufnahme von Polymeren bzw. allgemein die Stoffaufnahme eines Mediums setzt sich aus zwei Schritten zusammen, nämlich dem Übertritt des Stoffs von der Umgebung in das Medium (Adsorption und Lösen an der *Phasengrenze*) und dem Stofftransport *im Medium*. Triebkraft ist dabei der Unterschied im chemischen Potential des Stoffs in der Umgebung und im Medium[58].

Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 enthalten grundlegende thermodynamische und kinetische Aspekte zur Wasseraufnahme von Polymeren. Kapitel 5.3.2 behandelt dabei das Löseverhalten und Kapitel 5.3.3 die Transportkinetik im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten *Diffusionsmodelle* (Ficksche Diffusion und Langmuir-Diffusion). Beim betrachteten Stofftransport handelt es sich also um die (Netto-)*Diffusion* des Stoffs infolge von chemischen Potentialgradienten[59].

Auf die Zusammenhänge zwischen Absorptionsverhalten und molekularen Eigenschaften (z. B. Diffusantengröße, Vernetzungsgrad, Art und Anzahl funktioneller Gruppen des Polymers) wird in dieser Arbeit kaum eingegangen. Hauptgrund hierfür ist die *makro*skopische Natur der zugrunde gelegten (gravimetrischen) Experimente, welche keinen Rückschluss auf die zugrunde liegenden *mikro*skopischen Vorgänge zulässt. Auch eine erfolgreiche Datenanpassung mit einem mikroskopischen Modell validiert letzteres nicht *per se*. In [162] heißt es zu mikroskopischen Interpretationen bzw. Modellen wie folgt (S. 15, übersetzt aus dem Englischen): „Eine Literaturrecherche legt viele Fälle von Polemik zwischen Forschern offen, welche für dieselben Daten unterschiedliche Modelle vertreten, und oft liegen wahrscheinlich beide Parteien nicht richtig." Hinzu kommt, dass bei der Interpretation der Wasseraufnahme in Polymeren entropische Aspekte oft vernachlässigt und stattdessen nur enthalpiebestimmende Faktoren (intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. Wasserstoffbrücken) betrachtet werden. Weitere Kommentare zur Interpretation experimenteller Daten zur Wasseraufnahme finden sich im Kontext der vorgestellten Diffusionsmodelle (Einleitung zu Kap. 5.3.3).

[58] Dies auch für die Wasserabgabe bzw. allgemein die Desorption. Absorption und Desorption sind allerdings hinsichtlich ihrer Randbedingungen nicht symmetrisch, da die chemischen Potentialdifferenzen sich unterscheiden. Während der Wasseraufnahme eines zunächst trockenen Polymers an feuchter Luft zum Beispiel treten Potentialdifferenzen von Wasser im Polymer und Wasser in der *feuchten* Luft auf; bei der Wasserabgabe eines zunächst gesättigten Polymers an trockener Luft sind es die Potentialdifferenzen von Wasser im Polymer und Wasser in der *trockenen* Luft.

[59] Die allgemeine Definition von Diffusion ist der Materietransport von einem Teil eines Systems zum anderen infolge zufälliger molekularer Bewegung [141], wobei letztere thermischen Ursprungs ist (Brownsche Molekularbewegung). Diffusion findet also auch in Abwesenheit chemischer Potentialgradienten statt, wobei der *Netto*teilchenstrom dann null beträgt. Diffusion im engeren Sinne bezieht sich hingegen auf die *Netto*diffusion infolge chemischer Potentialgradienten [142, 161].

5.3.2 Thermodynamik der Wasseraufnahme: Löseverhalten

Für ein System aus zwei Phasen α und β lautet die Gleichgewichtsbedingung in Bezug auf jede vorhandene Komponente i:

$$\mu_i^{\alpha}(p,T,x_i^{\alpha}) = \mu_i^{\beta}(p,T,x_i^{\beta}) \tag{5.1}$$

mit μ_i^{α} chemisches Potential (nach Gibbs) der Komponente i in der Phase α
μ_i^{β} chemisches Potential (nach Gibbs) der Komponente i in der Phase β
p, T, x_i Druck, Temperatur, Stoffmengenanteil (Molenbruch) von i (in der Phase α bzw. β)

Bei der in dieser Arbeit vorliegenden Situation handelt es sich bei den Phasen um feuchte Luft einerseits und Polyurethan andererseits. Das Polyurethan entspricht einer kondensierten Mischphase. Bei gegebenen Werten für p und T lautet das chemische Potential von Wasser in PU somit:

$$\mu_{H2O}^{PU}(p,T) = \mu^{H2O}(p,T) + RT\ln\left(a_{H2O}^{PU}\right) = \mu^{H2O}(p,T) + RT\ln\left(\gamma_{H2O}^{PU}\cdot x_{H2O}^{PU}\right) \tag{5.2}$$

mit $\mu^{H2O}(p,T)$ chemisches Potential von reinem Wasser bei gegebenen p, T
R universelle Gaskonstante, ≈ 8,314 J/K/mol
a_{H2O}^{PU} Aktivität von Wasser in PU, $a_{H2O}^{PU} = \gamma_{H2O}^{PU}\cdot x_{H2O}^{PU}$
γ_{H2O}^{PU} Aktivitätskoeffizient von Wasser in PU

Feuchte Luft ist eine mehrkomponentige Gasphase. Sie kann, bei hinreichend geringem Druck wie dem hier gegebenen Atmosphärendruck, als ideales Gas angesehen werden. Die Fugazitäten der Komponenten entsprechen dann dem jeweiligen Partialdruck, und das chemische Potential von Wasser(dampf) in der feuchten Luft lautet:

$$\mu_{H2O(g)}^{Luft}(p,T) = \mu^{H2O}(p,T) + RT\ln\left(\frac{f_{H2O}^{Luft}(p_i,T)}{f^{H2O}(p,T)}\right) = \mu^{H2O}(p,T) + RT\ln\left(\frac{p_{H2O}^{Luft}}{p}\right) \tag{5.3}$$

mit $\mu^{H2O}(p,T)$ chemisches Potential von reinem Wasser(dampf) bei gegebenen p, T
$f_{H2O}^{Luft}(p_i,T)$ Fugazität von Wasser in Luft (abhängig von den Partialdrücken aller Komponenten, p_i)
$f^{H2O}(p,T)$ Fugazität von reinem Wasserdampf
p_{H2O}^{Luft} Partialdruck von Wasserdampf in der feuchten Luft, Wasserdampfdruck

Aus der idealen Gasgleichung (mit Volumen des Wasserdampfs = Volumen der feuchten Luft) folgt außerdem, dass der Quotient des Wasserdampfpartialdrucks und des Gesamtdrucks gleich dem Stoffmengenanteil von Wasser in der feuchten Luft ist:

$$\frac{p_{H2O}^{Luft}}{p} = \frac{n_{H2O}^{Luft}\,RT}{n_{gesamt}^{Luft}\,RT} = x_{H2O}^{Luft} \tag{5.4}$$

Ausgehend von Gl. 5.4 kann ferner ein Bezug zu zwei gängigen Maßen für den Wassergehalt von feuchter Luft hergestellt werden, nämlich zur relativen und zur absoluten Feuchtigkeit [163]:

- absolute Luftfeuchtigkeit: $\rho_{H2O}^{Luft} = \frac{m_{H2O}^{Luft}}{V_{feuchte\ Luft}} \overset{\text{ideales Gas}}{=} \frac{m_{H2O}^{Luft} \cdot p_{H2O}^{Luft}}{n_{H2O}^{Luft} \cdot R \cdot T} = \frac{M_{H2O} \cdot p_{H2O}^{Luft}}{R \cdot T}$ (5.5 a))

- relative Luftfeuchtigkeit: $rF = p_{H2O}^{Luft}(T) / p_{H2O,sat}(T)$ (5.5 b))

mit M_{H2O} Molmasse von Wasser
$p_{H2O,sat}$ Sättigungsdampfdruck von Wasser

Im thermodynamischen Gleichgewicht (Gl. 5.1), d. h. durch Gleichsetzen der rechten Seiten der Gleichungen 5.2 und 5.3, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil von Wasser in PU und dem Wasserdampfdruck bzw. seinem Molenbruch:

$$\gamma_{H2O}^{PU} \cdot x_{H2O}^{PU} = \frac{p_{H2O}^{Luft}}{p} = x_{H2O}^{Luft} \quad (5.6)$$

Die Skalierung der Wassergleichgewichtskonzentration im PU in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft wird also vom Aktivitätskoeffizienten des Wassers im PU bestimmt. Für eine ideale Lösung nähme letzterer den Wert 1 an, was einem linearen Anstieg des Wassergehalts in PU mit dem Wassergehalt der Luft gleichkäme. Das Modell der idealen Lösung trifft aber bei Polymerlösungen i. A. nicht zu, u. a. weil es eine Mischungsenthalpie gleich Null voraussetzt (Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten so groß wie jene in den jeweiligen Reinphasen).

Für Lösungen mit signifikanter Mischungsenthalpie liefert das *Modell der regulären Lösung* Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten. Es setzt eine binäre Mischung mit statistischer Teilchenverteilung voraus (Teilchen gleich groß, ideale Mischungsentropie) und berücksichtigt die Mischungsenthalpie über die sog. Vertauschungsenergie bzw. den sog. Wechselwirkungsparameter Ω[60]. Für $\Omega < 0$ ist die Wechselwirkung zwischen fremdartigen Teilchen (*ij* mit $i \neq j$) gegenüber jener zwischen gleichen (*ii* bzw. *jj*) begünstigt (exotherme Mischung). Für $\Omega > 0$ sind die Wechselwirkungsverhältnisse umgekehrt (endotherme Mischung), d. h. die Mischphase neigt zu Clusterbildung. Der Aktivitätskoeffizient von *i* bzw. *j* (γ_i bzw. γ_j) als Funktion ihrer Stoffmengenkonzentration kann aus der Mischungsenthalpie der regulären Lösung abgeleitet werden[61]. Konkret wird der allgemeine Ausdruck der molaren Mischungsenthalpie (Gl. 5.7 c)) mit jenem auf Basis des Wechselwirkungsparameters (Gl. 5.7 d)) gleichgesetzt und ein Koeffizientenvergleich für x_i und x_j durchgeführt.

[60] Bei der idealen und regulären Lösung sind die Teilchen beider Komponenten gleich groß. Bei Polymeren handelt es sich bei den Teilchen nicht um die Makromoleküle, sondern um Untereinheiten bzw. kurze Kettensegmente, welche als ‚Polymerzellen' [164] oder ‚Polymermoleküle' [165] bezeichnet werden. Eventuelle Größenunterschiede zwischen den gelösten Teilchen und den ‚Polymermolekülen' wirken sich nur auf den Entropieterm der freien Mischungsenthalpie aus, nicht aber auf den Enthalpieterm [165]. Vor diesem Hintergrund ist nachfolgende Betrachtung zum Aktivitätskoeffizienten qualitativ auf Polymerlösungen übertragbar. Dabei ist noch anzumerken, dass bei Polymerlösungen die Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Polymermatrix unterschiedlich stark sein können, bei Wasser als gelöstem Stoff z. B. in Form von unterschiedlich starken Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und verschiedenen funktionellen Gruppen. Die Annahme einer einzigen Wechselwirkungsstärke zwischen ungleichen Teilchen ist dann also eine Vereinfachung.

[61] Die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke für die freie Mischungsenthalpie bzw. deren Entropieterm (= ideale Mischungsentropie) und Enthalpieterm sind z. B. in [144, 165] zu finden.

Für Komponente *i* ergibt sich der Ausdruck in Gl: 5.7 e); jener für Komponente *j* ist analog.

- freie molare Mischungsenthalpie:

$$\Delta_{mix}G = RT\left(x_i \ln a_i + x_j \ln a_j\right) = RT\left(x_i \ln x_i \gamma_i + x_j \ln x_i \gamma_i\right) \quad (5.7\ a))$$

- molare Mischungsentropie (= ideale Mischungsentropie):

$$\Delta_{mix}S = -R\left(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j\right) \quad (5.7\ b))$$

- molare Mischungsenthalpie allgemein (aus Gl. 5.7 a) + b) mit $\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\,\Delta_{mix}S$):

$$\Delta_{mix}H = RT\left(x_i \ln \gamma_i + x_j \ln \gamma_j\right) = \left(RT \ln \gamma_i\right) x_i + \left(RT \ln \gamma_j\right) x_j \quad (5.7\ c))$$

- molare Mischungsenthalpie auf Basis des Wechselwirkungsparameters Ω:

$$\Delta_{mix}H = x_i\, x_j\, \Omega = \left(x_j^2\, x_i + x_i^2\, x_j\right) \Omega = \left(x_j^2\, \Omega\right) x_i + \left(x_i^2\, \Omega\right) x_j \quad (5.7\ d))$$

- Aktivitätskoeffizient γ_i aus Koeffizientenvergleich von Gl. 5.7 c) und d) für x_i (x_j analog):

$$RT \ln \gamma_i = x_j^2\, \Omega \;\Leftrightarrow\; RT \ln \gamma_i = \left(1 - x_i\right)^2 \Omega$$

$$\Leftrightarrow\; \gamma_i = \exp\left(\frac{\Omega}{RT}\left(1 - x_i\right)^2\right) \quad (5.7\ e))$$

In Abb. 5.2 links ist die zu Gl. 5.7 e) gehörige Aktivität als Funktion des Stoffmengenanteils dargestellt, wobei die gewählten Indizes sich auf das in dieser Arbeit interessierende System ‚Wasser in PU' beziehen ($a^{PU}_{H2O} = \gamma^{PU}_{H2O} \cdot x^{PU}_{H2O}$ mit γ^{PU}_{H2O} gemäß Gl. 5.7 e)). Der Fall Ω = 0 (mischungsindifferente Wechselwirkung, Mischungsenthalpie = 0) entspricht dabei der idealen Lösung (γ^{PU}_{H2O} dann = 1, linearer Verlauf).

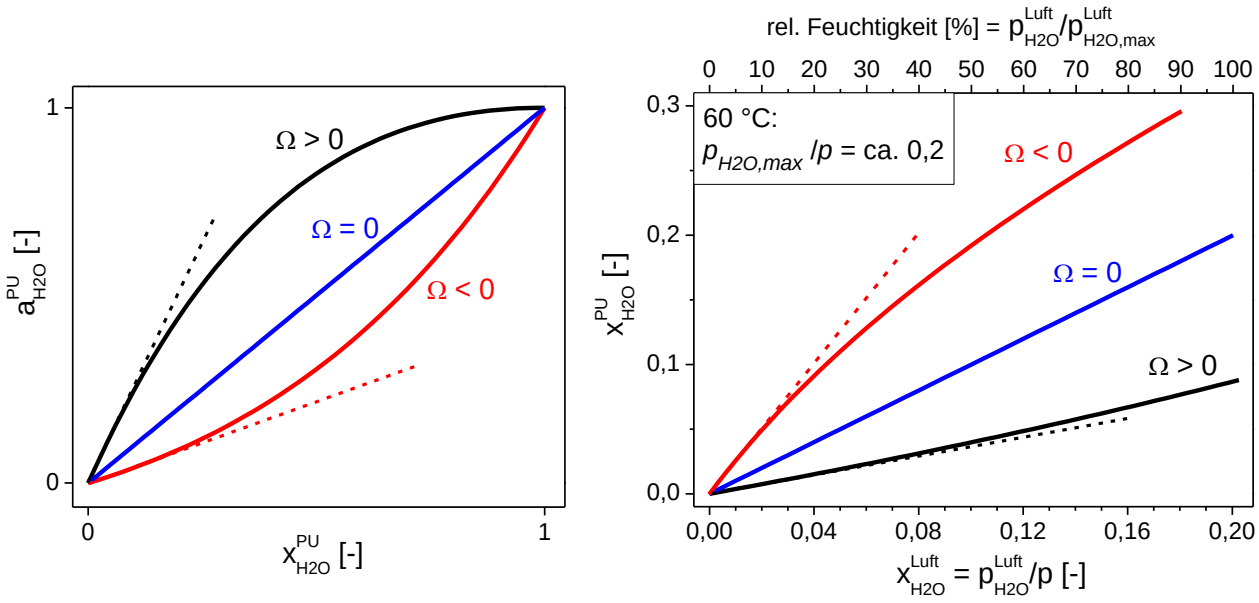


Abb. 5.2: Aktivität von Wasser in PU als Funktion der Stoffmenge gemäß dem Modell der regulären Lösung (links, ≙ Gl. 5.7 e) und daraus resultierender Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von Wasser in PU als Funktion des Wassergehalts (Molenbruch bzw. relative Feuchtigkeit) von Luft bei 60 °C (rechts, ≙ Gl. 5.6 mit Gl. 5.7 e))

Durch Einsetzen von Gl. 5.7 e) in Gl. 5.6 erhält man den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der feuchten Luft und der Wassergleichgewichtskonzentration in PU. Dies ist in Abb. 5.2 rechts für die Versuchsbedingungen dieser Arbeit visualisiert, d. h. als Auftragung der Gleichgewichtskonzentration gegen den Wassergehalt (Stoffmengenverhältnis und relative Luftfeuchte) von *Luft bei 60 °C*. Im Fall der idealen Lösung ($\Omega = 0$) ist der Kurvenverlauf (wie oben bereits erwähnt) linear. Für $\Omega \neq 0$ liegen im Vergleich zu Abb. 5.2 links umgekehrte Krümmungen vor, d. h. für $\Omega < 0$ eine Rechtskrümmung und für $\Omega > 0$ eine Linkskrümmung. Bei starker Verdünnung ist der Aktivitätskoeffizient der regulären Lösung konstant (s. Gl. 5.7 e) für $x_i \rightarrow 0$). Gleichung 5.6 liefert dann einen linearen Zusammenhang zwischen Wasserdampfdruck und Wassergleichgewichtskonzentration im PU. Dieser Fall ist auch als Henry-Gesetz (ideal verdünnte Lösung) bekannt und wird in Abb. 5.2 durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Die Verläufe in Abb. 5.2 auf Basis der regulären Lösung und ihre zugehörigen Interpretationen hinsichtlich der Teilchenwechselwirkungen finden sich auch in anderen Theorien wieder. So werden im Fall der Wasserabsorption in Hochpolymeren u. a. das sog. GAB-Modell (nach Guggenheim, Anderson und de Boer, s. [126, 166-168]) und das Cluster-Modell nach Zimm und Lundberg [126, 164] verwendet. Beide Modelle greifen auf Betrachtungen zur *Ad*sorption von Gasen auf Festkörperoberflächen zurück (BET- bzw. Langmuir-Adsorption). Die Übertragbarkeit auf die *Ab*sorption basiert auf der Vorstellung, dass das Wasser (oder allg. kleine absorbierte Teilchen) verschiedene ‚Adsorptionsschichten' an den Polymersegmenten bildet. An dieser Stelle soll nicht näher auf diese Modelle eingegangen, sondern die resultierende Interpretationsgrundlage für das Löseverhalten (hier: von Wasser in PU) zusammengefasst werden [126, 164, 166-168] [62]:

1) Bei mischungsindifferenter Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Lösemittel (keine Mischungsenthalpie) steigt die Teilchenkonzentration in der Lösung linear mit der Teilchenaktivität. Die gelösten Teilchen sind statistisch in der Lösung verteilt.
2) Bei ‚starker' Wechselwirkung zwischen Lösemittel und gelösten Teilchen (exotherme Mischung) steigt die Teilchenkonzentration in der Lösung mit zunehmender Teilchenaktivität weniger stark, d. h. der Verlauf weicht nach unten vom Henry-Gesetz ab (Rechtskrümmung). Es liegt eine Ordnungstendenz der Teilchen in der Lösung vor.
3) Bei ‚schwacher' Wechselwirkung zwischen Lösemittel und gelösten Teilchen (endotherme Mischung) steigt die Teilchenkonzentration mit zunehmender Teilchenaktivität zunehmend an, d. h. der Verlauf weicht nach oben vom Henry-Gesetz ab (Linkskrümmung). Die gelösten Teilchen lagern sich bevorzugt untereinander zusammen (Clusterbildung).

[62] Die jeweiligen Modellgleichungen sind ausgelassen, da hier allein das *qualitative* Verständnis interessiert und weil sie für *Volumen*brüche formuliert, d. h. nicht direkt auf die gravimetrischen Daten dieser Arbeit anwendbar sind. In [20] wird der Volumenbruch von Wasser in PU aus den Massen über die Dichten der *Reinphasen* (Wasser und trockenes PU) berechnet. Die quantitative Belastbarkeit der erhaltenen Werte (und der daraus ermittelten Modellparameter) ist fraglich, da gelöstes Wasser (*Mischphase*) grundsätzlich eine andere Dichte hat als in der Reinphase. Weitere Fehlerquelle bei der Berechnung von Volumenbrüchen ist, im Fall einer signifikanten Quellung von PU infolge der Wasseraufnahme, die Annahme von Inkompressibilität [164].

5.3.3 Kinetik der Wasseraufnahme: Diffusionsmodelle

Das wohl bekannteste Diffusionsmodell stammt von Adolf Fick [169]. Ficksches Diffusionsverhalten wird in der Literatur als ‚normal' bezeichnet, davon abweichendes Verhalten als ‚anomal'. Neben der Fickschen Diffusion wird in diesem Kapitel ein Modell zur anomalen Diffusion vorgestellt, das sog. Langmuir-Modell nach Carter und Kibler [170].

Beide Modelle haben gemein, dass sie nur die Diffusion des Stoffs (‚Diffusant') innerhalb des Mediums behandeln. Der im gravimetrischen Experiment stattfindende Übertritt des Diffusanten (hier: Wasser) aus der Umgebung (hier: feuchte Luft) in das Medium (hier: PU-Proben) wird also nicht berücksichtigt[63]. Zur Anwendung der Diffusionsmodelle auf die Gravimetriedaten bzw. zur Lösung der entsprechenden Diffusionsgleichung wird als Randbedingung angenommen, dass die Diffusantenkonzentration am Probenrand sofort den Sättigungswert erreicht. Übertragen auf die Experimente dieser Arbeit bedeutet dies, dass die PU-Proben (approximiert als ebene, halbunendliche Platten) in ihrer Grenzschicht stets (quasi-)instantan mit der umgebenden feuchten Luft im Gleichgewicht sind und dass die feuchte Luft nicht an Wasser verarmt (‚unendliches' Wasserreservoir). Letzteres ist in guter Näherung erfüllt, da das Luftvolumen sehr groß ist im Vergleich zur Probengröße und weil Wasserverluste über das Flüssigkeitsreservoir (Salzlösung bzw. destilliertes Wasser) kompensiert werden. Ob die Probenränder im Experiment tatsächlich quasi-instantan gesättigt sind, ist unklar. Für die Interpretation experimentell ermittelter Diffusionskoeffizienten ergibt sich somit, dass letztere i. A. nicht nur die Diffusionskinetik innerhalb der Proben, sondern auch die Kinetik des Lösevorgangs an den Probenrändern bzw. des Passierens der Phasengrenze ‚enthalten'.

Des Weiteren ist der Kontinuumscharakter der gravimetrischen Daten und der daraus abgeleiteten Werte für die Parameter der Diffusionsmodelle hervorzuheben. Neben der stets gegebenen Präsenz von Interphasen betrifft dies heterogene Stoffe wie das in dieser Arbeit untersuchte Körapur. Letzteres besteht aus (mind.) 2 Phasen, nämlich der PU-Matrix und den Calcitpartikeln. Die für Körapur ermittelten Diffusionskoeffizienten und Sättigungskonzentrationen sind also Effektivwerte.

Die angeführten Überlegungen zeigen, dass eine mikroskopische Interpretation des Diffusionskoeffizienten und anderer Modellparameter nicht sicher möglich ist (s. auch Kap. 5.3.1)[64]. Dies betrifft auch die i. d. R. starke Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, welche für Polymere oft (in einem gewissen Temperaturbereich) arrheniusartig ist. In [142] wird z. B. die zugehörige Aktivierungsenergie unmittelbar mit kohäsiven Wechselwirkungen in Verbindung gebracht, welche bei der Bildung von Lücken für den Diffusanten zu überwinden sind. Angesichts der angesprochenen Punkte ist diese Interpretation nicht fundiert bzw. im Mindestfall stark simplifiziert.

[63] Die Abweichung zwischen Modell und Realität liegt im Kern also darin, dass die Triebkraft für die Stoffaufnahme im Experiment nicht *lokale* Gradienten (des chemischen Potentials) *innerhalb* des Mediums sind, sondern der Unterschied im chemischen Potential des Diffusanten in der Umgebung und dem Medium.

[64] Weitere verkomplizierende Faktoren bei der Stoffaufnahme sind Prozesse, die die Diffusionskinetik modifizieren, z. B. Quellung (und dadurch verursachte Materialschädigung), Weichmachung und Relaxationen.

5.3.3.1 Ficksche Diffusion (nach Adolf Fick, [169])

Das Modell der Fickschen Diffusion postuliert, dass der lokale *Konzentration*sgradient innerhalb einer gegebenen Phase die treibende Kraft für Diffusion in dieser Phase ist. In Analogie zur Fourierschen Wärmeleitung wird eine lineare Proportionalität zwischen treibender Kraft (Konzentrationsgradient/Temperaturgradient) und dem resultierenden Strom (Teilchenstrom/Wärmestrom) angenommen. Die Proportionalitätskonstante (bei T, p = konst.) ist der Diffusionskoeffizient (analog: Wärmeleitkoeffizient). Der entsprechende Ausdruck für die Teilchenstromdichte (1. Ficksches Gesetz) in drei voneinander unabhängige Richtungen lautet, im Falle von isotropem Stofftransport:

$$\vec{J} = -D_{Fick} \cdot grad\ c_i \tag{5.8}$$

mit $\vec{J}$ molare (Netto-)Teilchenstromdichte (vektoriell) der Komponente *i* [mol·m^{-2}·s^{-1}]
D_{Fick} Diffusionskoeffizient nach Fick für Komponente *i* im gegebenen Medium [m^2·s^{-1}]
$grad\ c_i$ molarer Konzentrationsgradient (vektoriell) der Komponente *i* [mol·m^{-4}]

Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt den *lokalen Teilchenstrom* durch ein infinitesimales Volumenelement dV im stationären Zustand. Das 2. Ficksche Gesetz beschreibt die *zeitliche Entwicklung der Teilchenkonzentration* in dV innerhalb der Phase. Es entspricht einer Bilanzierung auf Basis der Masseerhaltung (Kontinuitätsgleichung), d. h. die zeitliche Konzentrationsänderung in dV muss der Differenz von pro Zeiteinheit zu- und abgeflossenem Material entsprechen. Somit erhält man:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -div\ \vec{J} \tag{5.9}$$

Einsetzen des 1. Fickschen Gesetzes (Gl. 5.8) in das 2. Ficksche Gesetz (Gl. 5.9) liefert die für die Ficksche Diffusion zu lösende Differentialgleichung. Sie lautet, unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig (und räumlich konstant) ist[65]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{Fick}\ \Delta c_i \tag{5.10}$$

Es soll betont werden, dass das 1. Ficksche Gesetz aus thermodynamischer Sicht falsch ist. Eigentliche Triebkraft für Diffusion ist der Gradient des chemischen Potentials (s. o.), und der korrekte Ansatz für die Teilchenstromdichte ist somit durch Gl. 5.11 gegeben (vgl. [162], S. 17). Der Vorfaktor K ist dabei ein Maß für die Diffusantenbeweglichkeit (bei T = konst.)[66].

$$\vec{J} = -K \cdot c_i \cdot grad\ \mu_i \tag{5.11}$$

[65] Die Differentialgleichung mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten ist die in der Literatur vorherrschende. Die Vernachlässigung einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vereinfacht die Lösung aus mathematischer Sicht erheblich. In der Praxis gilt es selbstverständlich zu prüfen, ob tatsächlich eine Konzentrationsunabhängigkeit angenommen werden kann.

[66] Der hier gewählte Ansatz impliziert, dass die auf *alle* Teilchen in dV wirkende Triebkraft gleich dem Produkt von $grad\ \mu_i$ und c_i ist [162], d. h. er ist gültig für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht. Alternativ zu $K \cdot c_i$ kann auch ein einziger Vorfaktor (‚thermodynamischer Diffusionskoeffizient') verwendet werden [142].

Setzt man Gl. 5.2 für μ_i ein (allg. Notation mit Komponente *i*), erhält man (vgl. [142, 162], je S. 17):

$$\vec{J} = -K \cdot c_i \cdot grad\left(\mu^i + RT \ln a_i\right) = -K \cdot c_i \cdot RT \cdot grad\left(\ln a_i\right) = -K \cdot c_i \cdot RT \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \cdot grad\left(\ln c_i\right)$$

$$= -K \cdot RT \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \cdot grad\ c_i = -K \cdot RT \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right) \cdot grad\ c_i = -K \cdot RT \cdot \left(1 + \frac{c_i}{\gamma_i} \cdot \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_i}\right) \cdot grad\ c_i \quad (5.12)$$

Gleichung 5.12 zeigt, dass die Diffusion von der Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten bestimmt wird. Für die ideale Lösung (γ_i = 1 = konst.) ergibt sich formal gesehen das Ficksche Gesetz ($\vec{J} = -K \cdot RT \cdot grad\ c_i$), wobei der Ficksche Diffusionskoeffizient proportional zu *K* ist ($D_{Fick} = K \cdot RT$). Ist der Aktivitätskoeffizient jedoch konzentrationsabhängig, versagt das Ficksche Modell[67]. Ficksche Diffusionskoeffizienten sind aus diesem Grund (und wegen der nicht berücksichtigten Kinetik des Lösevorgangs an der Phasengrenze) als *Effektiv*werte für die Kinetik des Stofftransports zu sehen und nicht mit der Diffusantenbeweglichkeit im Bulk[68] gleichzusetzen.

Gleichung 5.10 kann für verschiedene Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Für eine ebene, halbunendliche Platte der Dicke *a* mit anfänglich (*t* = 0) homogener Diffusantenkonzentration *in* der Platte und einer für *t* > 0 konstanten Diffusantenkonzentration an ihren *Rändern* ergibt sich für die zum Zeitpunkt *t* eindiffundierte Diffusantenmasse [141]:

$$m_i(t) = m_{i,\infty}\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-D_{Fick} \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{a^2}\right)\right) \quad (5.13)$$

mit $m_i(t)$ bzw. $m_{i,\infty}$ Masse der eindiffundierten Spezies *i* zum Zeitpunkt bzw. nach unendlich langer Zeit[69]
n Laufindex
D_{Fick} Diffusionskoeffizient nach Fick (für *T* = konst.) von *i* im betrachteten Medium [$m^2 \cdot s^{-1}$]
a Dicke der halbunendlichen Platte [m]

Die Massenkonzentrationsänderung folgt aus Gl. 5.13 durch Bezug der aufgenommenen Diffusantenmasse $m_i(t)$ auf die Anfangsmasse der Platte $m_{Platte}(t_0)$. Ist die Anfangskonzentration von *i* in der Platte gleich Null, so ist der so entstehende Quotient gleich der Massenkonzentration von *i*:

$$c_i(t) = \frac{m_i(t)}{m_{Platte}(t_0)} = c_{i,\infty}\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-D_{Fick} \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{a^2}\right)\right) \quad (5.14)$$

mit $c_i(t)$ Massenkonzentration von *i* im Plattenmedium zum Zeitpunkt *t* [m%]
$m_{Platte}(t_0)$ Anfangsmasse der Platte (anfangs ohne Diffusant, d. h. $c_i(t_0) = 0$)
$c_{i,\infty}$ Massenkonzentration von *i* für unendliche lange Diffusionszeiten [m%], = $m_{i,\infty}/m_{Platte}(t_0)$

[67] Dies betrifft auch Fälle, in denen der Term in der Klammer von Gl. 5.12 negativ wird. Die Diffusion findet dann *entgegen* des Konzentrationsgradienten statt (‚uphill diffusion', z. B. in einigen biologischen Systemen).

[68] Hinzu kommt, dass bei der vorliegenden Betrachtung von einer einzigen Beweglichkeit ausgegangen wird, wohingegen in realen Systemen immer ein Beweglichkeits*spektrum* vorliegt (s. auch Abschnitt 5.3.3.2).

[69] Mathematisch gesehen wird die Sättigungskonzentration erst nach unendlich langer Zeit erreicht (Asymptote der e-Funktionen). In der Realität liegt die Sättigung (Masseplateau) vor, wenn die Modellkurve im Rahmen der Messungenauigkeit (oder auch der realen Konzentrationsfluktuationen) nicht mehr ansteigt.

Die nach unendlich langer Zeit erreichte Massenkonzentration entspricht im Experiment gerade der Gleichgewichts- bzw. Sättigungskonzentration von *i* im Medium. Bei den Diffusionsversuchen dieser Arbeit (Kap. 7) ist der Diffusant Wasser ($i = H_2O$) und das Plattenmedium das anfangs trockene PU (*Platte* = PU9010 bzw. Körapur). Gleichung 5.14 dient zur Anpassung der Daten der Diffusionsversuche in Kap. 7 (Implementierung in *OriginPro*, Anzahl der Iterationen $n = 100$ ausreichend [171]). Die Masseänderung der PU-Proben wird dabei ganz der Wasseraufnahme zugeordnet, d. h. $m_{PU}(t) - m_{PU}(t_0) = m_{H2O}(t)$ [70].

Eine beliebte Näherung von Gl. 5.14 für kurze Zeiten lautet[71] [141, 162]:

$$c_i(t) = c_{i,\infty} \cdot \frac{4}{a} \cdot \left(\frac{D_{Fick}}{\pi} \cdot t \right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.15}$$

Das Konzentrationsprofil für die ebene Platte für beliebige Zeitpunkte (Ursprung des Koordinatensystems in der Probenmitte, mit $-a/2 < x < a/2$) ist durch Gl. 5.16 gegeben [141] und wird in dieser Arbeit zur Berechnung von Konzentrationsprofilen während der Wasseraufnahme verwendet (analog zu Gl. 5.14 in *OriginPro* implementiert).

$$\frac{c_i(t,x) - c_i(0)}{c_s - c_i(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \exp\left(-D_{Fick} \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{a^2} \right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{a} \right) \tag{5.16}$$

mit
- $c_i(t,x)$ Massenkonzentration von *i* zum Zeitpunkt *t* am Ort *x* in der Platte [m%]
- $c_i(0)$ Ausgangsmassenkonzentration (Zeitpunkt 0, homogen) von *i* in der Platte hier: = 0 (trockene Probe zu Beginn der Diffusion)
- c_S Massenkonzentration von *i* an der Plattenoberfläche (konstant) [m%], hier: = $c_{i,GG}$
- D_{Fick} Diffusionskoeffizient nach Fick (für T = konst.) der Spezies *i* im betrachteten Medium [$m^2 \cdot s^{-1}$]
- a Dicke der halbunendlichen Platte [m]

5.3.3.2 Langmuir-Diffusion (nach Carter und Kibler [170])

Grundidee des Langmuir-Modells ist die Unterteilung der diffundierenden Teilchen in eine bewegliche und eine temporär unbewegliche Gruppe. Somit wird ansatzweise berücksichtigt, dass die diffundierenden Teilchen in der Realität unterschiedlich schnell sind. Das tatsächlich vorliegende Beweglichkeitsspektrum der Teilchen wird dabei auf die zwei Zustände reduziert. Carter und Kibler

[70] Diese Zuordnung ist nur zulässig, wenn Masseverluste (z. B. infolge der Desorption niedermolekularer Bestandteile) vernachlässigbar sind. Dieser Sachverhalt wird in der Ergebnisdiskussion berücksichtigt.

[71] Aus physikalischer Sicht ist die Näherung für Diffusionszeiten gültig, für welche die beiden Diffusionsfronten sich noch nicht gegenseitig beeinflussen [172]. Als empirische Gültigkeitsgrenze ist in der Literatur zu finden, dass die aufgenommene Masse weniger als die Hälfte der maximal aufgenommenen Masse betragen soll [162, 173], also $c_i(t) < 0{,}5\ c_{i,\infty}$. In der Praxis wird die Masseänderung gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen, da der resultierende Verlauf bei Eignung der Näherung linear ist. Der Diffusionskoeffizient folgt dann aus der Kurvensteigung des (visuell identifizierten) linearen Anfangsbereichs, wobei mit der Notation von Gl. 5.15 die Steigung gleich $c_{i,\infty} \cdot 4/a \cdot D_{Fick}^{0,5}/\pi$ ist. Das grundsätzliche Problem bei diesem Vorgehen zur Ermittlung eines Diffusionskoeffizienten ist, dass das Diffusionsverhalten bei größeren Zeiten ignoriert wird und somit eventuelle Abweichungen von der Fickschen Diffusion außer Acht gelassen werden.

bezeichnen die beweglichen Teilchen auch als ‚ungebunden' und die temporär unbeweglichen Teilchen als ‚gebunden'. Diese Wortwahl ist grundsätzlich kritisch zu hinterfragen: Zum einen existieren ‚ungebundene' Diffusanten in realen Medien nicht; stattdessen liegen unterschiedliche Arten von mehr oder weniger starken Wechselwirkungen vor. Zum anderen suggeriert die Zuordnung bei z. B. Wasser in Polymeren, dass die temporär unbeweglichen Wassermoleküle jene sind, welche durch Wechselwirkungen mit der Polymermatrix ‚gebunden' werden. NMR-Untersuchungen an einem Epoxidharz mit langmuirschem Diffusionsverhalten zeigen jedoch, dass diese Interpretation nicht allgemeingültig ist [174]: Wasser liegt hier zwar in zwei Beweglichkeitsklassen vor, aber die mit der Epoxidmatrix wechselwirkenden Wassermoleküle sind gerade jene, welche beweglicher sind. Die weniger beweglichen Wassermoleküle werden hingegen Wasserclustern zugeordnet. Die von Carter und Kibler gewählte Terminologie ist also irreführend und wird im Folgenden nicht verwendet (stattdessen Benutzung der oben eingeführten Begriffe ‚beweglich'[72] und ‚temporär unbeweglich').

Die Gesamtzahl eindiffundierender Teilchen pro Einheitsvolumen (d. h. identisch zur Stoffmengenkonzentration), N_{ges}, ist die Summe der Anzahl an mobilen und temporär unbeweglichen Teilchen:

$$N_{ges} = n_i + N_i \tag{5.17}$$

mit n_i Anzahl der mobilen Teilchen der Spezies *i* pro Einheitsvolumen [m^{-3}]
N_i Anzahl der unbeweglichen Teilchen der Spezies *i* pro Einheitsvolumen [m^{-3}]

Für die Teilchendiffusion wird jeweils Ficksche Diffusion mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten angesetzt, wobei der letzterer für die temporär unbeweglichen Teilchen 0 beträgt. Somit ergibt sich folgende Differentialgleichung (analog zu Gl. 5.10):

$$\frac{\partial(n_i + N_i)}{\partial t} = D_n \Delta n_i + D_N \Delta N_i \overset{D_N \equiv 0}{=} D_n \Delta n_i \tag{5.18}$$

mit D_n bzw. D_N Diffusionskoeffizient der mobilen bzw. der temporär unbeweglichen Teilchen [$m^2 \cdot s^{-1}$]

Ferner wird angenommen, dass mobile Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit γ unbeweglich werden und unbewegliche Teilen mit einer Wahrscheinlichkeit β beweglich werden. Die zeitliche Änderung der Anzahl der unbeweglichen Teilchen ist durch Gl. 5.19 gegeben. Im stationären Zustand (linke Seite = 0) gilt $\gamma \cdot n_i = \beta \cdot N_i$, d. h. n_i und N_i bilden ein festes Verhältnis zueinander (γ, β = konst.).

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \gamma \cdot n_i - \beta \cdot N_i \tag{5.19}$$

mit n_i Anzahl der mobilen Teilchen der Spezies *i* pro Einheitsvolumen [m^{-3}]
N_i Anzahl der temporär unbeweglichen Teilchen der Spezies *i* pro Einheitsvolumen [m^{-3}]
γ Wahrscheinlichkeit, dass ein mobiles Teilchen (pro Zeiteinheit) unbeweglich wird [s^{-1}]
β Wahrscheinlichkeit, dass ein unbewegliches Teilchen (pro Zeiteinheit) mobil wird [s^{-1}]

[72] Physikalisch genauer ist die Bezeichnung ‚quasi-frei beweglich'. ‚Quasi' bezieht sich dabei auf den Sachverhalt, dass Wechselwirkungen den statistischen Mittelwert der Beweglichkeit reduzieren.

Gleichungen 5.18 und 5.19 stellen ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem dar. Dieses ist für eine ebene Platte der Dicke *a* analytisch lösbar. Für eine anfängliche Diffusantenkonzentration von 0 in der Platte und eine konstante Diffusantenkonzentration an den Plattenrändern (d. h. gleiche Rand- und Anfangsbedingungen wie für die Lösung des Fickschen Modells, s. o.) lautet resultierende Ausdruck für die aufgenommene Masse der Spezies *i* als Funktion der Diffusionszeit *t* [170]:

$$m_i(t) = m_{i,\infty}\left[1 - \frac{8}{\pi^2}\left(\sum_{l=0}^{\infty(odd)} \frac{r_l^+ \exp\left(-r_l^- \cdot t\right) - r_l^- \exp\left(-r_l^+ \cdot t\right)}{l^2\left(r_l^+ - r_l^-\right)} + \frac{\kappa \cdot \beta}{\beta + \gamma} \cdot \sum_{l=0}^{\infty(odd)} \frac{\exp\left(-r_l^- \cdot t\right) - \exp\left(-r_l^+ \cdot t\right)}{r_l^+ - r_l^-}\right)\right]$$

mit $m_{i,\infty}$ Masse der eindiffundierten Spezies *i* nach unendlich langer Zeit [kg] (5.20)

l Laufindex

$$\kappa = \frac{\pi^2 \cdot D_n}{a^2}, \quad r_l^{\pm} = \frac{1}{2}\left(\left(\kappa \cdot l^2 + \beta + \gamma\right) \pm \sqrt{\left(\kappa \cdot l^2 + \beta + \gamma\right)^2 - 4\kappa \cdot \beta \cdot l^2}\right)$$

Zur Berechnung der Konzentration $c_i(t)$ wird Gl. 5.20 (analog zu Gl. 5.13 und 5.14) durch die Ausgangsmasse der Platte $m_{Platte}(t_0)$ dividiert. Der so entstehende Ausdruck dient der Anpassung der Wasseraufnahmedaten von Körapur bei 60 °C, 100 % r. F. (Implementierung der Gleichung mit einer Iterationszahl von n = 100 in *OriginPro*, s. Kap. 7.2.2)[73].

Untenstehende Abbildung (Abb. 5.3) zeigt beispielhafte Verläufe der zeitlichen Massenkonzentrationsänderung der ebenen Platte für das Ficksche Modell (Gl. 5.14) und das Langmuir-Modell (Gl. 5.20). Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass bei gleichem Diffusionskoeffizient die Krümmung vor Erreichen des Masseplateaus beim Langmuir-Modell kleiner ist als bei Fickscher Diffusion.

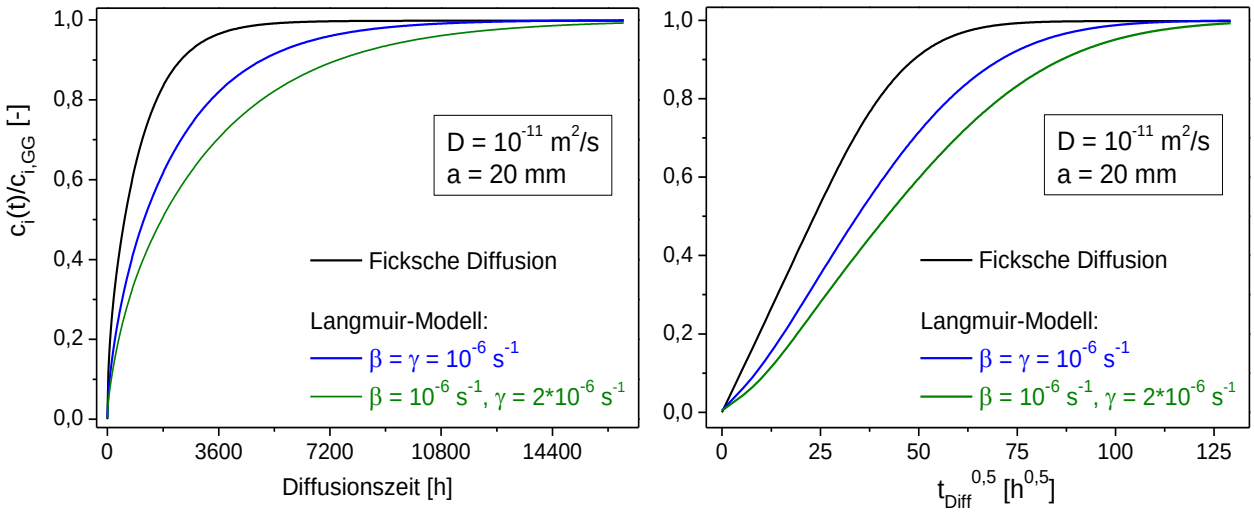


Abb. 5.3: Simulation der Diffusion für eine ebene Platte mit 2 cm Dicke: Vergleich des Fickschen und des Langmuir-Modells

[73] Neben dem Ausdruck für $m_i(t)$ sind in der Originalpublikation auch die analytischen Lösungen für n_i und N_i, (je als Funktion der Zeit und des Ortes) zu finden.

5.3.4 Gravimetrische Untersuchungen: experimentelle Details

5.3.4.1 Messgerät und Messablauf

Zur gravimetrischen Charakterisierung wird eine Präzisionswaage verwendet, deren wichtigste Daten in Tab. 5.2 aufgelistet sind. Da die Gravimetrieproben (Geometrie s. u.) in ihrer Länge teils die laterale Ausdehnung der Waagschale überschreiten, werden sie für die Wägung gemäß Abb. 5.4 (links) auf einen Plastikbecher gelegt, welcher zentral mit der Öffnung nach unten auf der Waagschale positioniert ist. So ist eine saubere Krafteinleitung sichergestellt.

Tab. 5.2: Technische Daten der Präzisionswaage für die gravimetrische Charakterisierung [175]

Hersteller, Modell	Kern & Sohn GmbH, ABJ 320-4
Auflösung	0,1 mg
Genauigkeit	0,2 mg
Messbereich	320 g

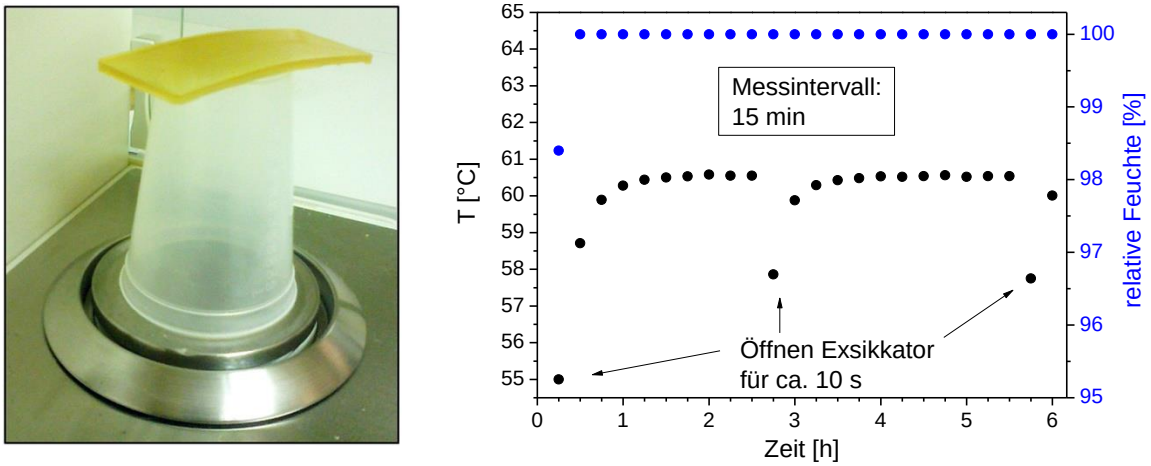


Abb. 5.4: Anordnung zur Wägung (hier: PU9010) mithilfe eines Plastikbechers (links) und zeitlicher Verlauf von Temperatur und relativer Luftfeuchte (Messung mit Universalmessgerät Almemo 2590A, Messfühler *FHA 646-R*, Ahlborn GmbH) in einem Exsikkator mit destilliertem Wasser (im Ofen mit 60 °C und ca. 10 % r. F.) nach dessen Öffnen für ca. 10 s (dreimal mit ca. 3 h Abstand, rechts)

Die Wasseraufnahme wird gravimetrisch für die Lagerung an feuchter Luft bei 60 °C mit verschiedenen Luftfeuchten verfolgt. Der zeitliche Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Wägungen ist so zu wählen, dass die Rücktrocknung während der Messung (ca. 5 min Exposition an Raumluft) und das Absinken von Temperatur und Feuchte im Exsikkator (bei Probenentnahme) die Messdaten nicht korrumpieren. Im Fall der durch Salzlösungen generierten Luftfeuchten (bei 60 °C) dauert es ~1 h, bis die ursprüngliche Temperatur und Luftfeuchte erreicht sind [176]. Wie in Abb. 5.4 rechts zu sehen ist, gilt für Luft mit 100 % r. F. hinsichtlich der Temperatur das Gleiche[74]. Es ergibt

[74] Die Konstanz der relativen Luftfeuchte ab ca. 30 min ist der Tatsache geschuldet, dass der maximale Wassergehalt der Luft temperaturabhängig ist. Sie bedeutet also lediglich, dass die Luft ab 30 min bei der jeweils *aktuellen* Temperatur mit Wasser gesättigt ist.

sich somit, dass ein zeitlicher Abstand von mind. 3 h zwischen den Wägungen eingehalten werden muss. Pro Messzeitpunkt werden 2 – 3 Proben gewogen. Um die Messlücken während der Nacht und am Wochenende zu verkleinern, werden zwei zeitlich versetzte Messreihen kombiniert (je 2 – 3 Proben mit ähnlicher Dicke): Reihe 1 startet montagmorgens; Reihe 2 startet donnerstagabends.

5.3.4.2 Probengeometrie und -herstellung

Bei der Probengeometrie handelt es sich näherungsweise um ebene Platten: Die Probendimensionen sind so gewählt, dass die Dicke um mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die lateralen Abmessungen. Die Probendicke ist dabei so gewählt, dass die Interphasenanteile viel kleiner sind als die Bulkanteile (Bulkproben, mind. 1,3 mm Dicke, s. u.). Die lateralen Abmessungen sind klein genug, um die Lagerung und den Transport der Proben in Plastikbechern zu ermöglichen (s. Abb. 5.5). Nebst einfachem Transport ist hier der entscheidende Vorteil, dass die Auflagefläche minimal ist (nur 4 Punktkontakte) und so die Wasseraufnahme an den Probenoberflächen nicht blockiert wird. Die genaue Dicke jeder Probe wird mithilfe einer Messschraube (Auflösung 0,001 mm) als Mittelwert aus mind. fünf Einzelmessungen (mind. vier an den Probenrändern, eine in der Probenmitte) ermittelt.



Abb. 5.5: Anordnung der Gravimetrieproben in Bechern für Lagerung und Transport (nach [177])

Im Fall von *PU9010* werden Platten mit Länge x Breite x Dicke von 9 cm x 3,7 cm x 1,3 mm, 9 cm x 3 cm x 1,7 mm bzw. 9 cm x 3 cm x 2 mm (s. Kap. 7.1) verwendet. Zur Formgebung dienen Teflonplatten mit 1,3 mm bzw. 3 mm tiefen Taschen, in welche der flüssige Reaktionsansatz gegossen wird. Die Proben werden entweder kurz vor oder nach der Nachvernetzung entformt.

Im Fall von *Körapur* werden ebenfalls Platten mithilfe von Teflonformen (9 cm x 3,7 cm x 1,3 mm) erzeugt. Hierfür wird der pastöse Reaktivansatz mit einem Löffel oder einer Plastikspritze in den Formen verteilt und mit einer glatten Polystyrolplatte (unter Verdrängen der überschüssigen Klebstoffmasse) glattgedrückt. Ablösen der Polystyrolplatte und Entformen erfolgen nach 1 – 7 d RTV. Wegen Füllfehlern und gelegentlich auftretenden Polystyrolrückständen müssen die Platten nachträglich zugeschnitten werden. Die finale laterale Ausdehnung beträgt dann noch mindestens 3 cm bei einer Dicke von max. 2,5 mm, d. h. die Dicke ist immer noch mehr als eine Größenordnung kleiner als die laterale Ausdehnung.

5.4 Chemische Charakterisierung: Infrarotspektroskopie

Neben den wichtigsten physikalischen Grundlagen (Abschnitt 5.4.1) der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) gibt dieses Kapitel Details zur Erzeugung, Bearbeitung und Auswertung der in dieser Arbeit präsentierten IR-Spektren (Abschnitte 5.4.2 bis 5.4.7)

5.4.1 Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie

Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des Infrarots (780 nm – 1 mm) ist imstande, Schwingungen und Rotationen in Molekülen anzuregen, d. h. ihre Amplitude zu erhöhen. Bei einer solchen Anregung (Schwingungs- oder Rotationsübergang) kommt es zur Absorption des IR-Lichts, was sich im Spektrum durch Absorptionsbanden bemerkbar macht. Aufgrund der Selektivität der Wechselwirkung zwischen IR-Licht und Materie (s. Abschnitt 5.4.1.1) ist jede Absorptionsbande spezifisch für einen bestimmten Schwingungs- bzw. Rotationsübergang. Bei der Anregung stark *lokalisierter* Schwingungen bzw. Rotationen[75] ist die je zugehörige Bande einem kleinen Molekülteil bzw. einer funktionellen Gruppe zuordenbar. IR-Banden lokalisierter Schwingungen bzw. Rotationen geben so Aufschluss über im Material vorhandene funktionelle Gruppen und somit über seine chemische Struktur. Des Weiteren kann die IR-Spektroskopie Informationen über z. B. intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen und molekulare Orientierungseffekte liefern.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Anregung der sog. *Fundamentalschwingungen* (s. Abschnitt 5.4.1.1), welche für organische Moleküle größtenteils im mittleren Infrarot (MIR) stattfindet[76]. Letzteres umfasst den Wellenlängenbereich von 2,5 µm bis 25 µm. In der IR-Spektroskopie wird anstelle der Wellenlänge λ i. d. R. die sog. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ verwendet, welche als Kehrwert der Wellenlänge definiert und somit proportional zur Frequenz ν ist (Gl. 5.21). MIR-Strahlung besitzt Wellenzahlen von 4000 – 400 cm^{-1}.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \cdot \nu \tag{5.21}$$

mit c Lichtgeschwindigkeit

[75] Bei einer *lokalisierten* Schwingung fällt der Großteil der Summe der Amplituden auf nur wenige, benachbarte Atome. Im Gegensatz dazu stehen *delokalisierte* Schwingungen, bei denen sehr viele Atome im Molekül mit kleinen, ähnlichen Amplituden schwingen.

[76] Das kürzerwellige nahe Infrarot (NIR) hingegen regt v. a. die höherenergetischen Ober- und Kombinationsschwingungen (s. Abschnitt 5.4.1.1) an; das längerwellige ferne Infrarot (FIR) regt v. a. Rotationen an. Rotationsübergänge sind nur für die Charakterisierung von Gasen relevant und äußern sich dort durch scharfe Absorptionslinien (Rotationsfeinstruktur). In kondensierter Materie werden zwar mit jedem Schwingungsübergang grundsätzlich auch Rotationen angeregt, aber die Rotationen sind infolge der intermolekularen Wechselwirkungen stark behindert (z. B. Degenerieren der Rotation in eine Pendelschwingung) oder quasi gänzlich unterdrückt (im Festkörperkristall). Folglich machen sich Rotationsübergänge im Spektrum lediglich durch eine Verbreiterung der zugehörigen Schwingungsabsorptionsbande bemerkbar.

5.4.1.1 Bedingungen für die IR-Aktivität von Molekülschwingungen

Molekülschwingungen können nur dann IR-Licht absorbieren, wenn sie *IR-aktiv* sind, d. h. wenn für ihre Anregung ein sog. *Übergangsdipolmoment* existiert. Letzteres ist eine quantenmechanische Größe, welche die beim betrachteten Übergang stattfindende dipolare Ladungsverschiebung quantifiziert. Sie wird aus den Wellenfunktionen der beiden Energiezustände und dem elektrischen Dipolmoment berechnet; Details hierzu sind z. B. in [178] zu finden. Bei IR-Aktivität kann die Schwingung also grundsätzlich durch IR-Licht, genauer gesagt durch dessen E-Feld, angeregt werden. Die von der Schwingung dabei absorbierte Lichtintensität ergibt sich aus dem Skalarprodukt des Übergangsdipolmomentvektors und dem E-Feld des Lichts[77].

Die Forderung nach dem Vorhandensein eines Übergangsdipolmoments ergibt das *allgemeine* Kriterium, dass sich das elektrische Dipolmoment während der Schwingung ändern muss (*Dipolauswahlregel*). Zudem folgen je nach Schwingung *spezielle* Auswahlregeln darüber, welche Übergänge quantenmechanisch erlaubt sind. Das IR-Licht kann die erlaubten Übergänge gerade dann anregen, wenn seine Energie $h \cdot \nu_{Licht}$ so groß ist wie die Energiedifferenz ΔE des Übergangs (*Energie- bzw. Frequenzauswahlregel*)[78].

Bei Raumtemperatur sind die meisten Schwingungen im Grundzustand (Schwingungsquantenzahl $n = 0$) und können in guter Näherung durch den *harmonischen Oszillator* beschrieben werden, d. h. einen quantenmechanischen Schwinger mit parabolischem Potential. Für ein zweiatomiges Molekül (d. h. eindimensionaler Fall) besitzt er folgende, *äquidistante* Energieniveaus:

$$E_n = h \cdot \nu_0 \cdot (n + 0{,}5) \tag{5.22}$$

mit E_n potentielle Energie des n-ten Energieniveaus (n = Quantenzahl, n = 0, 1, 2, 3…)
h Plancksches Wirkungsquantum
ν_0 Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators

Mit der Annahme, dass das elektrische Dipolmoment linear proportional zur Auslenkung (ausgehend von der Gleichgewichtslage) ist, ergibt der harmonische Oszillator die quantenmechanische Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$, d. h. es sind nur Anregungen in das nächsthöhere Energieniveau erlaubt. Diese werden als *Fundamental-* oder *Grundschwingungen* bezeichnet. Mit Gl. 5.22 folgt für ihre Energieauswahlregel, dass die Lichtfrequenz ν_{Licht} so groß sein muss wie die Schwingerfrequenz ν_0:

$$h \cdot \nu_{Licht} = E_{n+1} - E_n \Leftrightarrow h \cdot \nu_{Licht} = h \cdot \nu_0 \cdot (n+1 + 0{,}5) - h \cdot \nu_0 \cdot (n + 0{,}5) \Leftrightarrow h \cdot \nu_{Licht} = h \cdot \nu_0 \tag{5.23}$$

Die parabolische Näherung mit *äquidistanten* Energieniveaus versagt bei höherenergetischen Zuständen, da Molekülschwingungen einem *an*harmonischen Potential unterworfen sind, dessen Energieniveaus mit steigender Quantenzahl enger zusammenrücken. Zudem treten real, infolge der

[77] Diese Winkelabhängigkeit kann für Orientierungsmessungen in anisotropen Proben genutzt werden.
[78] Hieraus ergibt sich also die Spezifizität der Lage von IR-Banden für Schwingungen bzw. deren Übergänge.

Anharmonizität der Schwingungspotentiale und der Anharmonizität des elektrischen Dipolmoments[79], weitere Phänomene wie Oberschwingungen und diverse Schwingungskopplungen (s. u.) auf. Zur Modellierung wird in solchen Fällen ein *anharmonischer Oszillator* benötigt, für dessen potentielle Energie z. B. das Morse-Potential angesetzt wird. Seine potentielle Energie ist (im eindimensionalen Fall) durch Gl. 5.24 gegeben (siehe z. B. [144, 178]), wobei der quadratische (Anharmonizitäts-)Term mit steigender Quantenzahl an Bedeutung gewinnt.

$$E_n = h\cdot\nu_0\cdot(n + 0{,}5) - h\cdot\nu_0\cdot\chi\cdot(n + 0{,}5)^2 \qquad (5.24)$$

mit χ Anharmonizitätskonstante

Beim anharmonischen Oszillator sind neben Fundamentalschwingungen auch höhere Übergänge mit $\Delta n = \pm2, \pm3, \pm4\ldots$, die sog. *Oberschwingungen*, erlaubt. Deren Absorptionsfrequenz beträgt, gemäß der Energieauswahlregel für Gl. 5.24, etwa das jeweilige Vielfache der Frequenz der Fundamentalschwingung ($2\nu_0, 3\nu_0, 4\nu_0\ldots$). Des Weiteren sind diverse Schwingungskopplungen (Wechselwirkung von Schwingungen untereinander) möglich. Als Beispiel seien stellvertretend die sog. *Kombinationsschwingungen* genannt, bei denen verschiedene Fundamentalschwingungen desselben Moleküls durch dasselbe Lichtquant angeregt werden. Die Energie des zugehörigen Übergangs ist eine Linearkombination der Energien der einzelnen Fundamentalübergänge (im einfachsten Fall deren Summe); Kombinationsschwingungen sind somit (ähnlich wie die Oberschwingungen) bei höheren Frequenzen als jene der beteiligten Fundamentschwingungen zu finden.

5.4.1.2 Informationsgehalt und Systematik von Molekülschwingungen

Ein Molekül mit N Atomen besitzt $3N - 6$ (nichtlineare Moleküle) bzw. $3N - 5$ (lineare Moleküle) innere Bewegungsfreiheitsgrade, welche in *voneinander unabhängige* Schwingungsmoden, die sog. *Normalmoden*, unterteilt werden können. Polymere (pro Makromolekül z. B. $N = 10^5$) besitzen sehr viele solcher Freiheitsgrade; IR-Spektren von Polymeren enthalten jedoch viel weniger Absorptionsbanden als demnach zunächst zu erwarten wäre. Dies liegt am repetitiven Aufbau von Polymeren (Wiederholeinheiten) und der Lokalisierung von Schwingungen an funktionellen Gruppen (‚Gruppenschwingungen'). Letztere führen i. d. R. zu klar zuordenbaren Absorptionsbanden, wohingegen stark delokalisierte Schwingungen (‚Gerüstschwingungen') hauptsächlich zum Absorptionsuntergrund im sog. *Fingerprintbereich* (1500 – 600 cm^{-1}) beitragen.

Molekülschwingungen besitzen i. A. Streck- (Änderung der Bindungslänge) und Deformationsanteile (Änderung des Bindungswinkels). Die an kleinen, einfachen Molekülteilen lokalisierten Schwingungen können in ‚reine' Streck- (oder Valenz-) bzw. Deformationsschwingungen unterteilt werden. Bei Existenz eines Symmetriezentrums sind diese außerdem als symmetrisch oder als

[79] Das bedeutet, dass das Dipolmoment sich *nicht linear* mit der Auslenkung bei der Schwingung ändert, sondern dass höhere Ableitungen existieren. Letztere werden relevant bei großen Auslenkungen.

asymmetrisch klassifizierbar. Beispiele solcher einfachen Schwingungen sind durch jene der Methylengruppe in Abb. 5.6 gegeben. Die Deformationsschwingungen werden hier weiter unterteilt in Winkeländerungen in der Schwingungsebene (‚in plane') und Winkeländerungen aus der Schwingungsebene heraus (‚out of plane').

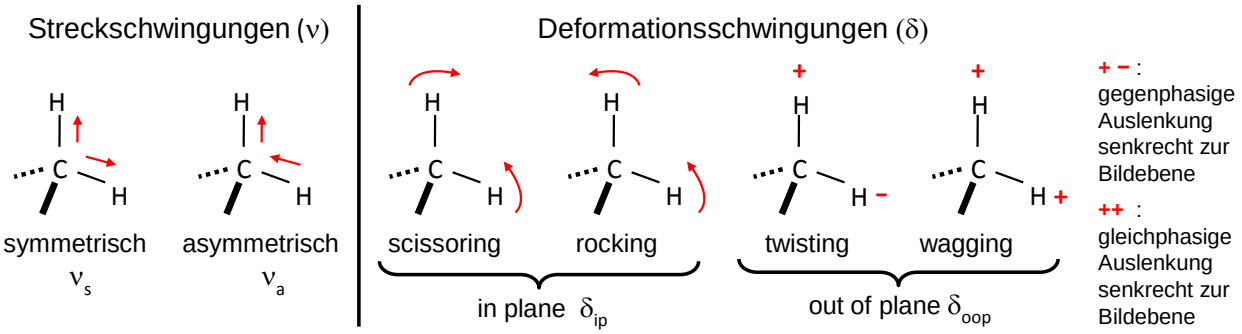


Abb. 5.6: Normalschwingungen der Methylengruppe (eigene Graphik in Anlehnung an [62])

Die Absorptionsfrequenz bzw. -wellenzahl der Fundamentalschwingung eines zweiatomigen Moleküls bzw. der an einem zweiatomigen Molekülteil lokalisierten Fundamentalschwingung (z. B. C-H, C=O, N-H) kann gemäß der Frequenzregel des harmonischen Oszillators (Gl. 5.23) mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$\nu_{Licht} \overset{Gl.\,5.23}{=} \nu_0 = \frac{1}{2\cdot\pi}\cdot\sqrt{\frac{k}{m^*}} \text{ bzw. } \tilde{\nu}_{Licht} \approx \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\cdot\pi\cdot c}\cdot\sqrt{\frac{k}{m^*}} \qquad (5.25)$$

mit $\nu_{harm.Osz.}$ bzw. $\tilde{\nu}_{harm.Osz.}$ Schwingungsfrequenz bzw. -wellenzahl des harmonischen Oszillators
k Kraftkonstante der Feder des Oszillators bzw. Maß für Bindungsstärke des Molekülteils
m^* reduzierte Masse, = $m_1 \cdot m_2/(m_1+m_2)$ mit m_1, m_2 = Massen der beiden Atome

Die Oszillatorfeder beschreibt die Bindung des schwingenden Molekülteils; ihre Kraftkonstante ist also ein Maß für die Bindungsstärke. Die Oszillatormasse bzw. die reduzierte Masse setzt sich aus den Massen der schwingenden Atome zusammen. Die Bandenlage wird also durch die Bindungsstärke sowie die Masse der an der Schwingung beteiligten Atome bestimmt. IR-Banden liefern somit Informationen über die Bindungsverhältnisse. Neben der Art der Bindung beeinflusst auch die chemische Umgebung, also inter- und intramolekulare Wechselwirkungen des Molekülteils, die Bindungsstärke. Wasserstoffbrücken (‚H-Brücken') stellen hier ein zentrales Beispiel dar. Sie schwächen die kovalente Bindung und reduzieren somit gemäß obiger Gleichung die Absorptionsfrequenz von Streckschwingungen (siehe [179] für ein konkretes Beispiel). Bei flüssigem Wasser etwa führen H-Brücken zu einer sehr breiten Hydroxylstreckschwingungsbande, und bei den untersuchten PUs bedingen H-Brücken zwischen Aminen und Carbonylen, dass die Carbonylbande neben dem Peak der freien (nicht H-gebundenen) Spezies einen zusätzlichen niederfrequenten Anteil besitzt (Schulter bzw. zusätzliches Absorptionsmaximum, s. auch Kap. 8.1.1 und 9.1.1).

5.4.2 Messtechnik: abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Die in dieser Arbeit verwendete Messtechnik der abgeschwächten Totalreflexion (engl. ‚attenuated total reflection', ATR) eignet sich für dicke Proben, welche aufgrund ihrer zu hohen Absorption nicht in Transmission gemessen werden können. Sie basiert auf der inneren Reflexion an der Grenzfläche zweier homogener, halbunendlicher Medien, wobei das Licht vom optisch dichteren Medium (hier: sog. *ATR-Kristall*, Brechungsindex $n_{Kristall}$, IR-transparent, d. h. $k_{Kristall} = 0$) kommend auf das optisch dünnere Medium (hier: Probe, Brechungsindex n_{Probe} und Extinktionsindex k_{Probe}) trifft. Der entsprechende Strahlengang im ATR-Experiment ist in Abb. 5.7 (links) dargestellt. Bei Erreichen bzw. Überschreiten des kritischen Winkels der Totalreflexion

$$\theta_{1,krit} = \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{n_{Probe}^{\ 2} - k_{Probe}^{\ 2}}}{n_{Kristall}}\right) \tag{5.26}$$

wird das Licht (bis auf Verluste durch Probenabsorption) vollständig in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Zuvor dringt es jedoch in das optisch dünnere Medium (Probe) in Form einer Oberflächenwelle ein, der sog. evaneszenten[80] Welle. Diese wird entsprechend der Auswahlregeln für IR-Aktivität vom Probenmaterial absorbiert, sodass der reflektierte Strahl die gewünschte Probeninformation enthält (Einflussfaktoren auf die Intensität des reflektierten Strahls bzw. Besonderheiten im ATR-Experiment s. u.).

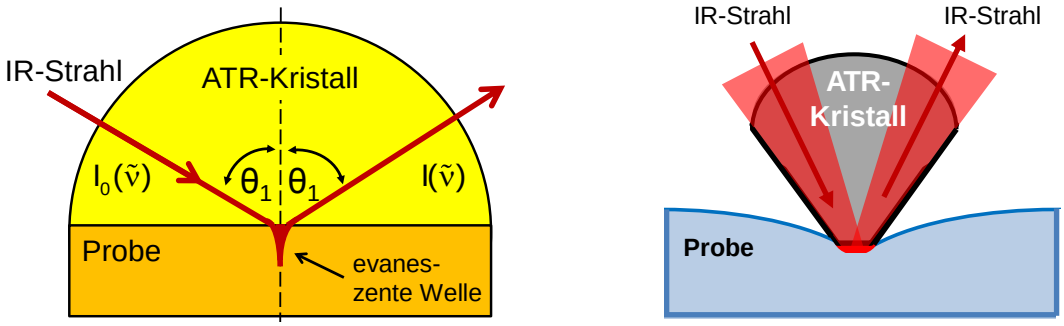


Abb. 5.7: Schematischer Strahlengang durch ATR-Kristall und Probe der ATR-Messungen (Hemisphärengeometrie, links) und der µ-ATR-Messungen (Kegelstumpfgeometrie, rechts)

Die als optisch dichteres Medium fungierenden ATR-Kristalle bestehen häufig aus Zinkselenid (ZnSe) oder Germanium (Ge) und sind in verschiedenen Geometrien erhältlich. Für die Experimente dieser Arbeit kommt u. a. eine *Hemisphärengeometrie* (Abb. 5.7 links, ZnSe, $n = 2{,}4$) zum Einsatz, welche die Variation des Einfallswinkels ermöglicht (stets senkrechter Eintritt des IR-Strahls in die Hemisphäre). Die Größe des Messflecks (laterale Auflösung) wird vom Strahldurchmesser bestimmt und beträgt hier mind. 2 mm. Voraussetzung für gute Spektren ist stets ein guter, flächiger (optischer) Kontakt zwischen Kristall und Probe. Letztere muss also glatt und

[80] Der Ausdruck ‚evaneszent' bedeutet ‚dahinschwindend' und drückt aus, dass die Amplitude der evaneszenten Welle mit der Eindringtiefe exponentiell abnimmt (s. auch Gleichung für die Eindringtiefe weiter unten).

flexibel genug sein. Zu raue und/oder zu harte Oberflächen können hingegen mangels optischen Kontakts nicht mit der ATR-Hemisphäre gemessen werden. Stattdessen eignet sich die in dieser Arbeit verwendete *konische Messspitze* von nur 100 µm Enddurchmesser (Schema s. Abb. 5.7 rechts, Germanium, n = 4). Die Messspitze kommt in Kombination mit einer Mikroskopiereinheit zum Einsatz; man spricht auch von *IR-Mikroskopie*, kurz *µ-ATR*. Die µ-ATR-Methode wird nicht nur für raue und/oder harte Proben verwendet, sondern allgemein für ortsaufgelöste Messungen.

Die Informationstiefe der ATR-Messung hängt (außer bei sehr dünnen Proben mit Ausdehnung in der Größenordnung der evaneszenten Welle) von der Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle ab. d_p entspricht der Tiefe z, bei der die Amplitude der evaneszenten Welle ($\propto \exp(-z/d_p)$) auf den 1/e-ten Teil des Ausgangswerts abgeklungen ist[81]. Im absorptionsfreien Fall lautet sie [147, 180]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{{n_{Kristall}}^2 \sin^2 \theta_1 - {n_{Probe}}^2}} \tag{5.27}$$

mit λ Vakuumwellenlänge des Lichts

Diese Formel verdeutlicht, dass die Informationstiefe mit den Brechungsindizes, dem Einfallswinkel und der Wellenlänge bzw. Frequenz des Lichts variiert. Ohne Probenabsorption ergeben sich für das im MIR (λ = 2,5 – 25 µm) – gemäß Gl. 5.27 mit typischen Werten für $n_{Kristall}$ (ZnSe: 2,4), n_{Probe} (Polymere: 1,5) und θ_1 (60°) – Eindringtiefen von einigen 100 nm bis einigen µm. Im real vorliegenden Fall einer *absorbierenden* Probe ist die Informationstiefe nicht nur von d_p, sondern auch von der Polarisation des Lichts und (selbstverständlich) von der Probenabsorption abhängig. Letztere wird durch den Extinktionsindex k_{Probe} des Probenmaterials charakterisiert, also den Imaginärteil seiner optischen Funktion $n^* = n + ik$. Für schwach absorbierende Proben (d. h. kleine k, z. B. 0,01 [180]) kann die Informationstiefe über analytische Näherungen der *Reflektanz R* und Absorbanz *A* abgeschätzt werden. Die Reflektanz quantifiziert den Anteil der an der Phasengrenzfläche reflektierten Licht*intensität* (I) relativ zur Intensität des einfallenden Strahls (I_0) und ist gleich dem Quadrat des Reflexionskoeffizienten r (nach Fresnel), d. h. dem *Amplituden*verhältnis des E-Felds von reflektiertem und einfallendem Lichtstrahl. Für schwach absorbierende Stoffe ergeben sich folgende Ausdrücke für senkrecht (s) bzw. parallel (p) polarisiertes Licht [147]:

$$R_s = |r_s|^2 = 1 - \frac{4 \cdot n_{Kristall} \cdot n_{Probe} \cdot k_{Probe} \cdot \cos\theta_1}{({n_{Kristall}}^2 - {n_{Probe}}^2) \sqrt{{n_{Kristall}}^2 \sin^2 \theta_1 - {n_{Probe}}^2}} \tag{5.28 a)}$$

$$R_p = |r_p|^2 = 1 - \frac{4 \cdot n_{Kristall} \cdot n_{Probe} \cdot k_{Probe} \cdot (2{n_{Kristall}}^2 \sin^2 \theta_1 - {n_{Probe}}^2) \cos\theta_1}{({n_{Kristall}}^2 - {n_{Probe}}^2) \left(({n_{Kristall}}^2 + {n_{Probe}}^2)\sin^2 \theta_1 - {n_{Probe}}^2\right) \sqrt{{n_{Kristall}}^2 \sin^2 \theta_1 - {n_{Probe}}^2}} \tag{5.28 b)}$$

[81] Da bei der Messung die *Intensität* des reflektierten Strahls und nicht dessen *Amplitude* erfasst wird, sollte man genau genommen nicht mit d_p, sondern mit $d_p/2$ argumentieren. Der Faktor ½ ergibt sich über die Proportionalität des Messsignals (Intensität) zum Amplituden*quadrat*, wodurch der hier betrachtete Term $\exp(-z/d_p)$ übergeht in $\exp(-z/d_p)^2 = \exp(-2 \cdot z/d_p) = \exp(-z/(d_p/2))$.

Die *Absorbanz* A_s bzw. A_p ist als negativer dekadischer Logarithmus der Reflektanz (bzw. der Transmittanz, bei Messung in Transmission) definiert und wird für eine schwache Probenabsorption gemäß Gl. 5.29 a) genähert (erstes Glied der Taylorreihenentwicklung um $R = 1$). Für A_s bzw. A_p folgen dann, unter Verwendung von Gl. 5.28, die Ausdrücke in Gl. 5.29 b) und c) [147].

$$A := -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(R) \approx \frac{1-R}{\ln 10} \qquad (5.29\,a))$$

$$A_s \overset{Gl.5.28\ a)}{\approx} \frac{4 \cdot n_{Kristall} \cdot n_{Probe} \cdot k_{Probe} \cdot \cos\theta_1}{\ln 10 \cdot (n_{Kristall}^{\ 2} - n_{Probe}^{\ 2}) \sqrt{n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2\theta_1 - n_{Probe}^{\ 2}}} \qquad (5.29\,b))$$

$$A_p \overset{Gl.5.28\ b)}{\approx} \frac{4 \cdot n_{Kristall} \cdot n_{Probe} \cdot k_{Probe} \cdot (2n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2\theta_1 - n_{Probe}^{\ 2}) \cos\theta_1}{\ln 10 \cdot (n_{Kristall}^{\ 2} - n_{Probe}^{\ 2}) \left((n_{Kristall}^{\ 2} + n_{Probe}^{\ 2}) \sin^2\theta_1 - n_{Probe}^{\ 2}\right) \sqrt{n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2\theta_1 - n_{Probe}^{\ 2}}} \qquad (5.29\,c))$$

Die Informationstiefe wird nun als *effektive Eindringtiefe* d_{eff} über folgenden, für schwache Probenabsorption gültigen Ansatz für die Absorbanz berechnet (Gl. 5.30 a)[82], konventioneller Zusammenhang zwischen Extinktions*koeffizient* ε_i und k_{Probe} gemäß Gl. 5.30 b)[83]) [51, 147, 180]:

$$A = \varepsilon_i \cdot c_i \cdot d_{eff} \qquad (5.30\,a))$$

$$\varepsilon_i \cdot c_i = \frac{4\pi \cdot k_{Probe}}{\lambda \ln 10} \qquad (5.30\,b))$$

mit ε_i dekadischer Extinktionskoeffizient des Oszillators *i*
c_i Konzentration der absorbierenden Oszillatorspezies *i*
d_{eff} effektive Eindringtiefe der evaneszenten Welle

Einsetzen von Gl. 5.30 b) und Gl. 5.29 b) bzw. c) in Gl. 5.30 a) ergibt folgende Ausdrücke für d_{eff}[84]:

$$d_{eff,s} = \frac{n_{Probe} \cdot n_{Kristall} \cdot \cos\theta_1 \cdot \lambda}{\pi (n_{Kristall}^{\ 2} - n_{Probe}^{\ 2}) \sqrt{n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2\theta_1 - n_{Probe}^{\ 2}}} \overset{Gl.5.27}{=} \frac{2 \cdot n_{Probe} \cdot n_{Kristall} \cdot \cos\theta_1}{(n_{Kristall}^{\ 2} - n_{Probe}^{\ 2})} \cdot d_p \qquad (5.31\,a))$$

[82] Der Ansatz ist analog zum sog. Lambert-Beer-Gesetz, welches die Strahlungsabsorption innerhalb eines homogenen Mediums beschreibt. Ursprünglich wurde es für Transmissionsmessungen an verdünnten Lösungen (absorbierende Spezies *i* mit Konzentration c_i) formuliert; der allgemeine Ausdruck für die Lichtintensität *I* in der Tiefe *z* und einer Ausgangsintensität $I(0) = I_0$ lautet (siehe z. B. [181]): $I(z) = I_0 \exp(-4\pi \cdot k_{Probe}/\lambda \cdot z)$.

[83] Der Extinktionskoeffizient ist nicht zu verwechseln mit dem Extinktionsindex. Beide sind per Konvention über Gl. 5.30 b) miteinander verknüpft und beschreiben die Dämpfung des Lichts durch das absorbierende und/oder streuende Medium. Der Extinktionskoeffizient wird (im Gegensatz zum Extinktionsindex) als konzentrations*un*abhängig angenommen und ist ein Maß für das Übergangsdipolmoment, welches die Grundintensität der Absorptionsbande eines Schwingungsübergangs bestimmt.

[84] Die angegebenen Ausdrücke können nicht nur über die Absorbanz, sondern auch über den Transmissionskoeffizienten [147, 180] sowie einen integralen Ansatz für die effektive Eindringtiefe hergeleitet werden [51]. In diesem Kontext ist noch auf einen Fehler in der für R_p (Gl. 5.28 b)) und A_p (Gl. 5.29 c)) zitierten Quelle [147] zu verweisen: In den besagten Gleichungen steht dort jeweils im zweiten Faktor des Nenners ein Minuszeichen anstatt eines Pluszeichens, nämlich $(n_2^{\ 2} - n^2)\sin^2\theta$ anstatt $(n_2^{\ 2} + n^2)\sin^2\theta$ (mit $n_2 \triangleq n_{Kristall}$, $n \triangleq n_{Probe}$, $\theta \triangleq \theta_1$). Dass dies falsch ist, zeigt sich am dann ebenfalls falschen Ergebnis für $d_{eff,p}$ (Gl. 5.31 b), Minuszeichen statt Pluszeichen) sowie an geeigneten Rechenbeispielen für n_2, n und θ. Setzt man z. B. $n_2 = 1{,}45$, $n = 1{,}35$ und $\theta = 75°$ (Werte aus [180]), so erhält man mit den falschen Formeln unphysikalische Werte für R_p (> 1) und für A_p (< 0).

$$d_{eff,p} = \frac{n_{Kristall} \cdot n_{\text{Probe}} \cdot (2n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2 \theta_1 - n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \cos\theta_1 \cdot \lambda}{\pi \cdot (n_{Kristall}^{\ 2} - n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \left((n_{Kristall}^{\ 2} + n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \sin^2 \theta_1 - n_{\text{Probe}}^{\ 2}\right) \sqrt{n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2 \theta_1 - n_{\text{Probe}}^{\ 2}}}$$

$$\overset{Gl.5.27}{=} \frac{2 \cdot n_{Kristall} \cdot n_{\text{Probe}} \cdot (2n_{Kristall}^{\ 2} \sin^2 \theta_1 - n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \cos\theta_1}{(n_{Kristall}^{\ 2} - n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \left((n_{Kristall}^{\ 2} + n_{\text{Probe}}^{\ 2}) \sin^2 \theta_1 - n_{\text{Probe}}^{\ 2}\right)} \cdot d_p \qquad (5.31\text{ b}))$$

Gemäß Gl. 5.31 ist d_{eff} gegenüber d_p (Eindringtiefe der evaneszenten Welle) um einen Vorfaktor modifiziert, der von den Brechungsindizes und dem Einfallswinkel abhängt. Für ATR-Messungen im MIR (z. B. $n_{Kristall}$ = 2,4, n_{Probe} = 1,5, θ_1 = 60°) ergeben sich, genau wie für d_p, Werte von einigen 100 nm bis einigen µm. Die für die Näherung geforderte *schwache* Probenabsorption gilt z. B. für k_{Probe} = 0,01 (s. o., entspricht R_s = 0,986 und R_p = 0,976 gemäß Gl. 5.28). Für intensive Banden ist d_{eff} bzw. die Informationstiefe entsprechend kleiner (z. B. Halbierung von d_{eff} bei Anstieg von k_{Probe} von 0,01 auf 0,1 bei Einfallswinkeln nahe des kritischen Winkels der Totalreflexion [180])[85].

Gleichungen 5.28 bis 5.31 gelten zwar nur für schwache Absorption(sbanden), geben aber dank ihrer (im Gegensatz zu den exakten Ausdrücken) einfachen Struktur einen direkten Einblick in die beim ATR-Experiment relevanten Einflussfaktoren. Zum einen wird deutlich, dass Reflektanz und Absorbanz eng mit dem Extinktionsindex der Probe verknüpft sind und somit (wie erwünscht) das Absorptionsverhalten der Probe widerspiegeln. Zum anderen fällt der lineare Anstieg der effektiven Eindringtiefe mit zunehmender Wellenlänge auf. Dies hat zur Folge, dass Absorptionsbanden bei großen Wellenlängen (bzw. kleinen Wellenzahlen) stärker gewichtet sind als jene bei kleinen Wellenlängen (bzw. großen Wellenzahlen) [51, 180]. Zuletzt sei erwähnt, dass Form und Lage der Absorptionsbanden infolge der Abhängigkeit vom Brechungsindex der Probe modifiziert werden. Letzterer variiert stark nahe der Absorptionsfrequenz und führt zu einer Verzerrung der Bandenform (niederfrequenter Teil stärker gewichtet als der hochfrequente) und Verschiebung des (scheinbaren) Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen [147, 180][86]. Beide Effekte nehmen bei Annäherung des Einfallswinkels an den kritischen Winkel der Totalreflexion zu, d. h. ersterer sollte deutlich größer sein als letzterer (z. B. Einfallswinkel = 45° bei einem kritischen Winkel von 20°)[87].

[85] Ob die ATR-Spektren dieser Arbeit somit repräsentativ für den Bulk oder aber durch die Interphase (typische Dicken 10^0 – 10^1 nm) bestimmt sind, wird in Abschnitt 5.4.7 beurteilt.

[86] Obige Diskussion verdeutlicht, dass IR-Spektren von der optischen Situation des Experiments abhängen und somit nur bei identischen Messbedingungen (Messtechnik, Polarisation, Einfallswinkel etc.) hinsichtlich exakter Bandenlagen und -intensitäten miteinander vergleichbar sind. Angesichts der Besonderheiten von ATR-Spektren scheinen *Transmissions*spektren zunächst geeigneter zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens bzw. Extinktionsindexes eines Materials. Tatsächlich werden hierfür jedoch *ATR*-Spektren verwendet (Extraktion der optischen Funktion aus den Spektren über iterative Methoden, siehe z. B. [180]), da die mit der ATR-Technik gemessenen Intensitätsverluste (bei sauberem optischen Kontakt zwischen Kristall und Probe) *vollständig* der Probenabsorption zuordenbar sind [147]. Bei Messung in Transmission kommt es hingegen zu nicht diskriminierbaren Verlusten infolge der partiellen Rückreflexion des einfallenden Strahls.

[87] Das Ausmaß von Bandenverzerrung und -verschiebung kann bei Messung nahe am kritischen Winkel signifikant sein. In [51] ist z. B. eine Rechnung für einen Einfallswinkel von 39,2° und einen kritischen Winkel von 38° enthalten, gemäß der sich eine Bande um > 10 cm^{-1} (< Auflösungsgrenze typischer IR-Messungen) verschiebt. Bei einem Einfallswinkel von 45° hingegen wird die betrachtete Bande nicht wesentlich modifiziert.

5.4.3 Bearbeitung von IR-Spektren

Fouriertransform-Spektrometer (Grundlagen siehe z. B. [146]) geben sog. *Einkanalspektren* aus, welche durch Einflüsse des Messaufbaus (z. B. Strahlcharakteristik der IR-Quelle, optische Bauelemente und Kontaminationen im Strahlengang) geprägt sind. Zum Erhalt eines Spektrums ohne solche Artefakte wird das Einkanalspektrum der Probe *I* durch das Einkanalspektrum einer Leermessung I_0 (ohne Probe, in dieser Arbeit an Luft) dividiert. Die resultierende Größe wird bei Messung in Reflektion als *IR-Reflektanz* bzw. *spektraler* Reinreflexionsgrad bezeichnet:

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \tag{5.32}$$

Die IR-Reflektanz skaliert von 0 (vollständige Absorption des Lichts durch die Probe) bis 1 (keine Probenabsorption, ‚*Basislinie*') und entspricht, wie die ‚wahre' Reflektanz (vgl. Gl. 5.28), der vom Probenmaterial reflektierten Lichtintensität relativ zur eingestrahlten Intensität. Die IR-Reflektanz ist jedoch nicht identisch zur ‚wahren' Reflektanz, da sie (trotz Eliminierung oben genannter Störfaktoren) gewissen methodischen Einflüssen unterliegt. Dazu gehört z. B. die sog. Apodisation (nötig wegen der Endlichkeit des aufgezeichneten Interferogramms, siehe z. B. [146]), welche zu einer Verbreiterung von Absorptionsbanden führt.

Bei Messung in Luft können außerdem Absorptionsbanden von CO_2 und Wasser das IR-Spektrum beeinflussen, nämlich wenn ihre Konzentration bei der Leer- und der Probenmessung unterschiedlich ist. CO_2- und Wasserbanden werden in dieser Arbeit mithilfe des Messprogramms (OPUS) herausgerechnet. Hierfür dienen separate Spektren von gasförmigem CO_2 bzw. Wasser, welche aus einem geeigneten Reflektanzspektrum von Luft extrahiert wurden (s. Abb. 5.8 links). Diese werden mit der jeweils passenden Gewichtung vom Probenspektrum subtrahiert (s. Abb. 5.8 rechts).

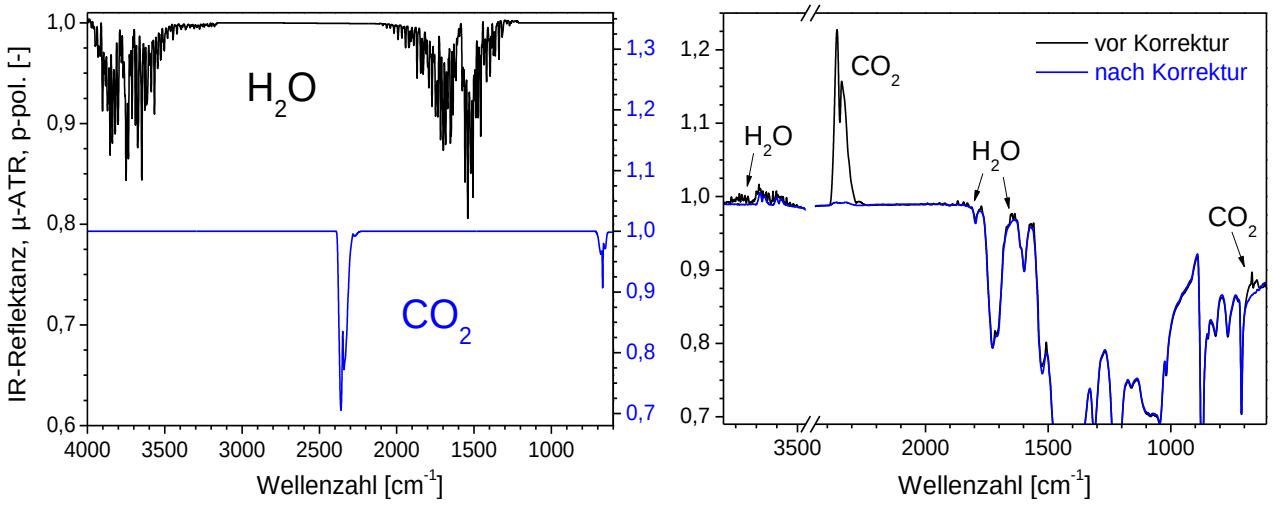


Abb. 5.8: Reflektanzspektren von gasförmigem CO_2 und Wasser (links) und Ausschnitte eines Probenspektrums vor und nach Korrektur der CO_2-Banden und Wasserbanden (rechts).

Das Grundniveau der Spektren streut methodisch bedingt (z. B. infolge von Intensitätsschwankungen des von der IR-Quelle emittierten Lichts). Zur optimalen graphischen Vergleichbarkeit werden die Spektren im absorptionsfreien Bereich aufeinandergeschoben. In dieser Arbeit dient hierfür – wenn nicht anders vermerkt – der Punkt bei 2005 cm^{-1}. Dieser wird stets auf 1 gesetzt, d. h. zum Spektrum wird jeweils die Zahl addiert, welche für 2005 cm^{-1} zu einem Reflektanzwert von 1 führt.

5.4.4 Auswertung von IR-Spektren: Bandenzuordnung

Zur Zuordnung von IR-Banden zu Schwingungs- bzw. Rotationsübergängen stehen Kataloge und elektronische Datenbanken zur Verfügung. Oft sind diese allerdings nicht vollständig oder präzise genug für das untersuchte Material. Die Bandenzuordnung für PU9010 und Körapur ist im Anhang, Kap. 13.2, zu finden. Neben einem Bandenkatalog [136] und der Fachliteratur wurden zur Zuordnung die Ergebnisse quantenmechanischer Molekülsimulationen für ein chemisch und strukturell eng mit PU9010 verwandtes PU zurate gezogen [1].

5.4.5 Auswertung von IR-Spektren: Bestimmung von Bandenintensitäten

Die Intensität von IR-Absorptionsbanden (Peakfläche bzw. Peakhöhe) skaliert, wie in Kap. 5.4.1 bis 5.4.3 dargelegt, mit der Konzentration der betroffenen Molekülteile und ermöglicht dadurch Aussagen über Konzentrationsänderungen.

Symmetrische Absorptionsbanden können i. d. R. durch ihre Peakhöhe als Maß für ihre Intensität repräsentiert werden. Bei asymmetrischen Banden (z. B. jene der Carbonyl-Streckschwingung von Urethan in dieser Arbeit) und Bandenensembles (in dieser Arbeit: jenes der aliphatischen CH-Streckschwingungen) ist dies nicht sinnvoll. Zur quantitativen Auswertung integriert man in solchen Fällen die Peakfläche ausgehend von einer Basislinie bestimmt werden. Bei letzterer handelt es sich in dieser Arbeit stets um die Gerade zwischen den zwei Grenzpunkten der Integration.

Da die Spektrenintensität methodisch bedingt fluktuiert (z. B. wegen Schwankungen der Intensität der IR-Quelle oder der Güte des optischen Kontakts), werden die ermittelten Peakintensitäten auf einen inerten, sog. inneren Standard normiert. Hierbei handelt es sich um eine Bande (‚Referenzbande'), deren zugrunde liegende Schwingung unbeeinflusst ist von den interessierenden Strukturänderungen (z. B. chemische Degradation, Wasseraufnahme), nicht stark mit anderen Banden überlagert und die auf Schwankungen der Spektrenintensität in ähnlichem Maß reagiert wie die auszuwertende Bande[88]. Für PU9010 eignen sich das Ensemble der aliphatischen CH-Streckschwingungen (für Wellenzahlen > 2000 cm^{-1}) und der Umbrella-Mode der Methylgruppe (Wellenzahlen < 2000 cm^{-1}) als Referenzbanden. Die Eignung bzw. der Eignungsbereich dieser beiden

[88] Letzteres Kriterium ist bei der ATR-Methode optimal erfüllt, wenn die Referenzbande in einem ähnlichen Wellenzahlbereich liegt wie die zu analysierende Bande, denn dann sind Unterschiede infolge der Abhängigkeit der Eindringtiefe (und somit der Bandenintensität) von der Wellenlänge minimal.

Referenzbanden wurde in [62] für ein chemisch äquivalentes PU-Netzwerk bewiesen und ist zusätzlich in dieser Arbeit (Kap. 8.1.1 und 9.1.1) demonstriert. Für Körapur ist das Ensemble der CH-Streckschwingungen als (einzige) Referenzbande verwendbar, was analog zu PU9010 im entsprechenden Ergebnisteil diskutiert wird (Kap. 9.2.1). Die Integrationsgrenzen der ausgewerteten Banden und die jeweils verwendete Referenzbande sind im Anhang (Kap. 13.2.2) hinterlegt.

5.4.6 Auswertung von IR-Spektren: Anpassen von Banden mit Modellprofilen

Zur quantitativen Analyse von Bandenensembles ist eine Auftrennung der überlagernden Einzelpeaks erforderlich. Dies ist durch die Anpassung mit Modellbandenprofilen möglich, vorausgesetzt, die Menge der Einzelpeaks und deren ungefähre Lage sind bekannt. In dieser Arbeit wird so die Bande der Carbonylstreckschwingung in PU9010 analysiert, da diese aus den Beiträgen freier (nicht H-gebundener) und H-gebundener Urethan-Carbonyle besteht (s. Kap. 8.1.1).

Als Bandenformen für die Einzelpeaks werden i. d. R. Gauß- oder Lorentzprofile bzw. eine Kombination beider Profile verwendet. Die reale Bandenform ist aufgrund messtechnischer Effekte (insb. Apodisation bei FTIR) sowie diverser physikalischer Verbreiterungsmechanismen (s. Diskussion in Kap. 8.1.1) nicht analytisch herleitbar. Die Wahl des Modellprofils ist dementsprechend als pragmatisch anzusehen, wobei die Abweichung von der realen Bandenform natürlich minimal sein muss. Gauß-Profile liefern i. d. R. gute Fits für Festkörper. Für Gase eignen sich oft Lorentzprofile und für Flüssigkeiten eine Kombination aus Gauß- und Lorentzprofil [182].

Zur Anpassung der Carbonylbande in PU9010 werden Modellpeaks mit Gauß-Profil verwendet, wodurch hochwertige Fits erzielt werden (s. Kap. 8.1.1). Die Anpassung erfolgt in *OriginPro* mithilfe der Option ‚Basislinie und Peaks' (Fitalgorithmus: Levenberg-Marquardt). Das Gauß-Profil ist dort in folgender Form unter dem Namen ‚Gaussian' implementiert:

$$y = y_0 + \frac{A \cdot \sqrt{4\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \cdot \frac{\ln 2 \cdot (x - x_c)^2}{w^2} \right) \tag{5.33}$$

mit
- y_0 Offset-Wert der Basislinie (= 0 nach Abzug der Basislinie)
- A Peakfläche
- w Halbwertsbreite, ‚Peakbreite'
- x_c x-Wert des Peakzentrums, ‚Peakposition'

Als Basislinie wird, wie bei der Peakflächenbestimmung mittels Integration, die gerade Verbindung zwischen den Grenzpunkten der Carbonylbande verwendet (Fitgrenzen: 1772 – 1655 cm^{-1}). Die zu optimierenden Fitparameter sind gemäß obiger Formulierung des Gauß-Profils also die Peakposition, -breite und -fläche. Die Bandenanpassung startet mit der Wahl guter Initialwerte, die die spätere Konvergenz des Fits sicherstellen. Die Fitparameter werden anschließend sequentiell so variiert, dass sie zu physikalisch sinnvollen Werten konvergieren. Die Wahl der Modellpeaks sowie das konkrete Vorgehen bei der Optimierung der Fitparameter werden in Kap. 8.1.1 erläutert.

5.4.7 Messgerät und -parameter, Messablauf und Probenaufbau

Die ATR- und µ-ATR-Messungen wurden mit zwei FTIR-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt[89]. Die relevanten Messbedingungen bzw. -parameter finden sich in Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Messsystem und -parameter der durchgeführten ATR- und µ-ATR-Messungen

Messmodus	**ATR**	**µ-ATR**
IR-Spektrometer: Typ, Geräte-bezeichnung	Fourier-Transform-Spektrometer, Bruker IFS 66v/S bzw. Vertex 70v (Erläuterung s. Text) mit Mikroskopiereinheit für µ-ATR (Hyperion)	
Software	OPUS 6.0	
Messatmosphäre (Raumtemperatur)	getrocknete Luft, Taupunkt ca. -55 °C	Laborluft, relative Feuchte ~35 %
ATR-Kristall: Material, Geometrie	Zinkselenid (ZnSe), Hemisphäre	Germanium (Ge), Kegelstumpf mit Enddurchmesser ~100 µm [183]
Messkraft	unbekannt (manuelles Anpressen)	1 N
IR-Quelle	Globar	
Detektortyp	MCT	
Apertur	2 mm	
Wellenzahlbereich	4000 – 400 cm^{-1} (MIR)	
Wellenzahlauflösung	4 cm^{-1}	
Einfallswinkel	60° (manuell eingestellt)	• mind. 19° (Abschattungsbereich des Spiegels d. ATR-Objektivs) [183, 184] • max. 37° (objektseitiger Öffnungswinkel des ATR-Objektivs) [183, 184]
Polarisation	p-polarisiert	
Spiegelgeschwindigkeit	20 kHz	
Anzahl der Scans	500	
Apodisationsfunktion	Blackman-Harris 3-Term	
Zerofilling-Faktor	8	

Die Messkraft bei den µ-ATR-Messungen dient zur Fokussierung des IR-Strahls auf die Probenoberfläche und wird durch Drehen des Fokussierrads am Mikroskop eingestellt (Erreichen der Messkraft signalisiert über ein Lämpchen am Mikroskop). Bei der Leermessung dient ein Plastikring als Aufsatz, um die Messkraft zu erzeugen (s. Abb. 5.9 links). Aufgrund der Viskoelastizität der Proben nimmt die Messkraft mit der Zeit ab und muss während der Messung per Drehen des Fokussierrads nachjustiert werden.

Der *Einfallswinkel der ATR-Messungen* ist mit θ_1 = 60° so gewählt, dass er den kritischen Winkel der Totalreflexion ($\theta_{1,krit}$) großzügig überschreitet. Die in Abschnitt 5.4.2 erwähnte Problematik der

[89] Die Verwendung zweier Spektrometer ist bedingt durch einen Spektrometerwechsel im Rahmen einer Neuanschaffung (zuerst Bruker IFS 66v/S, danach Bruker Vertex 70v). Es sind keinerlei Unterschiede in den Messdaten infolge des Spektrometerwechsels erkennbar.

Verzerrung und Verschiebung von IR-Banden wird somit minimiert. $\theta_{1,krit}$ kann mithilfe der optischen Funktion (im MIR) eines zu PU9010 chemisch äquivalenten PUs abgeschätzt werden: Mit n_{Probe} = 1,35 – 1,70 [1] und $n_{Kristall} = n_{ZnSe}$ = 2,4 ergibt Gl. 5.26 Werte für $\theta_{1,krit}$ von maximal 34° – 45° (obere Abschätzung mit k_{Probe} = 0), d. h. der gewählte Einfallswinkel (60°) ist deutlich größer.

Bei der *µ-ATR-Methode* wird der Einfallswinkel durch den Abschattungsbereich des ATR-Objektivs (19°) und den Öffnungswinkel des Kristallkegels festgelegt (37°). Der kritische Winkel der Totalreflexion beträgt maximal 20° – 25° (Gl. 5.26 mit n_{Probe} und k_{Probe} wie oben und $n_{Kristall} = n_{Ge}$ = 4). Der Einfallswinkelbereich umfasst also, wie erwünscht, Werte deutlich oberhalb des kritischen Winkels. Es liegen aber auch Werte vor, welche sehr nahe am Grenzwert oder sogar knapp *unterhalb* davon (19° < θ_1 < 20°) liegen. Ein Teil der Strahlen (19° < θ_1 < 20) kann folglich nicht für die ATR-Messung genutzt werden (keine Totalreflexion), und Strahlen mit Einfallswinkeln nahe 20° – 25° bedingen womöglich eine merkliche Verschiebung von Absorptionsbanden gegenüber den *ATR*-Spektren.

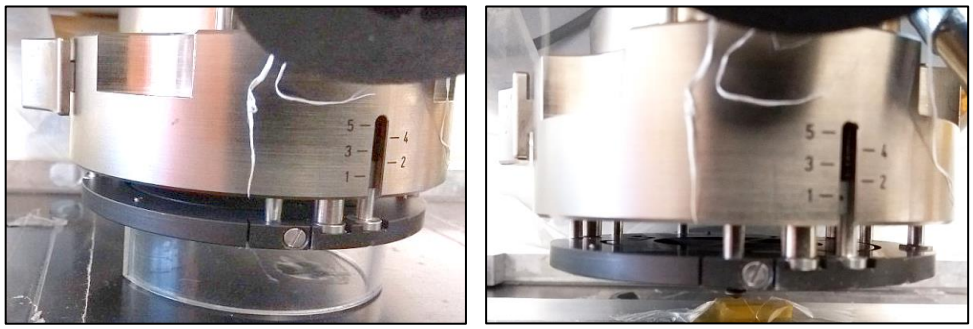


Abb. 5.9: Messanordnung mit Plastikring für die Leermessung der µ-ATR (links, nach [177]) und mit Probe zur Messung an der Oberfläche (rechts, nach [177])

Gemessen wird, außer im Fall der Querschnitte von PU9010 (s. u.), auf der Probenoberfläche. Bei den *ATR-Messungen an PU9010* handelt es sich um die Oberfläche, die während der Vernetzung zur Luftseite hin entsteht. Hierzu werden PU-Platten (Dicke ca. 2 mm) ausgehend vom flüssigen Reaktionsansatz in Polystyrol-Schachteln oder PTFE-Formen gegossen. Aus den fertig vernetzten Platten werden Stücke von ~5 mm x 5 mm zugeschnitten. Diese können, mithilfe der Gewindestange der ATR-Messzelle, flächig an die ATR-Hemisphäre gepresst werden (guter optischer Kontakt).

Bei *Körapur* wird die Oberfläche gemessen, die durch Glattpressen des Reaktionsansatzes mittels Polystyrol-Platten entsteht. Letztere werden nach der Nachvernetzung an getrockneter Luft ohne sichtbare (oder IR-spektroskopisch nachweisbare) Rückstände abgelöst. Zur Charakterisierung von Körapur kommt ausschließlich die *µ-ATR*-Methode zum Einsatz, da die Proben bei Raumtemperatur nicht flexibel genug sind, um einen flächigen Kontakt zur ATR-Hemisphäre herzustellen. Für jeden Probenzustand wird für je fünf Punkte auf der Oberfläche ein Spektrum aufgenommen.

Für die ortsaufgelösten *µ-ATR-Messungen an PU9010* entlang des Diffusionsprofils während der Wasseraufnahme (s. Kap. 8.1.1) sind die Platten 3 mm dick und werden nach der Vernetzung in

kleinere Stücke (ca. 1,8 cm x 1,5 cm) geschnitten. Aus den bis zu 7 d gealterten Proben (s. Kap. 8.1.1) werden Querschnitte entlang der Probendicke mittels Rasierklinge gefertigt und zur Messung an eine Al-Schiene mittels Klebeband befestigt (s. Abb. 5.10). Der Querschnitt wird dabei mind. 3 mm unterhalb der ursprünglichen Oberfläche angesetzt, um den schneller gesättigten Randbereich zu entfernen. Zur Untersuchung des Diffusionsprofils entlang der Probendicke von 3 mm werden folgende Abstände, ausgehend vom Probenrand bis hin zur Mitte des Profils, mithilfe des motorisierten Probentischs angefahren: 200/600/1100/1500 µm. Zusätzlich wird die Probenoberfläche mittels µ-ATR (entspricht Abstand vom Rand von 0 µm) gemessen (vgl. Abb. 5.9 rechts)[90].

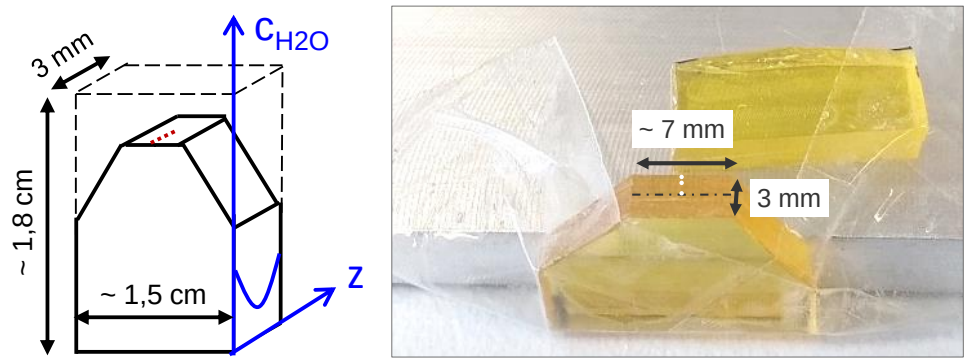


Abb. 5.10: Schema zum Zurechtschneiden der µ-ATR-Proben ausgehend von quaderförmigen Stücken (links) und Installation einer zugeschnittenen Probe für die Messung entlang der Querschnittsfläche (rechts, nach [177]). Die Messpunkte sind durch die roten bzw. weißen Punkte angedeutet.

Zuletzt soll die Frage beantwortet werden, ob die an der Oberfläche von PU9010 bzw. Körapur aufgenommenen Spektren den Bulk widerspiegeln oder durch die jeweilige Interphase (PU9010: Vernetzung an Luft, Körapur: Vernetzung an Polystyrol, s. o.) geprägt sind. Im Fall von *PU9010* wurde im Rahmen von Vorversuchen am trockenen Referenzzustand verifiziert, dass die Spektren den Bulk repräsentieren[91]. Im Fall von *Körapur* weisen die an der Probenoberfläche aufgenommenen Spektren intensivere PU-Matrix-Banden bzw. relativ dazu schwächere Füllstoffbanden ($CaCO_3$) auf als Spektren von Schnittflächen durch das Probeninnere (s. Kap. 4.2.2.2). Der dementsprechend höhere Matrixanteil bzw. geringere Füllstoffanteil an der Oberfläche war zu erwarten, da die Füllstoffpartikel dort *alle* von der PU-Matrix bedeckt sind und nicht wie bei Querschnitten durch das Probeninnere teilweise freiliegen. Hinsichtlich der Füllstoffkonzentration sind die IR-Spektren der Probenoberfläche also interphasendominiert. Da in dieser Arbeit die Alterung der *PU-Matrix* im Fokus steht, ist dies gerade erwünscht. Ein weiterer damit verbundener Vorteil ist die geringere Streuung der zugehörigen Spektren im Vergleich zu jenen der Schnittfläche (s. Kap. 4.2.2.2).

[90] Messungen an Querschnitten von *Körapur* entlang des Wasserkonzentrationsprofils entfallen hingegen, da die bei diesem Vorgehen interessierende Carbonylbande wegen zu vieler Einzelbeiträge nicht vertieft analysierbar ist (s. Kap. 8.2.1).

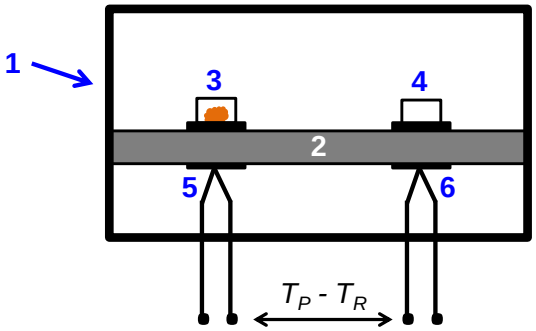
[91] Konkret wurden ATR-Spektren der Probenoberseite (Vernetzung an Luft) einerseits und der Probenunterseite (Vernetzung an Polystyrol, s. o.) andererseits sowie µ-ATR-Spektren der Probenoberseite einerseits und einer Querschnittsfläche durch das Probeninnere andererseits erstellt und miteinander verglichen. Die Spektren sind jeweils gleich, d. h. es liegen keine interphasenbedingten Unterschiede vor.

5.5 Kalorimetrische Charakterisierung

Die Kalorimetrie betrachtet die Wärmemenge, die zwischen einem Material und seiner Umgebung ausgetauscht wird. Sie erlaubt somit die Charakterisierung von Prozessen im Material, bei denen sich seine Enthalpie ändert. Dieses Kapitel schildert die Grundlagen zur hier eingesetzten Messtechnik der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. ‚differential scanning calorimetry', DSC, Abschnitt 5.5.1) und widmet sich insb. der Auswertung und Interpretation des so erfassten kalorischen Glasübergangs (Abschnitt 5.5.2). Der letzte Abschnitt (5.5.3) beschreibt das Vorgehen und den Probenaufbau bei den durchgeführten DSC-Messungen.

5.5.1 Messtechnik: dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) erfasst Enthalpieänderungen einer Probe anhand des Nettowärmestroms zwischen Probe und einer Referenz (s. u.). Probe und Referenz werden hierfür demselben Zeit-Temperatur-Programm unterworfen, welches i. d. R. Temperaturrampen mit konstanter Heiz- bzw. Kühlrate umfasst. Die DSC lässt sich je nach Erfassung des Wärmestroms unterteilen in die Wärmestrom-Differenzkalorimetrie und die Leistungskompensationskalorimetrie. In dieser Arbeit kommt ein Wärmestrom-Kalorimeter zum Einsatz, dessen prinzipieller Aufbau in Abb. 5.11 gezeigt ist. Die Probe, ein Tiegel mit dem Probenmaterial, wird zusammen mit der Referenz, einem leeren Tiegel, in einen Ofen (Messzelle) auf je eine Plattform gesetzt. Beide Plattformen sind über ein Konstantanblech wärmeleitend verbunden und je mit einem Thermoelement unterhalb der Plattform versehen.



1: Ofenwand
2: Konstantanblech
3: Probentiegel mit Probe
4: Referenztiegel (ohne Probe)
5: Thermoelement an Messstelle der Probe
6: Thermoelement an Messstelle der Referenz

T_P : Temperatur der Messstelle des Probentiegels
T_R : Temperatur der Messstelle des Referenztiegels

Abb. 5.11: Schematischer Messaufbau der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie

Bei Änderung der Ofentemperatur über Heiz- und Kühlelemente in der Ofenwand (Temperatur-Zeit-Programm) kommt es zu Wärmeströmen zwischen der Ofenwand und je Probe bzw. Referenz sowie zum Wärmeaustausch zwischen Probe und Referenz über die Wärmeleitschiene. Dank des symmetrischen Aufbaus der Messzelle sind die Wärmeströme zwischen Probentiegel und Ofenwand einerseits und zwischen Referenztiegel und Ofenwand andererseits nahezu gleich.

Der Nettowärmestrom zwischen Proben- und Referenztiegel kann so (bei korrekter Kalibration) aus der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen wie folgt berechnet werden [150]:

$$\Phi_{PR}(T) = -K \cdot (T_P - T_R) \tag{5.34}$$

mit Φ_{PR} Nettowärmestrom zwischen Probe und Referenz [W]
K Kalibrationsfaktor [W/K]
T_P Temperatur der Probenmessstelle [K]
T_R Temperatur der Referenzmessstelle [K]

Für ausreichend kleine Heiz- bzw. Kühlraten entspricht der so ermittelte Wärmestrom der zeitlichen Enthalpieänderung der Probe und ist für isobare Bedingungen proportional zu ihrer isobaren Wärmekapazität. ‚Ausreichend klein' bedeutet, dass die Probe quasi-instantan auf die äußere Störung reagieren kann und stets im inneren Gleichgewicht vorliegt.

$$\Phi_{PR}(T) = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p = \left(\frac{dH(T)}{dt}\right)_p = m \cdot c_p(T) \cdot \beta_0 \tag{5.35}$$

mit Q von der Probe abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge [J]
$H(T)$ Enthalpie der Probe [J]
m Probenmasse [g]
$c_p(T)$ spezifische isobare Wärmekapazität [J/K/g]
β_0 Temperaturrate = zeitliche Ableitung der Ofentemperatur [K/min]

Mit steigender Temperaturrate gerät die Probe zunehmend aus dem Gleichgewicht. Neben der Erzeugung von Nichtgleichgewichtszuständen ist hier auch die verzögerte Wärmeübertragung zu beachten, welche die Temperaturauflösung beschränkt. Die Wahl einer geeigneten Temperaturrate und Probenmasse erfolgt also als Kompromiss zwischen Empfindlichkeit (hohe Rate, hohe Probenmasse ⇒ hohes Messsignal gemäß Gl. 5.35), Genauigkeit (Gültigkeit von Gl. 5.35) und Temperaturauflösung. Die Konsequenzen für die Interpretation von DSC-Kurven wird im Kontext des kalorischen Glasübergangs in Abschnitt 5.5.2 diskutiert. Zur Elimination des Masseeinflusses werden die DSC-Kurven in dieser Arbeit als spezifischer Wärmestrom Φ_{spez} (normiert auf Probenmasse m), dargestellt. Trotz Normierung fluktuiert das Grundniveau von DSC-Kurven. Grund hierfür sind Einbaueffekte wie Variationen des Wärmeübergangswiderstands zwischen Probenstück und Tiegel sowie leicht unterschiedliche Proben- und Referenztiegelpositionen (Asymmetrien).

Bei Gl. 5.35 handelt es sich um die sog. Basislinie, die ohne Auftreten von latenten Wärmen vorliegt und den temperaturabhängigen (meist nahezu linearen) Verlauf der isobaren Wärmekapazität der Probe beschreibt. Bei exo- bzw. endothermen Ereignissen in der Probe wird zusätzlich Wärme abgegeben bzw. aufgenommen, und die zugehörige zeitliche Enthalpieänderung ($\mathrm{d}(H_u)/\mathrm{d}t$) kommt als Beitrag zum Wärmestrom (in Gl. 5.35) in Form eines Peaks hinzu. Mit der Vorzeichendefinition in Gl. 5.34 weicht der Wärmestrom bei exothermen Ereignissen nach unten und bei endothermen Ereignissen nach oben von der Basislinie ab (Auswertung und Interpretation s. Abschnitt 5.5.2).

5.5.2 Auswertung und Interpretation von DSC-Kurven

Untenstehende Schilderungen konzentrieren sich auf Auswertung und Interpretation des kalorischen Glasübergangs und latenter Wärmen, wie sie in DSC-Kurven beobachtet werden. Theoretische Grundlagen zum Glasübergang werden nur andiskutiert. Ein Überblick über den Kenntnisstand zur Natur des Glasübergangs und viele Literaturangaben zu diesem weiten Forschungsfeld finden sich in [148].

5.5.2.1 Kalorischer Glasübergang

Der Glasübergang ist ein Phänomen der amorphen Phase(n) sog. Glasbildner (z. B. Silikatgläser, Polymere) und äußert sich durch charakteristische Verläufe einiger physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur. Kalorimetrisch beobachtet man am Glasübergang eine Stufe im temperaturabhängigen Verlauf des Wärmestroms. Ursprung ist die starke Abnahme (beim Kühlen) bzw. Zunahme (beim Heizen) der isobaren Wärmekapazität, welche die in der DSC ‚gesehene' Suszeptibilität ist. Diese Ab- bzw. Zunahme der Wärmekapazität am Glasübergang kann allgemein auf das ‚Einfrieren' bzw. ‚Auftauen' von Bewegungsfreiheitsgraden zurückgeführt werden, d. h. deren Zeitskalen nehmen am Glasübergang dramatisch (um bis zu 15 Dekaden [149]) zu bzw. ab. In Polymeren handelt es sich bei den betroffenen Bewegungsmoden um kooperative Bewegungen von Kettensegmenten, welche auf Konformationsänderungen basieren. Der kalorische Glasübergang ist also ein Spiegel für die molekulare (kooperative) Beweglichkeit, welche wiederum durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen bestimmt wird[92].

Der kalorische Glasübergang lässt sich durch seine Anfangs- und Endtemperatur ($T_{GÜ,A}$, $T_{GÜ,E}$) sowie durch Form und Höhe (Δc_p) der Stufe charakterisieren. Verbreitet ist außerdem die Angabe der Temperatur des Stufenwendepunkts, welche i. d. R. als Glasübergangstemperatur T_g definiert wird. Zur Identifikation von Anfangs- und Endtemperatur werden oft, wie in Abb. 5.12 dargestellt, Tangenten an die Basislinie und an den Wendepunkt der Stufe gelegt und deren Schnittpunkte bestimmt. Derartige Extrapolationen sind allerdings (v. a. bei breiten Glasübergangsstufen) fehleranfällig aufgrund der willkürlichen Festlegung des Extrapolationspunktes (vgl. Abb. 5.12). Ein weiteres Problem ist die erschwerte Identifikation von Details im Stufenverlauf wie z. B. eine zweite, kleinere Stufe. Deshalb wird in dieser Arbeit die erste Ableitung des Wärmestroms nach der Temperatur betrachtet, welche derartige Merkmale klarer (z. B. anhand von Schultern) zeigt[93]. Anfangs- und Endtemperatur des Glasübergangs können hier klarer definiert als Abweichung vom nahezu horizontalen Grundniveau (≙ ca. konstante Steigung der Basislinie) abgelesen werden; T_g ergibt sich (analog zum Wendepunkt im Wärmestrom) als Extremum (s. Abb. 5.12).

[92] Weitere Erläuterungen finden sich im Kontext der mechanischen Eigenschaften in Kap. 5.6.1.

[93] Die Ableitung wird in der Software ‚TA Universal Analysis' erstellt und mit der Funktion ‚Smooth' (Eingabe: ‚10 °C') von gerätebedingtem Rauschen befreit.

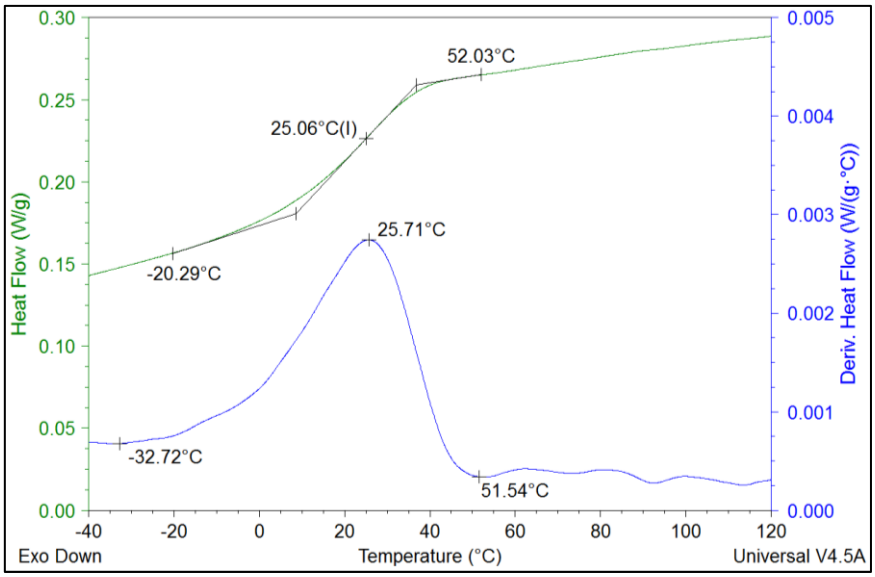


Abb. 5.12: Beispiel zur Auswertung des kalorischen Glasübergangs anhand von Tangenten an die Kurve des spezifischen Wärmestroms (grüne Kurve) und anhand der ersten Ableitung des Wärmestroms nach der Temperatur (blaue Kurve)

Mithilfe der abgelesenen Anfangs- und Endtemperaturen ($T_{GÜ,A}$, $T_{GÜ,E}$) sowie der Glasübergangstemperatur T_g lassen sich die Breite sowie die Schiefe des Glasübergangs wie folgt quantifizieren:

$$\text{Breite} = T_{GÜ,E} - T_{GÜ,A} \tag{5.36 a)}$$

$$\text{Schiefe} = (T_g - T_{GÜ,A})/(T_{GÜ,E} - T_g) \tag{5.36 b)}$$

Bei der Interpretation des Glasübergangs ist zu beachten, dass das Messergebnis stets von der betrachteten Eigenschaft[94] und den Messbedingungen abhängt. Eine zentrale Rolle bei den Messbedingungen spielt die (endlich große) Messzeit bzw. -kinetik, welcher das Material ausgesetzt ist. Im Fall der DSC wird das Material durch die Temperaturrate mit einem Band an Frequenzen angeregt (äußere Störung), auf welche seine Struktur je nach Dynamik mehr oder weniger gut reagieren (relaxieren) kann. Insbesondere am Glasübergang werden so Nichtgleichgewichte generiert, da das verglasende System mit zunehmend langsamer Dynamik nicht mehr in der verfügbaren Messzeit equilibrieren kann[95]. Im Extremfall sind einige Bewegungsfreiheitsgrade ‚geklemmt', d. h. sie tragen infolge ihrer großen Zeitskalen (relativ zu Messzeit bzw. -frequenz) nicht zur Materialantwort bei. Der Einfluss der Messkinetik lässt sich bei der DSC zum einen durch eine Erhöhung der gemessenen Glasübergangstemperatur mit steigender Temperaturrate beobachten (einige Kelvin pro Dekade [185, 186]); zum anderen treten verstärkt endotherme Überschwinger in der Glasstufe auf, die einem verzögerten Abbau von Nichtgleichgewichten geschuldet sind (Enthalpieretardation).

[94] Aus diesem Grund muss z. B. der kalorisch ermittelte Glasübergang als ‚*kalorischer* Glasübergang' bezeichnet werden.

[95] Die nur endlich große Messzeit stellt die grundlegende Problematik bei der Untersuchung des Glasübergangs dar: Fall sich hinter dem Glasübergang eine Gleichgewichtsumwandlung verbirgt, so wird diese im endlich langen Experiment stets durch kinetische Effekte überlagert.

Zur Auswertung des kalorischen Glasübergangs können prinzipiell die Kühl- oder die Heizläufe herangezogen werden. Bei Kühlläufen befindet sich die Probe anfangs i. d. R. (d. h. nach ausreichend hoher Equilibrierungszeit bei erhöhter Temperatur) im inneren Gleichgewicht. Heizläufe hingegen sind stets vom Nichtgleichgewichtszustand abhängig, der zuvor durch die thermische und mechanische Historie der Probe (Lagerung, Herstellung, Abkühlvorgang etc.) eingeprägt wurde. Im Fall des ersten Heizlaufs ist die Historie unbekannt bzw. i. d. R. schlecht definiert; in den nachfolgenden Heizläufen wird allerdings (bei ausreichend hoher Equilibrierungstemperatur und -zeit nach dem ersten Heizlauf) die alte Historie ‚gelöscht' und eine definierte Abkülhistorie eingeprägt. In dieser Arbeit werden stets Heizläufe betrachtet, da nur so die hygrothermal gealterten (d. h. wasserhaltigen Zustände) erfasst werden können (erster Heizlauf, danach Desorption von Wasser und sonstige Umstrukturierungen). Zur Charakterisierung des trockenen Referenzzustands bzw. von rückgetrockneten Zuständen dient der dritte Heizlauf. Dieser wird als ‚rückgetrocknet' bzw. ‚rückstrukturiert' gewertet, wenn er mit dem zweiten Heizlauf deckungsgleich ist.

5.5.2.2 Latente Wärmen

Die Abgabe bzw. Aufnahme latenter Wärmen bei Phasenumwandlungen erster Ordnung äußert sich im Wärmestromsignal als exotherme bzw. endotherme Peaks ausgehend von der Basislinie. Die zugehörige (spezifische) Umwandlungsenthalpie kann durch Integration des spezifischen Wärmestroms nach der Zeit bzw. der Temperatur (ausgehend von Gl. 5.35) ermittelt werden:

$$\Phi_{spez}(T,t) = c_p(T)\cdot\beta_0 + \frac{d(H_{U,spez})}{dt}$$
$$\Rightarrow \Delta H_{U,spez} = \int_{t_A}^{t_E}\left(\Phi_{spez}(t) - c_p(T)\cdot\beta_0\right)dt \overset{dT=\beta_0\cdot dt}{=} \int_{T_A}^{T_E}\left(\frac{\Phi_{spez}(T)}{\beta_0} - c_p(T)\right)dT \qquad (5.37)$$

mit Φ_{spez} spezifischer Wärmestrom [J/g]
$c_p(T)$ spezifische isobare Wärmekapazität [J/K/g]
β_0 (konstante) Temperaturrate [K/min]
$H_{u,spez}$ Enthalpiebeitrag aus abgegebener bzw. aufgenommener latenter Wärme [J/g]
t_A, t_E Zeitpunkt am Anfang bzw. Ende der Wärmetönung infolge der Phasenumwandlung [s]
T_A, T_E Ofentemperatur am Anfang bzw. Ende der Wärmetönung infolge der Phasenumwandlung [K]

Da der Verlauf der Basislinie im Bereich des Peaks nicht bekannt ist, muss zwischen den Integrationsgrenzen interpoliert werden. Angesichts des i. d. R. nahezu linearen Verlaufs der Basislinie in umwandlungsfreien Bereichen geschieht dies in dieser Arbeit mithilfe einer Gerade. Hierzu dient die Funktion ‚Integrate Peak Linear' in der Software ‚TA Universal Analysis'[96]. Ein entsprechendes Beispiel zur Umwandlungsenthalpiebestimmung ist in Abb. 5.13 gezeigt.

[96] Die Integrationsfunktion in TA Universal Analysis hat u. a. den Vorteil, dass das Wärmestromsignal nach der Zeit integriert wird. Dies ist genauer als die Integration nach der Temperatur, da letztere eine konstante Temperaturrate voraussetzt. In der Praxis fluktuiert aber die Temperaturrate um den Sollwert bzw. weicht in den Start- und Endbereichen der Heiz- bzw. Kühlläufe vom Sollwert ab.

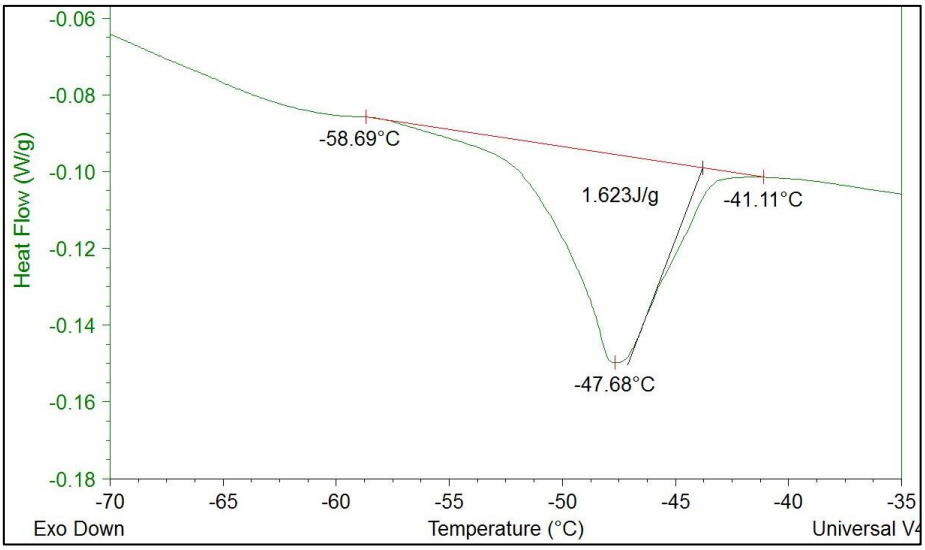


Abb. 5.13: Ermittlung von Umwandlungsenthalpien mithilfe der Integrationsfunktion in TA Universal Analysis: Beispiel anhand eines exothermen Peaks einer Kühlkurve (spezifischer Wärmestrom als Funktion der Temperatur). Der Wert der ermittelten spezifischen Umwandlungsenthalpie wird als positiv ausgegeben, ist aber im Fall exothermer Ereignisse negativ.

5.5.3 Durchgeführte DSC-Messungen: experimentelle Details

Nachfolgende Tabelle enthält die wichtigsten Informationen zu Kalorimeter und Probenaufbau der durchgeführten DSC-Messungen.

Tab. 5.4: Daten zu Kalorimeter und Probenaufbau der DSC-Messungen

Gerätetyp, Bezeichnung, Hersteller	Wärmestrom-DSC, Q100, TA
Gerätesoftware	TA Universal Analysis
Messatmosphäre (Spülgas in Ofen)	Stickstoff
Durchflussrate des Spülgases [ml/min]	20
Tiegelhersteller	Perkin-Elmer
Tiegelmaterial	Aluminium (innen mit Gold bedampft mittels PVD)
Tiegeltyp	Boden: DSC # BO143017 (Füllvolumen 50 µL) Deckel: DSC # B7001014 (mittig perforiert)
Probengeometrie	zylindrisch, Durchmesser ~ 2 mm, Dicke ca. 1 mm (PU9010) bzw. 1,5 mm (Körapur)
Probenmasse: Mittelwert ± Größtfehler bzw. ± Standardfehler	PU9010: 5,7 ± 0,7 mg bzw. 5,7 ± 0,2 mg Körapur: 7,8 ± 0,9 mg bzw. 7,8 ± 0,3 mg

Die Stickstoffatmosphäre in der Messkammer sowie die Goldbeschichtung der Al-Tiegel verhindern Reaktionen bzw. unerwünschte Wechselwirkungen der Probe mit der Umgebung (z. B. Oxidation, Wasseraufnahme). Die Wahl von Gold als Beschichtungsmaterial ermöglicht zudem eine gute Wärmeübertragung zwischen Probe und Tiegel.

Bei den DSC-Proben handelt es sich im Ausgangszustand um Platten mit ca. 1 – 1,5 mm Dicke. Hierfür werden die gemäß den Abschnitten 4.1.2.2 und 4.2.2.1 hergestellten Reaktivansätze in eine Polystyrol-Schachtel gegossen (PU9010, finale Dicke ca. 1 mm) bzw. zwischen zwei Polystyrol-Scheiben flachgepresst (Körapur, finale Dicke ca. 1,5 mm). Die PU-Platten werden nach 7 d RTV (PU9010) bzw. nach 1 d RTV (Körapur) von dem Polystyrol abgelöst.

Aus den so gewonnenen Platten werden Stücke der oben angegebenen Geometrie und Masse mit einer Schere präpariert. DSC-Proben zur Verifizierung einer erfolgreichen Ansatzherstellung werden teils auch aus dickeren Platten (Dicke 2 mm) als Querschnitte obiger Geometrie gefertigt.

Jede DSC-Probe wird je zentral in einen Tiegel gelegt. Dieser wird mit dem zugehörigen Tiegeldeckel, mithilfe einer passenden Presse (Perkin-Elmer), unter Abtrennung der Tiegelränder zusammengefalzt. Die Probendicke ist so auf die Tiegelhöhe abgestimmt, dass ein guter, definierter thermischer Kontakt gewährleistet ist. Die gefalzten Ränder sind hermetisch; der Tiegeldeckel ermöglicht aber dank einer Perforierung (Loch in der Mitte) einen Gasaustausch mit der Umgebung (z. B. Desorption von Wasser aus der Probe) und somit isobare Messbedingungen.

Bei dem verwendeten Messprogramm (Tab. 5.5) handelt es sich um drei Heiz-Kühl-Zyklen zwischen -70 und 125 °C mit einer konstanten Temperaturrate von ±10 K/min. Die Starttemperatur des ersten Heizlaufs (-75 °C) wird ausgehend von Raumtemperatur (ebenfalls mit -10 K/min) angefahren. Die maximale Temperatur von 125 °C wurde im Hinblick auf die thermische Stabilität der Urethangruppe gewählt (s. Kap. 3.1.1). Die Haltezeiten am Ende jedes Heiz- bzw. Kühllaufs dienen der thermischen Equilibrierung. Die DSC-Kurven werden in einem etwas engeren Temperaturintervall (max. -60 bis 120 °C) dargestellt, in welchem die Temperaturrate vom Kalorimeter erreicht wird.

Tab. 5.5: Messprogramm zur kalorischen Charakterisierung

#	Kühl-/Heizlauf	Temperatur-rate	End-temperatur	Haltezeit bei Endtemperatur
1.	Kühllauf	-10 K/min	-75 °C	10 min
2.	Heizlauf	+10 K/min	125 °C	10 min
3.	Kühllauf	-10 K/min	-75 °C	10 min
4.	Heizlauf	+10 K/min	125 °C	10 min
5.	Kühllauf	-10 K/min	-75 °C	10 min
6.	Heizlauf	+10 K/min	125 °C	10 min
7.	Kühllauf	-10 K/min	-75 °C	--

5.6 Kontinuumsmechanische Charakterisierung

Dieses Kapitel widmet sich den Grundlagen zur kontinuumsmechanischen Charakterisierung der beiden untersuchten PUs. Zuerst wird ein Überblick zum mechanischen Verhalten amorpher Polymernetzwerke gegeben (Phänomenologie und zugrunde liegende Mechanismen, Abschnitt 5.6.1); anschließend wird die kontinuumsmechanische Beschreibung (hyper- und viskoelastische Modelle) geschildert (Abschnitt 5.6.2). Die konkret für die durchgeführten Versuche (uniaxialer Zug, Spannungsrelaxation, Scherung) verwendeten Konstitutivgleichungen sowie methodische Details zur Versuchsdurchführung sind in den restlichen Abschnitten dargestellt.

5.6.1 Mechanisches Verhalten amorpher Polymernetzwerke

Zunächst werden die im Kontext der Kalorik (Kap. 5.5.2.1) bereits erwähnten kooperativen Bewegungen von Kettensegmenten behandelt (Abschnitt 5.6.1.1), da diese wesentlich sind für das Verständnis der Polymermechanik. Die dann folgende Übersicht zur Polymermechanik (Abschnitt 5.6.1.2) konzentriert sich auf das thermoelastische Verhalten[97] der in dieser Arbeit interessierenden amorphen Polymernetzwerke[98].

5.6.1.1 Konformationen, kooperative Segmentbewegungen

Bei *Konformationsübergängen* handelt es sich um Wechsel zwischen stabilen Rotationsisomeren (= Ketten bzw. Kettenabschnitte in stabilen Rotationszuständen = *Konformationen*) durch die Drehung um C-C-Einfachbindungen (bzw., bei Silanpolymeren, Si-Si-Einfachbindungen). Zur Erläuterung der Konformationsübergänge ist in Abb. 5.14 (oben) ein einfacher Fall eines Rotationspotentials (innere Energie als Funktion des Drehwinkels) dargestellt, nämlich das intramolekulare Rotationspotential von n-Butan. Dieses ist durch sterisch (Abstand der Atome zueinander) bedingte Minima und Maxima geprägt. Die Minima, und somit die Konformationen, liegen vor für die Drehwinkel 0° (trans-Konformation, hier Referenzstellung) und ±120° (gauche-Konformationen). Das jeweilige Maximum (U_{max}) zwischen der trans- und der ‚benachbarten' gauche-Konformation verdeutlicht, dass für Konformationswechsel (hier: Drehung um 120°) stets eine Potentialbarriere (U_{max} minus Minimum der Ausgangskonformation) überwunden werden muss; die Drehbarkeit ist also infolge von (hier rein intramolekularen) Wechselwirkungen behindert. Bei Polymeren sind, infolge der Vielfalt an intra- sowie intermolekularen Wechselwirkungen (Verschlaufungen, chemische Vernetzungsknoten, H-Brücken etc.), die Potentialverläufe deutlich komplexer und die Potentialbarrieren insg. höher als bei kleinen Molekülen. Überwunden werden können die Potentialbarrieren grundsätzlich durch thermische Energie oder aber, wie im Fall einer mechanischen Deformation, durch äußere Kräfte.

[97] Bruchmechanische Aspekte werden nur knapp im Ergebnisteil behandelt, da diese Arbeit nicht auf die Aufklärung von Schädigungs- und Bruchmechanismen abzielt.

[98] Das heißt, die bei anderen Polymerklassen vorkommenden Phänomene wie z. B. der viskose Fluss bei Thermoplasten im schmelzflüssigen Zustand werden hier nicht diskutiert.

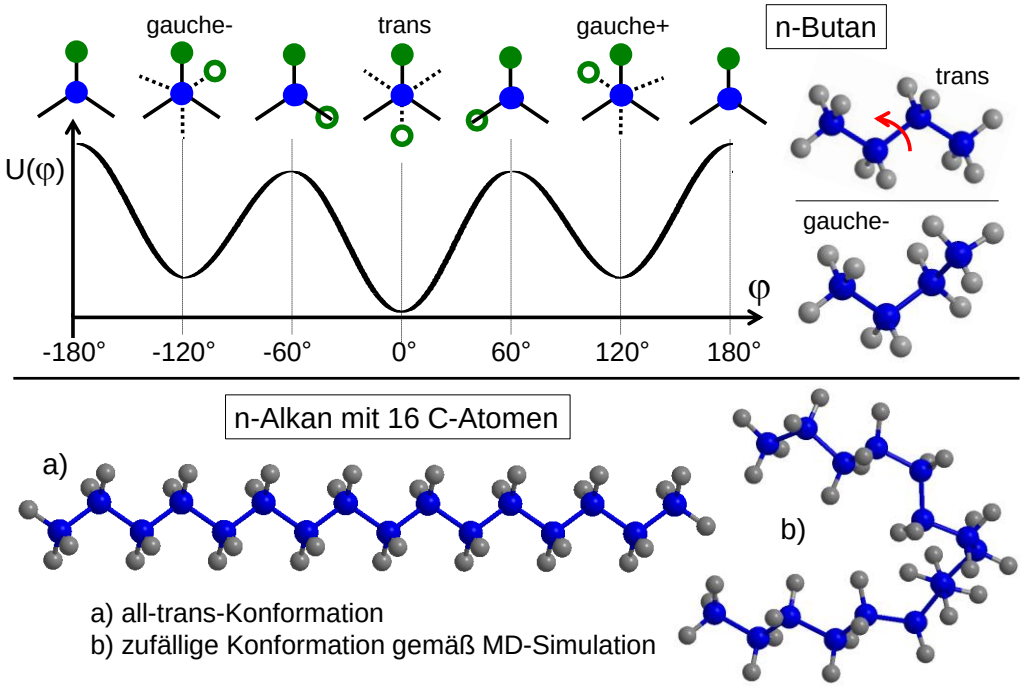


Abb. 5.14: Oben: schematischer Verlauf des intramolekularen Rotationspotentials U(φ) von n-Butan für die Drehung um die zentrale C-C-Bindung (Drehwinkel φ) sowie Darstellung zugehöriger Rotationszustände (links: Projektionen entlang der C-C-Bindung mit Methylgruppen in grün, rechts: 3D-Darstellung erstellt mit *ChemBio 3D Ultra 11.0*)
Unten: 3D-Darstellung eines n-Alkans (16 C-Atome) in der all-trans-Konformation und einer zufälligen Gesamtkonformation nach einer Moleküldynamik-Simulation in *ChemBio 3D Ultra 11.0*

Durch die thermische Energie (also infolge der molekularen Wärmebewegung) kommt es zu spontanen Konformationsübergängen. Die Häufigkeit der Konformationen der einzelnen Einfachbindungen im Gleichgewicht – und somit auch die mittlere (Makro-)Konformation der Makromoleküle bzw. Netzwerkketten – wird von der freien Enthalpie bestimmt, d. h. nicht nur durch das Rotationspotential (innere Energie), sondern auch von der Volumen- und Entropieänderung bei den Konformationswechseln. Hinsichtlich der Entropie streben Makromoleküle (bzw. miteinander verknüpfte Ketten bei Polymernetzwerken) eine geknäuelte Gestalt als Makrokonformation an, da es für eine solche Geometrie sehr viele mögliche Kombinationen von Konformationen der einzelnen Einfachbindungen gibt (hohe Entropie). Dies ist in Abb. 5.14 (unten) anhand des einfachen Falls einer isolierten Oligomerkette (*n*-Alkan mit 16 C-Atomen) illustriert: Deren all-trans-Konformation (Bild a)) ist zwar enthalpisch am günstigsten (absolutes Minimum der inneren Energie), aber entropisch am schlechtesten, da alle Monomereinheiten in trans-Stellung sind und diese Makrokonformation somit extrem unwahrscheinlich ist (nur eine Anordnungsmöglichkeit, minimale Entropie). Führt man eine Moleküldynamiksimulation an dieser Kette ausgehend von der all-trans-Konformation durch, gelangt man zu einer ‚eingeklappten' Makrokonformation mit wesentlich höherer Entropie (Bild b)).

Bei den *kooperativen Segmentbewegungen* handelt es sich um eine Abfolge einzelner Konformationswechsel entlang eines Kettenabschnitts, welcher als statistisches Segment bezeichnet wird. ‚Kooperativ' drückt dabei den Sachverhalt aus, dass bei Rotation einer Einfachbindung mehrere

benachbarte Wiederholeinheiten (durch Konformationsübergänge ihrer Einfachbindungen) mitwirken. Die Wahrscheinlichkeit eines Konformationswechsels einer benachbarten Einfachbindung nimmt dabei mit steigendem Abstand von der ursprünglichen Bindung ab[99]. Weit entfernte Kettensegmente bleiben dementsprechend ungestört. Der Grad der Kooperativität wird quantifiziert durch die sog. statistische Segmentlänge oder Kuhn-Länge (s. auch Abschnitt 5.6.2.1), also die mittlere Länge der statistischen Segmente. Die Beweglichkeit der Segmente, und somit die kooperative Dynamik, hängt von den zu überwindenden Energiebarrieren in Relation zur verfügbaren thermischen Energie ab und ist folglich stark temperaturabhängig. Zu den effektiven Energiebarrieren tragen sowohl die Potentialbarrieren (innere Energie) als auch das Volumen (Verfügbarkeit von freiem Volumen, Packung der Umgebung) bei. Die räumlichen und zeitlichen Fluktuationen der Potentialbarrieren und des freien Volumens im Polymer bedingen, dass die kooperative Dynamik charakterisiert ist durch ein Relaxationszeit*spektrum*, also eine *Verteilung* charakteristischer Zeitkonstanten. Wie in Kap. 5.5.2.1 bereits erwähnt, nehmen die Relaxationszeiten im Bereich des Glasübergangs (bei Abkühlen) dramatisch zu. Allgemein liegt dies daran, dass die thermische Energie in Relation zu den Barrieren der freien Enthalpie dann sehr klein wird ($k \cdot T << \Delta G$) und kooperative Bewegungen somit sehr unwahrscheinlich werden. Die genauen Mechanismen hinter der kooperativen Dynamik sind sehr komplex[100] und ihre Erläuterung übersteigt den Rahmen dieser Arbeit.

5.6.1.2 Elastizität amorpher Polymernetzwerke

Das mechanische Verhalten von Polymeren ist stark temperaturabhängig. Bezüglich der Elastizität amorpher Polymernetzwerke können drei Temperaturbereiche unterschieden werden, welche anhand des prinzipiellen temperaturabhängigen Verlaufs des mechanischen Moduls (für Experimente mit fester Deformationsrate) in Abb. 5.15 veranschaulicht sind. Ähnlich wie bei der Wärmekapazität (s. Kap. 5.5.2.1) liegt im Bereich des Glasübergangs eine Stufe vor.

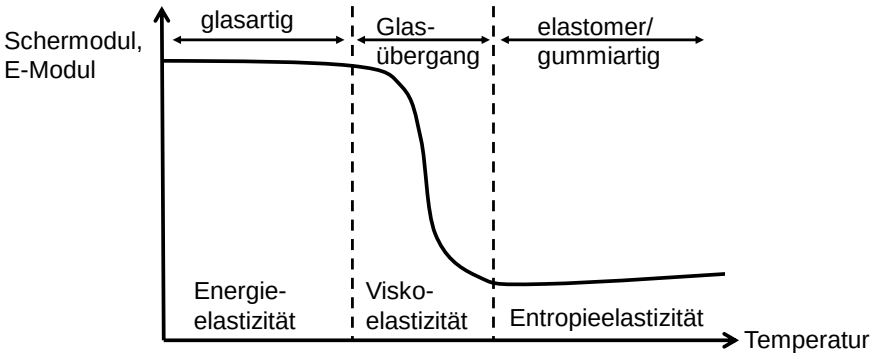


Abb. 5.15: Schematischer Verlauf des mechanischen Moduls (z. B. E-Modul, Schermodul) eines amorphen Polymernetzwerks gemäß einem Versuch mit konstanter Verformungsrate

[99] Man spricht auch von der gedämpften Diffusion von Konformationszuständen entlang der Kette.

[100] Die Relaxationszeiten der kooperativen Bewegungen zeigen z. B. eine völlig andere Temperaturabhängigkeit im Glasübergang (nach Vogel-Fulcher-Tamman, VFT) als die Raten der einzelnen Konformationsübergänge (Arrhenius) [187].

Oberhalb des Glasübergangs dominiert die Entropieelastizität und unterhalb des Glasübergangs die Energieelastizität. Die ‚dazwischen' (d. h. im Glasübergang) auftretende Viskoelastizität ist geprägt durch retardierte Verformungsprozesse mit signifikanter Dissipation mechanischer Verformungsarbeit. Nachfolgend werden diese drei Regimes näher erläutert.

Im *entropieelastischen* Bereich (elastomerer Zustand) erfolgt die Verformung quasi-reversibel im Gleichgewicht. Der entropieelastische Modul (= Gleichgewichtsmodul) ist klein (~10^0 MPa) im Vergleich zu jenem im energieelastischen Bereich und steigt leicht mit der Temperatur an (s. Abschnitt 5.6.2.1); die elastische Dehnbarkeit ist relativ hoch (bis zu mehreren 100 %). Die Antwort im Gleichgewicht ist möglich durch die hohe kooperative Beweglichkeit oberhalb des Glasübergangs, dank der sich die Kettensegmente quasi-instantan[101] gemäß der äußeren Verformung umlagern können. Die elastische Verformung ist entropisch dominiert (Änderungen des entropischen Beitrags $-T \cdot S$ zur freien Enthalpie), wobei der zugrunde liegende Mechanismus die Störung des Konformationsgleichgewichts ist. Konkret werden bei Dehnung die gestreckten, unwahrscheinlicheren Makrokonformationen forciert und somit die Entropie reduziert[102]. Die elastische Rückstellkraft[103] rührt her von der Tendenz der Ketten, infolge ihrer Wärmebewegung die entropisch günstige Knäuelgestalt einzunehmen. Die hohe Dehnbarkeit basiert dabei auf der hohen Streckbarkeit geknäuelter Ketten.

Im Glasübergang ist die Verformung *viskoelastisch*, d. h. umkehrbar und stark ratenabhängig. Für eine gegebene Versuchsrate steigt der Modul mit abnehmender Temperatur deutlich an, ausgehend vom Wert des entropieelastischen Moduls hin zum Wert des energieelastischen. Dies liegt an der starken Verlangsamung der kooperativen Segmentbewegungen im Glasübergang. Die Relaxationszeiten wachsen, und das Polymer reagiert zunehmend retardiert (nicht mehr quasi-instantan) auf die äußere Störung. Die Verformung ist deswegen nicht nur entropisch, sondern mit abnehmender Temperatur (sowie steigender Versuchsrate) zunehmend energetisch bestimmt (s. u.). Letzteres bedingt den Anstieg des Moduls. Die ausgeprägte Ratenabhängigkeit kommt dadurch zustande, dass die Zeitskalen der kooperativen Bewegungen und der Verformung ähnlich sind und es somit zu einer ausgeprägten Relaxation im Versuchszeitraum kommt.

Im *energieelastischen* Bereich ist die Verformung, wie im elastomeren Zustand, quasi-elastisch (umkehrbar und quasi-instantan). Der Modul ist deutlich größer (einige GPa) und die Dehnbarkeit (Bruchdehnung von ein paar Prozent) geringer als im entropieelastischen Bereich. Grund hierfür ist, dass die kooperativen Segmentbewegungen im Glas so langsam sind, dass sie auf der experimentellen Zeitskala ‚eingefroren' erscheinen und es folglich zu keiner merklichen Relaxation während

[101] d. h. Trägheitseffekte ausgenommen

[102] Die Dominanz des entropischen Beitrags gilt nicht mehr für hohe Dehnungen, bei denen die Ketten maximal entknäuelt sind: Die dann noch mögliche Kettenstreckung erfolgt unter Verformung chemischer Bindungen, ist also bestimmt durch die Erhöhung der inneren Energie (s. auch Erläuterungen zur Energieelastizität).

[103] Erinnerung: Der Fokus hier liegt auf Polymernetzwerken, d. h. viskoser Fluss ist durch die Vernetzungsknoten unterbunden und die Verformung ist reversibel.

des Versuchs kommt. Die Verformung umfasst somit keine signifikante Entropieänderung, sondern ist dominiert durch Änderungen der Enthalpie[104] infolge der Deformation chemischer Bindungen. Letztere sind sehr steif und bedingen somit die geringe Dehnbarkeit und den hohen Modul. Letzterer ist nur schwach temperaturabhängig. Generell steigt er mit sinkender Temperatur, bedingt durch Wärmeausdehnung und ggf. auch durch Nebenrelaxationsgebiete (lokale Relaxationen von z. B. Seitengruppen).

Aus obigen Schilderungen ist ersichtlich, dass die Lage des mechanisch bestimmten Glasübergangs (wie auch jene des kalorischen Glasübergangs) von der Versuchskinetik (Deformationsrate bzw., bei Wechselbeanspruchung, Messfrequenz) abhängt und dementsprechend die Temperaturgrenzen der drei erläuterten Regimes nicht klar definiert sind. Man spricht dementsprechend auch vom *dynamischen* Glasübergang. Allgemein verschiebt sich der Temperaturbereich des Glasübergangs mit zunehmender Messrate bzw. -frequenz zu höheren Temperaturen.

5.6.2 Materialmodelle für Entropie- und Viskoelastizität

5.6.2.1 Beschreibung von Entropieelastizität: hyperelastische Materialmodelle

Die zur Beschreibung von Entropieelastizität verwendeten (hyperelastischen[105]) Materialgesetze lassen sich in mikromechanische und phänomenologische unterteilen[106]. Für beide Modellklassen wird das Konstitutivgesetz für den interessierenden Belastungsfall aus der Deformationsenergie(dichte) W (= durch äußere Kräfte am Material verrichtete Verformungsarbeit) abgeleitet, wobei diese als Funktion der Invarianten des Deformationstensors oder als Funktion der Hauptstreckungen formuliert wird. Im Fall der mikromechanischen Materialgesetze ergibt sich W aus der Modellierung eines Gummis als mathematisches Netzwerk mittels statistischer Thermodynamik; bei den phänomenologischen Gesetzen handelt es sich bei den Ausdrücken für W um empirische Ansätze.

Mikromechanische Netzwerkmodelle zur Entropieelastizität

Die mikromechanischen Netzwerkmodelle basieren auf der sog. kinetischen Theorie der Gummielastizität, deren wichtigsten Aspekte bereits in Abschnitt 5.6.1.2 diskutiert wurden[107]. Grundidee ist, ein Elastomer als mathematisches Netzwerk zu modellieren und die Deformationsenergie aus der Entropiedifferenz des deformierten und undeformierten Zustands zu berechnen. Änderungen von innerer Energie U und Volumen V (und somit intra- und intermolekulare Wechselwirkungen)

[104] Oft wird hinsichtlich der Energieelastizität nur mit Änderungen der inneren Energie argumentiert. Bei der Verformung muss jedoch die *Enthalpie* betrachtet werden, da Änderungen des Volumens (infolge der i. d. R. im Glas vorliegenden Kompressibilität) nicht a priori ausgeschlossen werden können.

[105] Die Vorsilbe ‚hyper' zielt ab auf die für die Entropieelastizität relevanten finiten (hohen) Deformationen.

[106] Es existieren auch Hybridformen, welche allerdings weniger gebräuchlich sind.

[107] Der Ausdruck ‚kinetisch' verdeutlicht, dass die Entropieelastizität (ähnlich zur Volumenelastizität von Gasen) thermischer Natur ist und nicht ‚statisch', also nicht auf Änderungen der potenziellen Energie beruht.

werden vernachlässigt (= Grundannahme der kinetischen Theorie zur Gummielastizität, dU = dV = 0). Für isotherme (dT = 0) Deformationen gilt:

$$W = \Delta U - T\Delta S \quad (= \Delta F \text{ mit } dT = 0), \text{ für } \Delta U = 0: \\ W = -T\Delta S \tag{5.38}$$

mit W Deformationsenergie
Δ ‚deformiert minus undeformiert'
F freie Energie
T Temperatur
U innere Energie
S Entropie

Die deformationsbedingte Entropieänderung des *Netzwerks* wird, über modellspezifische Annahmen, aus der Entropieänderung *einzelner Netzwerkketten* als Funktion der *makroskopischen* Deformation berechnet. Die Änderung der (Konfigurations-)Entropie ergibt sich allgemein gemäß der Boltzmann-Formel aus der Anzahl möglicher Konformationen im deformierten bzw. undeformierten Zustand:

$$\Delta S = S_{konf,deformiert} - S_{konf,undeformiert} = k_B \cdot \ln\Omega_{deformiert} - k_B \cdot \ln\Omega_{undeformiert} \tag{5.39}$$

mit S_{konf} Konfigurationsentropie
k_B Boltzmann-Konstante
Ω Anzahl möglicher Konformationen im deformierten bzw. undeformierten Zustand

Im Folgenden sollen die zwei gebräuchlichsten Netzwerkmodelle, nämlich das *Gauß-Netzwerk* (verschiedene Autoren, s. u.) bzw. das *8-Ketten-Modell von Arruda und Boyce* [188], skizziert werden. Bei beiden Modellen wird die Entropieänderung gemäß Gl. 5.39 als Summe der Entropien einzelner Ketten berechnet, wobei Ω der Einzelkette aus der Wahrscheinlichkeitsdichte ihres End-zu-End-Vektors $\underline{r}$ (s. u.) über die Multiplikation mit einem geeigneten Volumenelement folgt. Hierzu ist zu sagen, dass eine einzelne Kette thermodynamisch gesehen keine eigene Entropie hat, denn die Entropie ist eine Eigenschaft eines statistischen Systems und im hier vorliegenden Fall eine Eigenschaft des *Ensembles aller* Ketten. Bei ausreichend großer Kettenlänge kann die einzelne Kette jedoch insofern als statistisches System angesehen werden, als dass ihr (unter den gegebenen Randbedingungen, durch das jeweilige Netzwerkmodell festgelegt) eine große Anzahl einnehmbarer Makrokonformationen zur Verfügung steht [189]. Die mathematische Beschreibung realer Ketten basiert beim Gauß-Netzwerk und beim Arruda-Boyce-Modell auf der in Abb. 5.16 dargestellten Idealisierung nach Kuhn [190] (*Kuhn-Kette*). Ausgangspunkt ist eine Kette von n Bindungen der Länge l mit festem Valenzwinkel und beliebigem Drehwinkel (freie Rotierbarkeit). Diese wird unterteilt in $n_k < n$ Abschnitte der mittleren Länge $l_k > l$ (Kuhn-Segmente), deren Orientierung keine Korrelation mehr zu den benachbarten Abschnitten aufweist. Polymerphysikalisch entspricht das gerade dem Sachverhalt, dass Konformationswechsel entlang eines Kettenabschnitts innerhalb eines gewissen Bereichs miteinander korreliert sind und außerhalb dieses Bereichs nicht mehr

(siehe Abschnitt 5.6.1.1). Beide Ketten haben den gleichen End-zu-End-Vektor $\underline{r}$ mit Betrag r (= Kettenendenabstand).

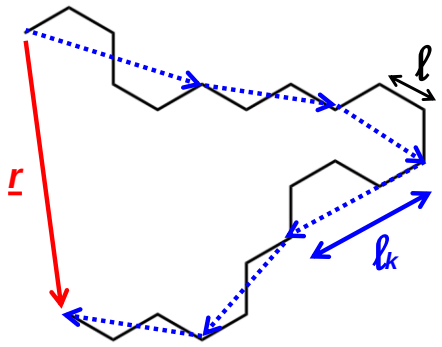


Abb. 5.16: Schema einer frei rotierbaren Kette (Valenzwinkel fest, freie Rotierbarkeit, Drehwinkel beliebig, n Glieder der Länge l, schwarz) und der dazugehörigen Kuhn-Kette (Valenzwinkel beliebig, Drehwinkel beliebig, n_k Segmente der mittleren Länge l_k, blau), je mit dem End-zu-End-Vektor $\underline{r}$

Die Kuhn-Kette ist eine frei bewegliche Kette, d. h. sowohl Drehwinkel als auch Bindungswinkel sind beliebig. Bei ausreichender Zahl an Kettengliedern entspricht die statistische Behandlung einem stochastischen Irrflug (engl. ‚random walk') und ergibt eine *gaußsche* Wahrscheinlichkeitsdichte von $\underline{r}$. Häufig wird deswegen (bei Zutreffen der Gauß-Statistik) auch die Bezeichnung ‚*Gauß-Kette*' verwendet. Der mittlere Kettenendenabstand der undeformierten Gauß-Kette, r_0, ist durch die Wurzel des mittleren Kettenendenabstandsquadrats gegeben (Gl. 5.40 a))[108]. Für lange Ketten ist er viel kleiner als der *maximale* Kettenendenabstand, r_{max} (voll gestreckte Kette, Gl. 5.40 b)), was die Knäuelungstendenz[109] entropischer Ketten widerspiegelt (Bsp. Kette mit n_k = 900: r_0 um den Faktor 30 kleiner als r_{max}).

$$\left\langle \underline{r}^2 \right\rangle = n_k \cdot l_k^2 \;\Rightarrow\; r_0 = \sqrt{\left\langle \underline{r}^2 \right\rangle} = \sqrt{n_k} \cdot l_k \qquad (5.40\text{ a}))$$

$$r_{max} = n_k \cdot l_k \overset{Gl.5.40\text{ a})}{\Rightarrow} \sqrt{\left\langle \underline{r}^2 \right\rangle} = \frac{1}{\sqrt{n_k}} \cdot r_{max} \qquad (5.40\text{ b}))$$

Das *Gauß-Netzwerk* liefert das einfachste hyperelastische Gesetz, das *Neo-Hookesche Gesetz* (s. u.). Es wurde von mehreren Autoren unter je ähnlichen Modellannahmen hergeleitet (Wall [191]: uniaxialer Zug und Scherung, Flory und Rehner [192]: uniaxialer Zug, Treloar: allgemeiner Belastungsfall [193, 194]). Die grundlegenden Annahmen des Gauß-Netzwerks lauten [189, 194, 195]:

1) Pro Einheitsvolumen besitzt das Netzwerk N gleich lange, über Knoten miteinander verknüpfte Kuhn-Ketten, wobei mit ‚Kette' der Abschnitt zwischen zwei Vernetzungsknoten gemeint ist.

[108] Es sei darauf hingewiesen, dass der Kettenendenabstand r, d. h. der *Betrag* des Vektors $\underline{r}$, *nicht* gaußsch verteilt ist. Stattdessen fällt die Wahrscheinlichkeitsdichte von r (Herleitung über Multiplikation der gaußschen Wahrscheinlichkeitsdichte von $\underline{r}$ mit einem Volumenelement [189]) bei r = 0 auf null. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass negative Abstände bzw. Vektorbeträge nicht existieren.

[109] Real führt die *behinderte* Drehbarkeit (Rotationsbarrieren) zu einer Aufweitung der Ketten, d. h. der reale mittlere Kettenendenabstand ist größer als hier vorausgesagt.

2) Das mittlere Kettenendenabstandsquadrat im undeformierten Zustand ist für jede Kette so groß wie für die *isolierte* (unverknüpfte) Kette und somit durch Gl. 5.40 a) gegeben.
3) Die Deformation ist isochor (V = *konst*., inkompressibles Materialverhalten).
4) Die Deformation ist affin, d. h. die Komponenten der End-zu-End-Vektoren $\underline{r}$ ändern sich im gleichen Verhältnis wie die Dimensionen der makroskopischen Probe[110].
5) Die (Konfigurations-)Entropie des Netzwerks ist die Summe der Entropien der einzelnen Ketten. Die Kettenentropien sind gegeben durch Gl. 5.39 unter Verwendung der *Gauß-Statistik* für die End-zu-End-Vektoren $\underline{r}$. Die Kuhn-Ketten sind also gaußsch und ihre Orientierung zufällig, und das Material folglich isotrop.

Die unter diesen Annahmen errechnete Konfigurationsentropie ergibt, unter Verwendung von Gl. 5.38 und 5.39, die durch Gl. 5.41 a) und b) gegebenen Ausdrücke für die Deformationsenergiedichte (Neo-Hookesches Gesetz) und den zugehörigen Schermodul [189, 194, 195]. Gleichung 5.41 b) gibt zwei wichtige Merkmale des entropieelastischen Moduls wieder, nämlich seinen linearen Anstieg mit der Temperatur (wegen Gewichtung des entropischen Terms durch die Temperatur, s. Gl. 5.38) und mit der Vernetzungsdichte (⇔ Anzahl der Netzwerkketten N pro Volumen)[111].

$$W(I_1) = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3) \qquad (5.41\text{ a}))$$

$$\mu = N \cdot k_B \cdot T \qquad \left(= \frac{\rho \cdot R}{M_c} \cdot T\right) \qquad (5.41\text{ b}))$$

mit
- I_1 erste Hauptinvariante des linken bzw. rechten Cauchy-Green Deformationstensors, $= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ (λ_i = Hauptstreckungen)
- μ (entropieelastischer) Schermodul
- N Anzahl der Netzwerkketten pro Einheitsvolumen, ≙ Vernetzungsdichte
- ρ Dichte des Gummis
- R universelle Gaskonstante
- M_c mittlere Molmasse der Netzwerkketten, d. h. zwischen den Vernetzungsknoten

Die Anwendbarkeit des Neo-Hookeschen Gesetzes ist auf moderate Deformationen (z. B. bis zu einer Längsdehnung von 50 % [195]) beschränkt, da die Gauß-Statistik bei hohen Kettenstreckungen versagt (ab $r \approx 0{,}3 \ldots 0{,}4 \cdot r_{max}$ [195, 196]). Real ist, wegen der begrenzten Streckbarkeit der Ketten, die Wahrscheinlichkeit gestreckter Makrokonformationen kleiner als durch die Gauß-Statistik vorausgesagt, und nimmt ab bis auf 0 (theoretisch bei der maximalen Kettenlänge nach Gl. 5.40).

Dieser Sachverhalt kann mithilfe der Langevin-Statistik abgebildet werden, welche u. a. im *8-Ketten-Modell von Arruda und Boyce* [188] verwendet wird. Mit der Langevin-Statistik wird dabei

[110] Bei makroskopischer Streckung λ_1 in x_1-Richtung zum Beispiel ändert sich die x_1-Komponente des End-zu-End-Vektors dann ebenfalls um den Faktor λ_1.

[111] Die Absolutwerte der Vernetzungsdichte gemäß Gl. 5.41 (bzw. M_c) weichen allerdings i. A. von der Realität ab, da strukturelle Faktoren wie lose Kettenenden (effektive Netzwerkdichte ↓) und Kettenverschlaufungen (agierend als temporäre Netzwerkknoten, effektive Netzwerkdichte ↑) vernachlässigt werden.

die begrenzte Streckbarkeit explizit in Form der maximalen Kettenstreckung, λ_L (engl. ‚locking stretch'), berücksichtigt. Letztere lautet, ausgehend von einem gaußschen Kettenendenabstand r_0 im undeformierten Zustand (Gl. 5.40) wie folgt:

$$\lambda_L = \frac{r_{max}}{r_0} \overset{\text{Gl. 5.40}}{=} \frac{n_k \cdot l_k}{\sqrt{n_k} \cdot l_k} = \sqrt{n_k} \tag{5.42}$$

Die für das Netzwerk repräsentative Einheitszelle des Arruda-Boyce-Modells ist kubisch im undeformierten Zustand (Kantenlänge a_0) und enthält acht gleich lange (Kuhn-)Ketten, die im Kuboszentrum miteinander verknüpft und deren zweites Ende je an einer der Kubusecken fixiert ist (s. Abb. 5.17). Die wichtigsten Modellannahmen lauten:

1) Pro Einheitsvolumen besitzt das Netzwerk *N* gleich lange, über Knoten miteinander verknüpfte Kuhn-Ketten, wobei mit ‚Kette' der Abschnitt zwischen zwei Vernetzungsknoten gemeint ist.
2) Das mittlere Kettenendenabstandsquadrat im undeformierten Zustand ist für jede Kette so groß wie jenes der *isolierten* (unverknüpften) Kette und durch Gl. 5.40 a) gegeben.
3) Die Deformation ist isochor ($V = konst.$, inkompressibles Materialverhalten).
4) Die Deformation der Einheitszelle ist affin, d. h. die Würfelkanten ändern sich im gleichen Verhältnis wie die Dimensionen der makroskopischen Probe (s. Kantenlängen in Abb. 5.17: Längenänderung um die zugehörige Hauptstreckung λ_1 als Faktor).
5) Die (Konfigurations-)Entropie des Netzwerks ist die Summe der Entropien der einzelnen Ketten. Die Kettenentropien sind gegeben durch Gl. 5.39 unter Verwendung der *Langevin-Statistik*.

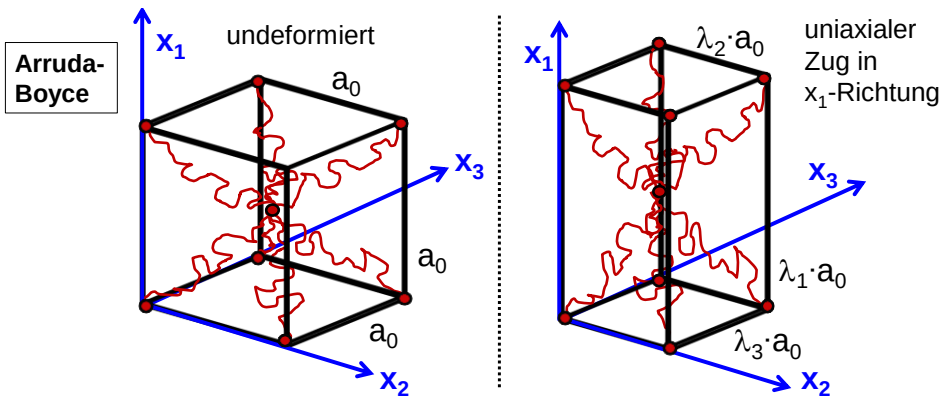


Abb. 5.17: Schema des 8-Ketten-Modells nach Arruda und Boyce [188] im undeformierten Zustand und im deformierten Zustand für uniaxialen Zug in x_1-Richtung (Hauptstreckungen λ_1, λ_2 und λ_3)

Der mittlere Kettenendenabstand (und folglich auch die Kettenstreckung) ist für alle Ketten der Einheitszelle gleich. Dank der Präsenz von acht Ketten wird über acht Raumrichtungen gemittelt, d. h. das Netzwerk ist isotrop und es reicht aus, die Deformation im Hauptachsensystem (≙ Hauptstreckungen in 1-, 2- bzw. 3-Richtung der Koordinatensystems in Abb. 5.17) zu betrachten. Mit den

oben aufgeführten Modellannahmen ergibt sich mit Gl. 5.38 und 5.39 folgende Formulierung der Deformationsenergie (Abbruch der Reihe i. d. R. nach dem fünften Term):

$$W(I_1) = \mu_0 \sum_{i=1}^{n=5} \alpha_i \lambda_L^{(2-2i)} \left(I_1^i - 3^i \right) \text{ mit } \alpha_1 = \frac{1}{2},\ \alpha_2 = \frac{1}{20},\ \alpha_3 = \frac{11}{1050},\ \alpha_4 = \frac{19}{7000},\ \alpha_5 = \frac{519}{673750} \quad (5.43)$$

mit I_1 erste Hauptinvariante des linken bzw. rechten Cauchy-Green Deformationstensors, $= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ (λ_i = Hauptstreckungen)
μ_0 anfänglicher (entropieelastischer) Schermodul, = $N \cdot k_B \cdot T$ (Gl. 5.41 b))
λ_L maximale Kettenstreckung, gemäß Gl. 5.42

Das Arruda-Boyce-Modell bringt gegenüber dem Gauß-Netzwerk also die wesentliche Verbesserung, dass die begrenzte Streckbarkeit der Netzwerkketten und die damit einhergehende Versteifung berücksichtigt werden. Es liegen allerdings weiterhin Vereinfachungen vor; z. B. werden die *Verteilung* von Kettenlängen (Polydispersität)[112] und die bei hohen Dehnungen mögliche Dehnungskristallisation vernachlässigt.

Phänomenologische hyperelastische Materialgesetze

Zu den gebräuchlichsten phänomenologischen Materialgesetzen der Hyperelastizität zählen jene nach Mooney-Rivlin [197], Yeoh [198] und Ogden [199]. In ihrer Originalfassung wird, wie auch bei den mikromechanischen Gesetzen (Neo-Hooke, Arruda-Boyce), Inkompressibilität vorausgesetzt[113]. Das *Mooney-Rivlin*- und das *Yeoh*-Gesetz stellen Sonderfälle des Polynomialansatzes nach Rivlin [200] dar, welcher durch Gl. 5.44 gegeben ist. Die Deformationsenergiedichte ist formuliert als Funktion der ersten und zweiten Hauptinvarianten des Deformationstensors. Für Mooney-Rivlin werden alle Konstanten außer C_{10} und C_{01} zu null gesetzt, für Yeoh alle außer C_{10}, C_{20}, C_{30}.

$$W\left(I_1, I_2\right) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_{ij} \left(I_1 - 3\right)^i \left(I_2 - 3\right)^j \text{ mit } C_{00} = 0 \quad (5.44)$$

mit C_{ij} empirische Konstanten [MPa]
I_1 erste Hauptinvariante des linken bzw. rechten Cauchy-Green Deformationstensors, $= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ (λ_i = Hauptstreckungen)
I_2 zweite Hauptinvariante des linken bzw. rechten Cauchy-Green Deformationstensors, $\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2$

Die Deformationsenergiedichte nach *Ogden* ist als Funktion der Hauptstreckungen formuliert:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{p=1}^{n} \frac{\mu_p}{\alpha_p} \left(\lambda_1^{\alpha_p} + \lambda_2^{\alpha_p} + \lambda_3^{\alpha_p} - 1 \right) \text{ mit } \mu_p \cdot \alpha_p \overset{!}{>} 0 \quad (5.45)$$

mit μ_p, α_p empirische Konstanten (μ_p: [MPa], α_p: [-])

[112] Zur Berücksichtigung der Polydispersität ist das Arruda-Boyce-Modell dahingehend modifizierbar, dass für λ_L nicht nur ein einziger Wert, sondern eine *Verteilung* angesetzt wird.
[113] Bei signifikanter Kompressibilität werden die Materialgesetze in der Praxis durch einen empirischen volumetrischen Term modifiziert (s. auch kompressible Version des Neo-Hookeschen Gesetzes, Gl. 5.46).

Es ist zu betonen, dass die Parameter der phänomenologischen Gesetze nicht physikalisch interpretierbar sind. Dies wird sofort dadurch deutlich, dass die als Steifigkeit dimensionierten Konstanten C_{ij} und μ_p teils auch negative Werte annehmen dürfen, wie es z. B. in der Originalpublikation von Ogden für μ_3 der Fall ist. Es kann lediglich, über die Forderung nach Konsistenz zur linearen Elastizität bei infinitesimalen Deformationen, ein formaler Zusammenhang der Parameter zum Schermodul hergestellt werden[114]. Dies wird im nächsten Abschnitt aufgegriffen.

Hyperelastische Materialgesetze: Spannungsverläufe für uniaxialen Zug

Die Konstitutivgleichungen der erwähnten hyperelastischen Gesetze für uniaxialen Zug sind in Tab. 5.6 zusammengetragen. Auch die formale Berechnungsvorschrift für den Schermodul (gemäß Konsistenz mit der linearen Elastizitätstheorie für kleine Deformationen) ist angegeben. Die zugehörigen Kurvenverläufe (Nenn- bzw. wahre Spannung als Funktion der Längsdehnung) sind in Abb. 5.18 dargestellt. Zur Vergleichbarkeit der Modellkurven wurden die Parameter so gewählt, dass der Schermodul den gleichen Wert (3 MPa) annimmt.

Alle gezeigten Spannungs-Dehnungs-Kurven weisen eine deutliche Nichtlinearität (und somit eine Abweichung vom Hookeschen Gesetz) auf, was typisch für entropieelastisches Verhalten ist. Experimentell wird oft ein S-Schlag (Wendepunkt) im Verlauf der Nennspannung beobachtet, welcher phänomenologisch von Yeoh und Ogden (nicht aber von Mooney-Rivlin) wiedergegeben wird.

Tab. 5.6: Konstitutivgleichungen obiger Materialgesetze für uniaxialen Zug und Ausdrücke für den (anfänglichen) Schermodul gemäß der Bedingung der Konsistenz mit der linearen Elastizitätstheorie

Material-gesetz	**Formulierung für uniaxialen Zug:** wahre Spannung T_{11} (Cauchy-Spannung), Nennspannung: $P_{11} = T_{11}\cdot\lambda^{-1}$ (1. Piola-Kirchoff-Spg.)	**Schermodul μ gemäß Bedingung für Konsistenz mit linearer Elastizitätstheorie**
Neo-Hooke	$T_{11} = \mu\left(\lambda^2 - \lambda^{-1}\right)$	μ
Mooney-Rivlin	$T_{11} = 2\left(C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda}\right)\left(\lambda^2 - \lambda^{-1}\right)$	$\mu = 0{,}5\cdot\left(C_{10} + C_{01}\right)$
Yeoh	$T_{11} = 2\left(\lambda^2 - \lambda^{-1}\right)\sum_{i=1}^{3} i\cdot C_{i0}\left(I_1 - 3\right)^{i-1}$	$\mu = 2\cdot C_{10}$
Arruda-Boyce	$T_{11} = 2\left(\lambda^2 - \lambda^{-1}\right)\mu_0\sum_{i=1}^{n=5} i\cdot\alpha_i\cdot\lambda_L^{(2-2i)}\cdot I_1^{i-1}$ mit α_i s. Gl. 5.43 und $I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda}$	$\mu = \mu_0\cdot(1 + \frac{3}{5}\lambda_L^{-2} + \frac{99}{175}\lambda_L^{-4} + \frac{513}{875}\lambda_L^{-6} + \frac{42039}{67375}\lambda_L^{-8})$
Ogden	$T_{11} = \sum_{p=1}^{n=3}\mu_p\left(\lambda^{\alpha_p} - \lambda^{-0.5\cdot\alpha_p}\right)$	$\mu = 0{,}5\cdot\sum_{p=1}^{n}\mu_p\cdot\alpha_p$ hier mit $n = 3$

[114] Des Weiteren ist formal zu beobachten, dass die hier aufgegriffenen phänomenologischen Gesetze durch geeignete Parameterwahl das Neo-Hookesche Gesetz ergeben (z. B. $C_{10} = 0{,}5\ \mu$, Cij sonst = 0 für Gl. 5.44).

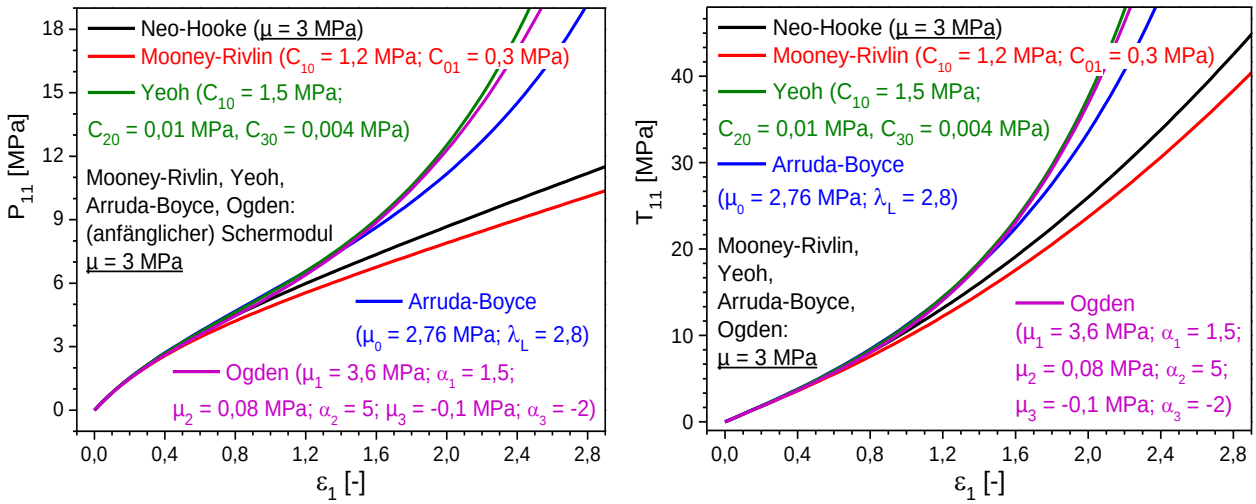


Abb. 5.18: Hyperelastische Modelle für uniaxialen Zug: 1. Piola-Kirchhoff- Spannung P_{11} (Nennspannung, links) und Cauchy-Spannung T_{11} (wahre Spannung, rechts) als Funktion der Nenndehnung

Polymerphysikalisch spiegeln der S-Schlag und die zunehmende Linkskrümmung von P_{11} bzw. T_{11} die Versteifung bei Annäherung an die maximale Kettenstreckung wider[115]. Das Arruda-Boyce-Modell kann den S-Schlag bzw. die zunehmende Linkskrümmung dank der verwendeten Langevin-Statistik abbilden, das Neo-Hookesche Gesetz wegen der zugrunde gelegten Gauß-Statistik hingegen nicht (s. voriger Abschnitt). Für das konkrete Zahlenbeispiel ist Neo-Hooke geeignet bis zu einer Längsdehnung von etwa 60 %; danach wird die Spannung zunehmend unterschätzt.

Verwendetes hyperelastisches Gesetz: kompressible Version des Neo-Hookeschen Gesetzes

Ziel der Anwendung eines hyperelastischen Gesetzes in dieser Arbeit ist die Ermittlung des Schermoduls der beiden untersuchten vernetzten PUs. Hierfür kommen nur die auf Netzwerkmodellen basierten Gesetze (Neo-Hooke, Arruda-Boyce) infrage, da nur diese den Schermodul als physikalisch interpretierbaren Parameter enthalten (s. o.). Die Wahl fällt konkret auf das Neo-Hookesche Gesetz. Gegenüber Arruda-Boyce hat Neo-Hooke den Vorteil, dass der Schermodul durch geeignete Spannungsauftragung sofort als Kurvensteigung ablesbar ist (s. Abschnitt 5.6.3.2 und 5.6.7). Bei Arruda-Boyce ist dies wegen der wesentlich komplexeren Konstitutivbeziehung (s. Gl. 5.43 und Tab. 5.6) nicht möglich. Das Versagen von Neo-Hooke bei größeren Deformationen stellt für die angestrebte Analyse in dieser Arbeit (Schermodulermittlung) dabei keinen Nachteil dar[116].

Das Neo-Hookesche Gesetz setzt (wie auch die anderen erwähnten hyperelastischen Gesetze) Isotropie und Inkompressibilität voraus. Die Annahme der *Isotropie* ist hinsichtlich der verwendeten Probengeometrien gerechtfertigt, da diese bulkdominiertes Verhalten gewährleisten (s. Abschnitte 5.6.4 und 5.6.7). Auch sonst liefern die untersuchten PU-Netzwerke keine Hinweise auf Anisotropie

[115] Wie oben erwähnt, können real auch Phänomene wie Dehnungskristallisation zur Versteifung beitragen.
[116] Der Anwendbarkeitsbereich des Neo-Hookeschen Gesetzes wird im Detail bei der Diskussion des trockenen Referenzzustands eruiert (s. Kap. 6).

im undeformierten Zustand (s. Kap.4, 6.1.2 und 6.2.2), und in [201] wird gezeigt, dass die Anisotropie bei uniaxialem Zug von PU9010 vernachlässigbar ist. Die *Inkompressibilität* hingegen soll in dieser Arbeit nicht ohne Weiteres vorausgesetzt werden. Kompressibles Verhalten wird z. B. für PU9010 in [201] (uniaxialer Zug bei 30 °C) nachgewiesen. Zur Berücksichtigung von Volumenänderungen existieren in der Literatur verschiedene kompressible Versionen des Neo-Hookeschen Gesetzes, bei denen die Deformationsenergie *W* um volumetrische Terme erweitert wird [151, 202, 203]. Die in dieser Arbeit verwendete Formulierung von *W* für ein kompressibles Neo-Hookesches Material und die zugehörige Berechnung der wahren Spannung aus *W* lauten [203]:

Deformationsenergiedichte:
$$W = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3) + \left(\frac{\kappa}{2} - \frac{\mu}{3}\right)(J-1)^2 - \mu \ln J \tag{5.46}$$

Cauchy-Spannung:
$$\underline{\underline{T}} = \frac{2}{J}\underline{\underline{F}}\frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}}}\underline{\underline{F}}^T = \frac{2}{J}\frac{\partial W}{\partial I_1}\underline{\underline{B}} + \frac{\partial W}{\partial J}\underline{\underline{I}} \tag{5.47}$$

mit
- μ Schermodul
- $\underline{\underline{F}}$ Deformationsgradient
- $\underline{\underline{B}}$ linker Cauchy-Green Deformationstensor, = $\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}}^T$
- I_1 erste Hauptinvariante von $\underline{\underline{B}}$ bzw. $\underline{\underline{C}}$, = $\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ (λ_i = Hauptstreckungen)
- κ Kompressionsmodul
- J Jacobi-Determinante = $\det \underline{\underline{F}} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3$

Die für uniaxialen Zug und einfache Scherung resultierenden Zusammenhänge sind in Kap. 5.6.3.2 und Kap. 5.6.7 hergeleitet.

5.6.2.2 Beschreibung von Viskoelastizität: rheologische Modelle

Viskoelastisches Verhalten kann durch Schaltungen von Feder- und Dämpferelementen, d. h. rheologisch, modelliert werden. Im Rahmen der *linearen* Viskoelastizitätstheorie gehorchen die Federelemente dabei dem Hookeschen Gesetz, sind also linear elastisch. Die Dämpferelemente verhalten sich Newtonsch, d. h. linear viskos. Die zugehörigen Grundgleichungen lauten:

Feder:
$$\sigma(t) = M \cdot \varepsilon(t) \tag{5.48 a)}$$

Dämpfer:
$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\varepsilon}(t) \tag{5.48 b)}$$

mit
- $\sigma(t)$ Spannung der Feder bzw. des Dämpfers während bzw. nach Belastung
- $\varepsilon(t)$ verallgemeinerte Dehnung der Feder bzw. des Dämpfers während bzw. nach Belastung
- M verallgemeinerter Modul der Feder (Federkonstante)
- η verallgemeinerte Viskosität des Dämpfers

Die Proportionalitätskonstanten (M, η) und die Dehnung in Gl. 5.48 werden als ‚verallgemeinert' bezeichnet, da Federn und Dämpfer kontinuumsmechanische Ersatzelemente ohne eindeutige Verknüpfung zur molekularen Struktur und Dynamik des Polymers sind. Ihre konkrete Bedeutung

wird vom gegebenen Verformungsfall bestimmt. Für uniaxialen Zug etwa ist *M* als E-Modul (*E*) aufzufassen und die verallgemeinerte Dehnung als Dehnung in Zugrichtung; bei einfacher Scherung entspricht *M* dem Schermodul (μ) und die verallgemeinerte Dehnung der Scherung (γ).

Ein wichtiges Grundkonzept der linearen Viskoelastizität ist das Boltzmannsche Superpositionsprinzip (siehe z. B. [187]). Dieses besagt, dass die Materialantwort auf eine Summe zeitlicher Störungsverläufe sich als Summe der Antworten auf die einzelnen Störungen zusammensetzt. Auf Basis des Boltzmannschen Superpositionsprinzips ist es prinzipiell möglich, die Materialantwort für beliebige Belastungshistorien zu einem gegebenen Zeitpunkt zu ermitteln.

Die in den rheologischen Modellen vorkommenden Grundelemente, d. h. der Kelvin-Voigt-Körper und der Maxwell-Körper, sind in Abb. 5.19 (oben) skizziert. Ihre jeweilige Bewegungsgleichung ergibt sich mit Gl. 5.48 aus folgenden Zusammenhängen für die Parallel- bzw. Serienschaltung von $i = 1 - n$ Einzelelementen:

- Parallelschaltung: Spannungen additiv, Dehnungen gleich

$$\sigma_{Schaltung}(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) + \sigma_3(t) + ... + \sigma_n(t),\ \varepsilon_{Schaltung}(t) = \varepsilon_1(t) = \varepsilon_2(t) = \varepsilon_3(t) = ... = \varepsilon_n(t) \quad (5.49\ a))$$

- Serienschaltung: Spannungen gleich, Dehnungen additiv

$$\sigma_{Schaltung}(t) = \sigma_1(t) = \sigma_2(t) = \sigma_3(t) = ... = \sigma_n(t),\ \varepsilon_{Schaltung}(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_3(t) + ... + \varepsilon_n(t) \quad (5.49\ b))$$

Die Bewegungsgleichungen für den Kelvin-Voigt- und den Maxwell-Körper (Abb. 5.19 oben) ergeben, dass beide Körper Relaxationen bzw. Retardationen mit je nur einer charakteristischen Zeitkonstante τ (Relaxations- bzw. Retardationszeit) beschreiben können[117]. Dieser Sachverhalt ist anhand der entsprechenden Antwort auf einen Dehnungs- bzw. Spannungssprung in Abb. 5.19 unten veranschaulicht[118]: Bei einem Spannungssprung reagiert der Voigt-Kelvin Körper mit einem verzögerten, exponentiellen Aufbau seiner Dehnung (Retardation), bei Wegnahme mit einem verzögerten, exponentiellen Abbau der Dehnung (Relaxation). Der Maxwell-Körper reagiert mit einer exponentiellen Relaxation der Spannung bei Einprägen einer konstanten Dehnung. Bei Einprägen einer Spannung kommt es hingegen nicht zu einer Dehnungsretardation, sondern zu plastischem Fluss. Die der jeweiligen Relaxation bzw. Retardation zugehörigen Relaxations- bzw. Retardationszeiten ergeben sich, wie in Abb. 5.19 (unten) angegeben, als Quotient der verallgemeinerten Viskosität und dem verallgemeinerten Modul.

[117] Der Begriff ‚Relaxation' beschreibt hier den verzögerten *Abbau* der Dehnung nach Wegnahme einer äußeren Kraft bzw. den verzögerten *Abbau* der Spannung nach Einprägen einer Dehnung. Der Begriff ‚Retardation' bezieht sich umgekehrt auf den verzögerten *Aufbau* der Dehnung nach Anlegen einer äußeren Kraft bzw. den verzögerten *Aufbau* der Spannung nach Wegnahme einer Dehnung. Vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit durchgeführten Spannungsrelaxationsversuche wird im Folgenden stets von ‚Relaxation' gesprochen.

[118] Lösungen der Bewegungsgleichung des Kelvin-Voigt- bzw. Maxwell-Elements für die entsprechenden Randbedingungen sind in der Literatur zur Viskoelastizität vielfach zu finden, z. B. in [204, 205].

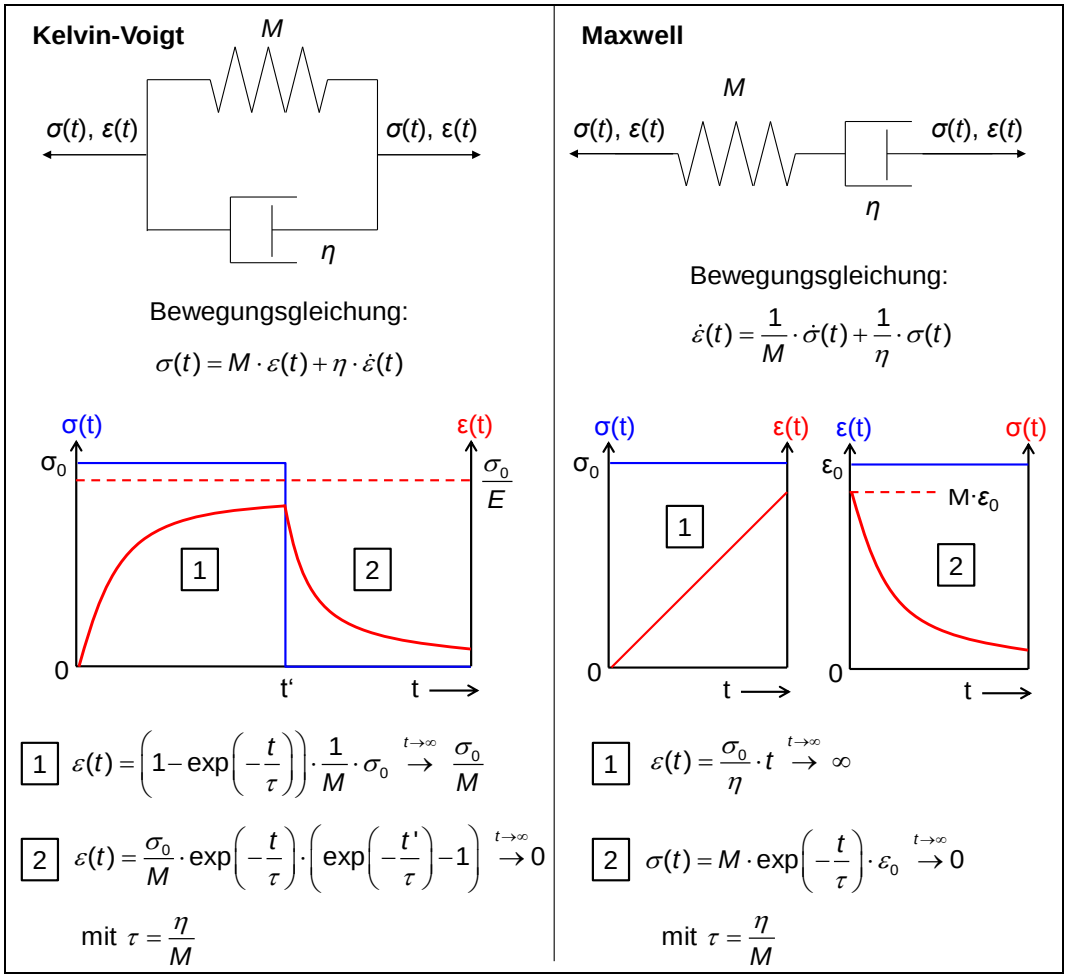


Abb. 5.19: Oben: Skizze des Kelvin-Voigt- und des Maxwell-Körpers und je zugehörige Bewegungsgleichung Unten: Antwort der Spannung bzw. Dehnung auf einen Dehnungs- bzw. Spannungssprung. Die äußere Störung des Materials wird durch die blauen Linien bzw. Symbole beschrieben, die Antwort des Körpers durch die roten.

Die reale Polymerdynamik umfasst ein breites Band an Zeitskalen (s. Abschnitt 5.6.1), welche nicht durch eine einzige Relaxationszeit abgedeckt werden können. Des Weiteren kann der Kelvin-Voigt-Körper plastisches Fließen nicht abbilden (bei Thermoplasten), während das Maxwell-Element insb. bei nicht fließfähigen (vernetzten) Polymeren ungeeignet ist. Zusätzlich wird von beiden Körpern der rein elastische Verformungsanteil nicht berücksichtigt. Zur Modellierung des realen Deformationsverhaltens werden deshalb, wie oben bereits erwähnt, mehrere Feder-Dämpfer-Elemente miteinander kombiniert. Für vernetzte Polymere eignet sich das Wiechert-Modell (auch verallgemeinertes Maxwell-Modell genannt), welches aus einer Parallelschaltung von Maxwell-Elementen (Erfassung der Nichtgleichgewichtsanteile) und einer Gleichgewichtsfeder (Erfassung des Gleichgewichtsanteils, charakterisiert durch den Gleichgewichtsmodul M_0) besteht (Abb. 5.20)[119].

[119] Das Wiechert-Modell ist mechanisch äquivalent zu einer Reihenschaltung von Voigt-Kelvin-Körpern und einer Gleichgewichtsfeder. Hinsichtlich der mathematischen Handhabbarkeit ist die Reihenschaltung von Voigt-Kelvin-Körpern bei *Dehnungsretardationsversuchen* zielführend, das Wiechert-Modell hingegen bei *Spannungsrelaxationsversuchen*. Deswegen wird in dieser Arbeit nur das Wiechert-Modell betrachtet.

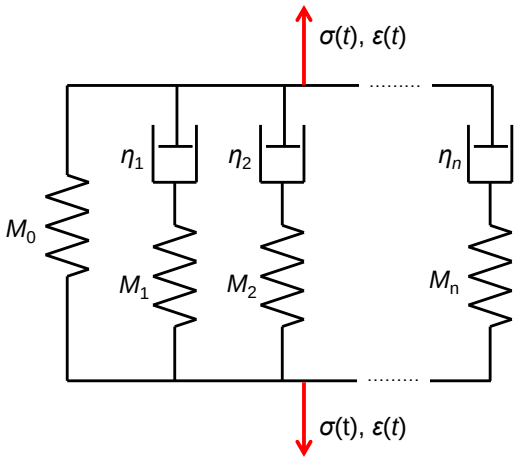


Abb. 5.20: Wiechert-Modell mit Gleichgewichtsfeder (M_0) und *n* parallelgeschalteten Maxwell-Elementen

Jedes Maxwell-Element repräsentiert einen Relaxator mit charakteristischer Relaxationszeit τ_i und einem Modul E_i. Aus diesen Parametern kann das sog. *Relaxationszeitspektrum* gewonnen werden, mit welchem das Relaxationsverhalten (auch das frequenzabhängige, siehe z. B. [187]) für die betrachtete Verformungsart vollständig beschreibbar ist[120]. Die Modellparameter, und somit das Relaxationszeitspektrum, können durch Anwenden des Modells auf geeignete Messdaten gewonnen werden. Im einfachsten Fall betrachtet man Belastungen, für die es analytische Lösungen gibt, z. B. wie in dieser Arbeit die Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung und den Zugversuch mit konstanter Dehnrate (s. Abschnitt 5.6.5). Das *kontinuierliche* Relaxationszeitspektrum $H(\tau)$ entspricht einer Wichtungsfunktion der E_i's der Maxwell-Elemente für den Grenzübergang von einer endlichen Anzahl *n* an Maxwell-Elementen hin zu unendlich vielen. Dies kann anhand der Lösung des Wiechert-Modells für eine Spannungsrelaxation nach einem Dehnungssprung von $\varepsilon = 0$ auf $\varepsilon = \varepsilon_0$ veranschaulicht werden. Konkret wird dabei der Nichtgleichgewichtsmodul M_{eq} betrachtet, welcher als Quotient der Nichtgleichgewichtsspannung (infolge aller Maxwell-Elemente, σ_{neq}) und der eingeprägten Dehnung ε_0 definiert ist:

$$\sigma(t) = \sigma_{eq}(t) + \sigma_{neq}(t) = M_0 \cdot \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \qquad (5.50\text{ a}))$$

$$M_{neq}(t) := \frac{\sigma_{neq}(t)}{\varepsilon_0} = \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \overset{n\to\infty}{\rightarrow} \int_0^{\infty} h(\tau)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)d\tau = \int_0^{\infty} H(\tau)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)d\ln\tau \qquad (5.50\text{ b}))$$

Eine *diskrete* Version des Relaxationszeitspektrums, $H^*(\tau_i)$, erhält man aus den M_i's und τ_i's mithilfe folgender Näherungsgleichung (Herleitung siehe z. B. [206]):

$$H^*(\tau_i) \approx \tau_i \cdot \sum_{j=1}^{n} \frac{M_j}{\tau_j} \cdot \exp\left(-\frac{\tau_i}{\tau_j}\right) \qquad (5.51)$$

[120] Dabei ist zu beachten, dass das Relaxationszeitspektrum nicht direkt mit der realen Moleküldynamik korreliert. Die τ_i's stellen vielmehr eine gewichtete Linearkombination aller molekularen Bewegungen dar.

Oben diskutierte Modelle setzen *lineare* (Visko-)Elastizität voraus. Das i. A. nichtlineare viskoelastische Verhalten von Polymeren kann hiermit also in einem nur eingeschränkten Deformationsbereich hinreichend beschrieben werden. Zur Abdeckung eines größeren Deformationsbereichs muss das Wiechert-Modell modifiziert werden durch Ersetzen der linearen Elemente durch nichtlineare. Dies ist z. B. durch Austausch der Hookeschen Federn durch Neo-Hookesche Federn möglich [207]. Die mathematische Komplexität derartiger Modelle ist deutlich höher als jene der linearen Viskoelastizität; in der Regel sind sie nur noch numerisch (nicht analytisch) lösbar [207, 208].

5.6.3 Uniaxialer Zugversuch: kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung

5.6.3.1 Ermittlung der Poisson-Zahl

Die Poisson-Zahl oder Querkontraktionszahl ν ist ein Maß für die Volumenänderung bei uniaxialer Belastung, also für die Kompressibilität eines Materials. Bei linearem Zusammenhang zwischen den Nenndehnungen in Quer- und Längsrichtung entspricht sie dem negativen Quotient von Querdehnung ε_2 und Längsdehnung ε_1 (Gl. 5.52 a)); allgemein ist sie als Anfangssteigung des Verlaufs der negativen Querdehnung als Funktion der Längsdehnung definiert [203] (Gl. 5.52 b)).

$$\nu = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \tag{5.52 a)}$$

$$\nu = -\left.\frac{d\lambda_2}{d\lambda_1}\right|_{\lambda_1=1} = -\left.\frac{d\varepsilon_2}{d\varepsilon_1}\right|_{\varepsilon_1=0} \tag{5.52 b)}$$

Die Poisson-Zahl skaliert für die meisten Materialien zwischen 0 und 0,5, wobei Werte < 0,5 kompressibles Verhalten (bei Zugbelastung: Volumenzunahme) und der Wert 0,5 inkompressibles Verhalten widerspiegeln. In dieser Arbeit wird die Poisson-Zahl als Anfangssteigung der Auftragung $-\varepsilon_2$ vs. ε_1 ausgewertet und zur Diskussion der Kompressibilität verwendet (s. Kap. 6.1.3.4 und 6.2.3.4).

5.6.3.2 Kompressibles Neo-Hookesches Gesetz für uniaxialen Zug, Schermodulermittlung

Für uniaxialen Zug lauten Deformationsgradient bzw. linker Cauchy-Green Deformationstensor[121]:

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_3 \text{ bzw. } \underline{\underline{B}} = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}}^T = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_3 \tag{5.53}$$

mit λ_i Streckungen in den Hauptrichtungen, hier: 1 ≙ Längs-, 2 ≙ Breiten- , 3 ≙ Dickenrichtung

[121] Alle Tensoren sind hier in kartesischen Koordinaten im Hauptachsensystem formuliert.

Bei isotropem Verhalten ($\lambda_2 = \lambda_3$) und spannungsfreien Rändern ($T_{22} = T_{33} = 0$) folgt damit aus Gl. 5.47 für die Cauchy-Spannungen in Längs- und Querrichtung:

Längsrichtung: $$T_{11} = \frac{2}{J}\frac{\partial W}{\partial I_1}\lambda_1^2 + \frac{\partial W}{\partial J} \tag{5.54 a)}$$

Querrichtung: $$T_{22} = T_{33} = \frac{2}{J}\frac{\partial W}{\partial I_1}\lambda_2^2 + \frac{\partial W}{\partial J} = 0 \tag{5.54 b)}$$

Alle anderen Spannungskomponenten (T_{ij} mit $i \neq j$) sind 0. Mit Gl. 5.46 ergibt sich aus Gl. 5.54 die Formulierung des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes für uniaxialen Zug (Gl. 5.55 c)):

$$T_{11} = \frac{\mu}{\lambda_2^{\,2}}\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1}\right) + \left(\kappa - \frac{2}{3}\mu\right)\left(\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2} - 1\right) \tag{5.55 a)}$$

$$T_{22} = T_{33} = \frac{\mu}{\lambda_1}\left(1 - \frac{1}{\lambda_2^{\,2}}\right) + \left(\kappa - \frac{2}{3}\mu\right)\left(\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2} - 1\right) = 0 \tag{5.55 b)}$$

$$\overset{\text{b) in a)}}{\Rightarrow} \quad T_{11} = \mu \cdot \frac{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}}{\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2}} \tag{5.55 c)}$$

Volumenänderungen werden in dieser Darstellung also direkt durch den Term des relativen Volumens V/V_0, der Jacobideterminante $J = \lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2}$, berücksichtigt. Bei inkompressiblem Verhalten ($V = konst.$) nimmt sie den Wert 1 an, und die kompressible Formulierung von Gl. 5.55 c) geht in die unmodifizierte Version des Neo-Hookeschen Gesetzes für inkompressible Materialien über:

$$T_{11} = \mu \cdot \frac{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}}{\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2}} \overset{\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2} = 1}{=} \mu \cdot \left(\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}\right) \overset{\lambda_2 = \lambda_1^{-0,5}}{=} \mu \cdot \left(\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}\right) \tag{5.56}$$

Ferner kann, für infinitesimale Dehnungen, ein E-Modul wie folgt als Tangentenmodul berechnet und somit ein Zusammenhang zwischen Schermodul und E-Modul ermittelt werden [203]:

$$E \equiv \left.\frac{dT_{11}}{d\lambda_1}\right|_{\lambda_1 = 1} \left(= \left.\frac{dT_{11}}{d\varepsilon_1}\right|_{\varepsilon_1 = 0} \right) \tag{5.57}$$

Setzt man das kompressible Neo-Hookesche Gesetz (Gl. 5.55) in diese Definition für den E-Modul ein (unter Verwendung der Definition der Poisson-Zahl, Gl. 5.52 b)), so folgt der aus der linearen Elastizität bekannte Zusammenhang zwischen E-Modul und Schermodul ($E = 2(1 + \nu)\cdot\mu$):

$$E = \left.\frac{d}{d\lambda_1}\left(\mu\frac{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}}{\lambda_1\lambda_2^{\,2}}\right)\right|_{\lambda_1 = \lambda_2 = 1} = \mu\left.\frac{d}{d\lambda_1}\left(\lambda_1\lambda_2^{-2} - \lambda_1^{-1}\right)\right|_{\lambda_1 = \lambda_2 = 1} = \mu\left.\left(\lambda_2^{-2} + \lambda_1\left(-2\lambda_2^{-3}\cdot\frac{d\lambda_2}{d\lambda_1}\right) - \left(-\lambda_1^{-2}\right)\right)\right|_{\lambda_1 = \lambda_2 = 1}$$

$$\overset{Gl.\ 5.52\ b)}{=} \mu\left(1 + 1\left(2 \cdot 1 \cdot \nu\right) + 1\right) = 2\left(1 + \nu\right)\mu \tag{5.58}$$

Bei Zutreffen des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes ergibt die Auftragung T_{11} gegen den Deformationsterm gemäß Gl. 5.55 c) eine Ursprungsgerade mit der Steigung μ. Der Schermodul wird dementsprechend mithilfe eines linearen Fits (*OriginPro*, Fitalgorithmus: Levenberg-Marquardt) im linearen Bereich der resultierenden Kurve ermittelt. Die zugehörigen Fitgrenzen finden sich in Kap. 13.8.1. Sie sind so gewählt, dass der gefittete Deformationsbereich schädigungsfrei ist (s. Kap 6.1.3 und 6.2.3) und der Fit die Daten zulässig beschreibt (Überprüfung anhand Fitresiduum).

Das Neo-Hookesche Gesetz ist nur bei Entropieelastizität (Verformung im Gleichgewicht) gültig. In dieser Arbeit wird es jedoch auch (formal) auf die viskoelastische Spannungsantwort angewandt zur Bestimmung eines *effektiven, dynamischen* Moduls (gekennzeichnet durch den Index ‚eff'), welcher die aus den Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbeiträgen resultierende Materialsteifigkeit für eine konstante Deformationsrate widerspiegelt. Die effektiven Steifigkeiten erlauben es, Tendenzen im viskoelastischen Materialverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt phänomenologisch zu erfassen. Eine polymerphysikalisch korrekte Analyse der Viskoelastizität ist selbstverständlich nur durch eine passende (rheologische) Modellierung möglich und erfolgt ebenfalls im Rahmen der experimentellen und analytischen Möglichkeiten dieser Arbeit.

Des Weiteren ist zu betonen, dass bei heterogenen Materialien (hier: Körapur) die kontinuumsmechanische Behandlung einer gedanklichen Homogenisierung gleichkommt. Die so ermittelten Steifigkeiten sind also keine realen Materialkennwerte, sondern Werte eines (fiktiven) *effektiven Mediums*, das homogen ist und sich so verhält wie es das reale Material makroskopisch tut. Das Wort ‚effektiv' impliziert in diesem Fall also eine *räumliche* Mittelung. Im Fall von Körapur wird z. B. die PU-Matrix stärker gedehnt als durch die globale Dehnung suggeriert wird, da sich die enthaltenen Kreidepartikel im Vergleich fast nicht verformen.

Im Fall der verwendeten Probengeometrie (rechteckiger Querschnitt, s. Abschnitt 5.6.4) werden die Streckungen (λ_i), Dehnungen (ε_i) und die Cauchy-Spannung in Zugrichtung wie folgt berechnet:

- Streckungen: $$\lambda_1 = \frac{l}{l_0},\ \lambda_2 = \frac{b}{b_0},\ \lambda_3 = \frac{d}{d_0} (= \lambda_2)$$ (5.59 a))

  mit l, l_0 aktueller bzw. ursprünglicher Abstand der Messmarken in Längs-/Zugrichtung
  b, b_0 aktueller bzw. ursprünglicher Abstand der Messmarken in Breitenrichtung
  d, d_0 aktuelle bzw. ursprüngliche Dicke der Zugprobe

- Dehnungen: $$\varepsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda_1 - 1,\ \varepsilon_2 = \frac{b - b_0}{b_0} = \lambda_2 - 1$$ (5.59 b))

- Cauchy-Spg.: $$T_{11} = \frac{F}{A} = \frac{F}{b_{\text{Probe}} \cdot d_{\text{Probe}}} = \frac{F}{b_{0,\text{Probe}} \cdot \lambda_2 \cdot d_{0,\text{Probe}} \cdot \lambda_3} = \frac{F}{b_{0,\text{Probe}} \cdot d_{0,\text{Probe}} \cdot \lambda_2^2}$$ (5.59 c))

  mit F Kraft in Längsrichtung (= Zugrichtung)
  A aktuelle Querschnittsfläche
  b_{Probe} bzw. $b_{0,Probe}$ aktuelle bzw. ursprüngliche Breite der Zugprobe
  d_{Probe} bzw. $d_{0,Probe}$ aktuelle bzw. ursprüngliche Dicke der Zugprobe

Abschließend zum Kapitelabschnitt soll veranschaulicht werden, warum die Cauchy-Spannung (‚wahre Spannung', bezogen auf den aktuellen Probenquerschnitt, d. h. Momentankonfiguration) als Spannungsmaß verwendet wird und nicht die 1. Piola-Kirchhoff-Spannung (‚Nennspannung', bezogen auf den Ausgangsquerschnitt, d. h. Referenzkonfiguration). Allgemein nimmt bei den durchgeführten Zugversuchen die Querschnittsfläche mit zunehmender Längsdehnung ab, sodass die wahre Spannung stets größer ist als die Nennspannung. Wie in Abb. 5.21 (links) verdeutlicht, ist dieser Effekt insb. bei PU9010 und Deformationen von ε_1 > 20 % sichtbar. Im Fall von Körapur ist die Abweichung für die vorkommenden Dehnungen kleiner, wirkt sich jedoch merklich im Dehnungsbereich aus, in dem Materialschädigung auftritt (ε_1 > 6 %, s. Kap. 6.2.3.3). Hier besteht die Gefahr einer Fehlinterpretationen des Spannungsverlaufs im Sinne einer nicht vorliegenden Materialschädigung, was in Abb. 5.21 (rechts) veranschaulicht ist: Im Vorbruchbereich von ε_1 = 9 – 14 % fällt die Nennspannung ab, während die wahre Spannung weitgehend konstant ist. Der Abfall der Nennspannung ist in diesem Fall also nicht durch eine Materialschädigung hervorgerufen, sondern durch eine verstärkte Reduktion der Querschnittsfläche (Einschnürung).

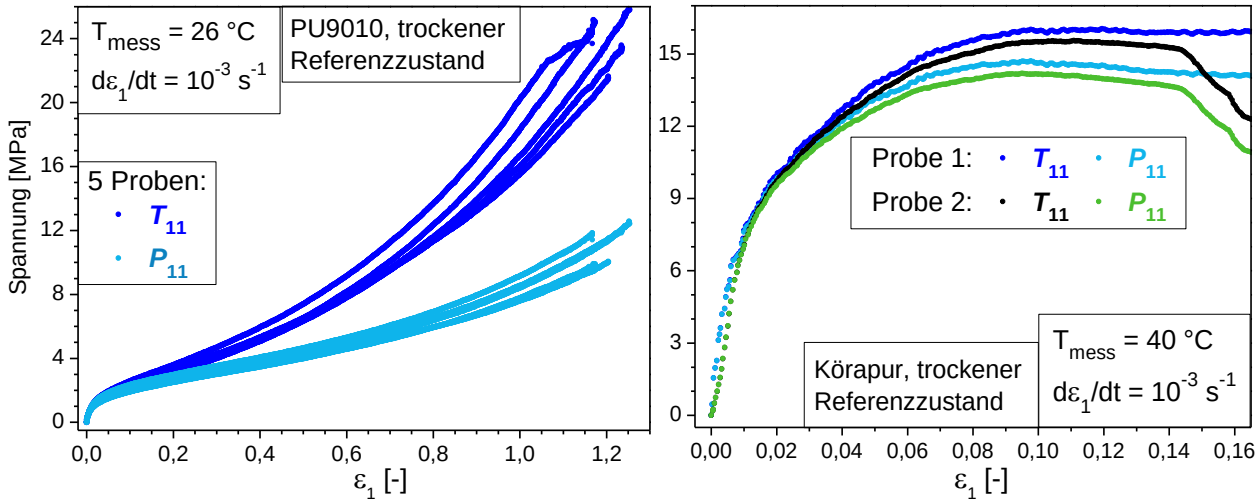


Abb. 5.21: Spannungs-Dehnungs-Kurven von ungealtertem PU9010 (links) und Körapur (rechts): Vergleich der wahren (Cauchy-Spannung T_{11}) mit der Nennspannung (1. Piola-Kirchhoff-Spannung P_{11})

5.6.4 Uniaxialer Zugversuch: experimentelle Details

5.6.4.1 Messsystem, -parameter und -ablauf

Die Zugversuche werden an der Zugmaschine *Kappa20* von ZwickRoell durchgeführt. Die zugehörigen Komponenten und Messparameter sind in Tab. 5.7 zusammengetragen.

Zur *Kraftmessung* kommt die in der Zugmaschine integrierte Kraftmessdose mit einem großen Messbereich von ±20 kN zum Einsatz, zum anderen wird ein Kraftsensor von ME Meßsysteme mit einem kleineren Messbereich von ±200 N und einer höheren Genauigkeit von 0,2 N verwendet. Der

200 N-Sensor liefert insb. wegen seiner besseren zeitlichen Stabilität bei langen bzw. langsamen Zugversuchen bessere Ergebnisse und wird dementsprechend bevorzugt verwendet. Der 20 kN-Sensor dient in solchen Fällen lediglich der Synchronisation der Daten des 200 N-Sensors mit den Daten der Videoextensometrie. Er wird nur dann dem 200 N-Sensor vorgezogen, wenn die Daten von letzterem sich nicht zufriedenstellend mit den Dehnungsdaten synchronisieren lassen (gelegentlich bei schnellen Zugversuchen mit Dehnrate $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}).

Tab. 5.7: Technische Daten des Messsystems und Messbedingungen für den uniaxialen Zugversuch

Gerätetyp, Bezeichnung, Hersteller	Zugmaschine, Kappa20, ZwickRoell GmbH & Co. KG
Gerätesoftware Zugmaschine	TestXpert
Kraftsensor: Bezeichnung, Nennmessbereich, Genauigkeit, Hersteller	Kraftmessdose ‚X Force K', ±20 kN, nicht angegeben, ZwickRoell GmbH & Co. KG
	KD24s, ± 200 N, 0,2 N, ME-Meßsysteme GmbH [209]
Videoextensometrie: Software / Objektiv	VideoXtens / Tamron 1A1HB F 3,9/75 mm
Messtemperaturen (Genauigkeit ≤ 1 K) und Messatmosphäre für verschiedene Probenzustände	trockene Proben: Luft mit 26 °C: (30 ± 8) % r. F. (nur PU9010) 40 °C: (13 ± 4) % r. F. (PU9010) (18 ± 3) % r. F. (Körapur) 60 °C: (3,7 ± 0,5) % r. F. (PU9010) (5 ± 2) % r. F. (Körapur) 75 °C: (0,1 ± 0,0) % r. F. (nur Körapur)
	Proben gealtert bei 60 °C, 29 % r. F.: Luft mit 26 °C: (50 ± 2) % r. F. (nur PU9010) 60 °C: (19 ± 9) % r. F. (nur Körapur)
	Proben gealtert bei 60 °C, 67 % r. F.: Luft mit 26 °C: (44 ± 6) % r. F. (nur PU9010) 60 °C: (81 ± 13) % r. F. (nur Körapur)
	Proben gealtert bei 60 °C, 100 % r. F.: Luft mit 26 °C: (87 ± 3) % r. F. (nur PU9010) 40 °C: (83 ± 4) % r. F. (nur PU9010) 60 °C: (79 ± 5) % r. F. (PU9010) (78 ± 10) % r. F. (Körapur)
Temperierung	trockene Proben & Proben gealtert bei 60 °C, 29 % r. F.: Transistorheizung oben + Heizblock unten
	Proben gealtert bei 60 °C, 67/100 % r. F.: Transistorheizung oben + Wasser unten (s. Text)
Wartezeit nach Einbau bis Versuchsstart	15 min, außer Messung bei 75 °C: 20 min
Vorkraft	PU9010: 1 – 1,5 N / Körapur: 3 N
Regelungsart des Zugversuchs	dehnungsgeregelt
Dehnraten $d\varepsilon_1/dt$ (rel. Abweichung von Sollwert < 1 %)	Körapur: $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, teils auch 10^{-3} s^{-1}, 10^{-2} s^{-1} PU9010: 10^{-3} s^{-1}, 10^{-2} s^{-1}
Deformationsbereich	bis Bruch bzw. bis max. ε_1 = 100 %
Probengeometrie	tailliert, s. u.
Probendicke	(2,2 ± 0,2) mm (PU9010) / (2,3 ± 0,2) mm (Körapur)

Die *Dehnungsmessung* erfolgt über Videoextensometrie lokal in der Probenmitte. Zur Kalibration der Längenmessung in horizontaler und vertikaler Richtung[122] dient ein Schachbrettmuster, dessen Kantenlänge gerade dem Ausgangsabstand der Längen- und Breitenmarken auf der Probe entspricht (2 mm). Details zur Probenmarkierung werden in Abschnitt 5.6.4.2 diskutiert. Zur Erzeugung eines ausreichenden Kontrasts für die Verfolgung der Messmarken auf der Probe wird letztere von vorne und von hinten (PU9010, lichtdurchlässig) bzw. nur von vorne (Körapur, nicht lichtdurchlässig) mit weißem Licht bestrahlt. Die entsprechende Anordnung ist in Abb. 5.22 oben zu sehen.

Zur *Einstellung von Temperatur und Luftfeuchte* dient ein eigener Aufbau aus Messstange, Probenhalterungen und Messkammer (s. Abb. 5.22). Er wurde von [211] übernommen und im Fall der Messkammer leicht modifiziert (Austausch der ursprünglichen PMMA-Scheiben durch Glasscheiben). Die Probenhalterungen bestehen aus Klemmen, die nach Einbau der Probe mit zwei Schrauben manuell festgezogen und je über einen Stift mit der Messstange (obere Halterung) bzw. mit dem Kammerboden (untere Halterung) verbunden werden. Die Innenflächen der Halterungen sind mit aufgeklebtem Schleifpapier versehen, um die Reibung zwischen Klemme und Probe zu erhöhen und somit Schlupf zu vermeiden. Die *Temperatur* in der Kammer wird bei Messung bei geringen relativen Luftfeuchten (s. Spalte ‚Temperierung' in Tab. 5.7) generiert durch zwei Transistorheizungen mit Lüfter am Kammerdeckel und durch einen Heizblock auf dem Kammerboden (Abb. 5.22 oben). Bei Messung bei höheren Luftfeuchten (Abb. 5.22 unten) erfolgt die Temperierung von unten nicht durch den Heizblock, sondern durch vortemperiertes destilliertes Wasser im unteren Drittel der Kammer (Details zum Wasserkreislauf s. u.). Die Feineinstellung der Temperatur erfolgt über ein Regelsystem aus zwei Thermofühlern links und rechts der Probe, einem LabView-Programm und den Transistorheizungen (Temperaturabweichung vom Sollwert < 1 K). Die *Luftfeuchte* wird bestmöglich an die vorangegangenen Alters- bzw. Lagerbedingungen angepasst (s. Tab. 5.7). Bei trockenen Proben wird somit die Verfälschung der Messdaten durch Wasseraufnahme, bei feuchten Proben die Verfälschung durch Wasserabgabe minimiert. Möglichst trockene Luft wird durch zwei Becher mit Trockenperlen aus Kieselgel (Abb. 5.22 oben) erzeugt. Zur Einstellung moderater Luftfeuchten bei 26 °C (für Proben nach Alterung bei 60 °C, 29/67 % r. F.)[123] bzw. bei 60 °C (für Proben nach Alterung bei 60 °C, 29 % r. F.) dienen zwei Becher mit destilliertem Wasser. Luft mit

[122] Die Kalibration findet an Raumluft statt. Da bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten gemessen wird, müsste theoretisch bei jeder Messatmosphäre kalibriert werden. Dies ist aber wegen der extrem kleinen Änderungen des Brechungsindexes von Luft und somit vernachlässigbarem Fehler nicht erforderlich [210].

[123] Die für 26 °C resultierende Luftfeuchtigkeit beträgt 36 – 52 % r. F. (s. Tab. 5.7). Die Wahl moderater relativer Feuchten bei *26 °C* zur Messung der bei *60 °C*, 29/67 % r. F. gealterten Proben stützt sich auf DSC-Messungen (Kap. 8.1.2), gemäß denen bei 60 °C, 29 % r. F. gesättigtes PU9010 den gleichen kalorischen Glasübergang besitzt wie an Raumluft (~35 % r. F.) gesättigtes PU9010. Da die *maximal feuchten Materialzustände* bei 26 °C bzw. 60 °C (Sättigung bei 100 % r. F. oder in Wasser) ähnliche Wasserkonzentrationen (Kap. 7.1.2) sowie den gleichen Glasübergang aufweisen, verbirgt sich hinter der Gleichheit der Glasübergänge der bei 60 °C, 29 % r. F. bzw. Raumtemperatur, ~35 % r. F. gesättigten Proben sehr wahrscheinlich ebenfalls die *gleiche Wasserkonzentration*. (Es ist hingegen falsch, das Messklima bei 26 °C über die absolute Luftfeuchte festzulegen (d. h. gleicher Wassergehalt bei 26 °C wie für 60 °C, 29 % r. F.), denn die Wasserkonzentration in PU wird durch das chemische Potential und somit neben der Luftfeuchte auch durch den *temperaturabhängigen Aktivitätskoeffizienten* von Wasser in PU bestimmt (siehe Gl. 5.6).

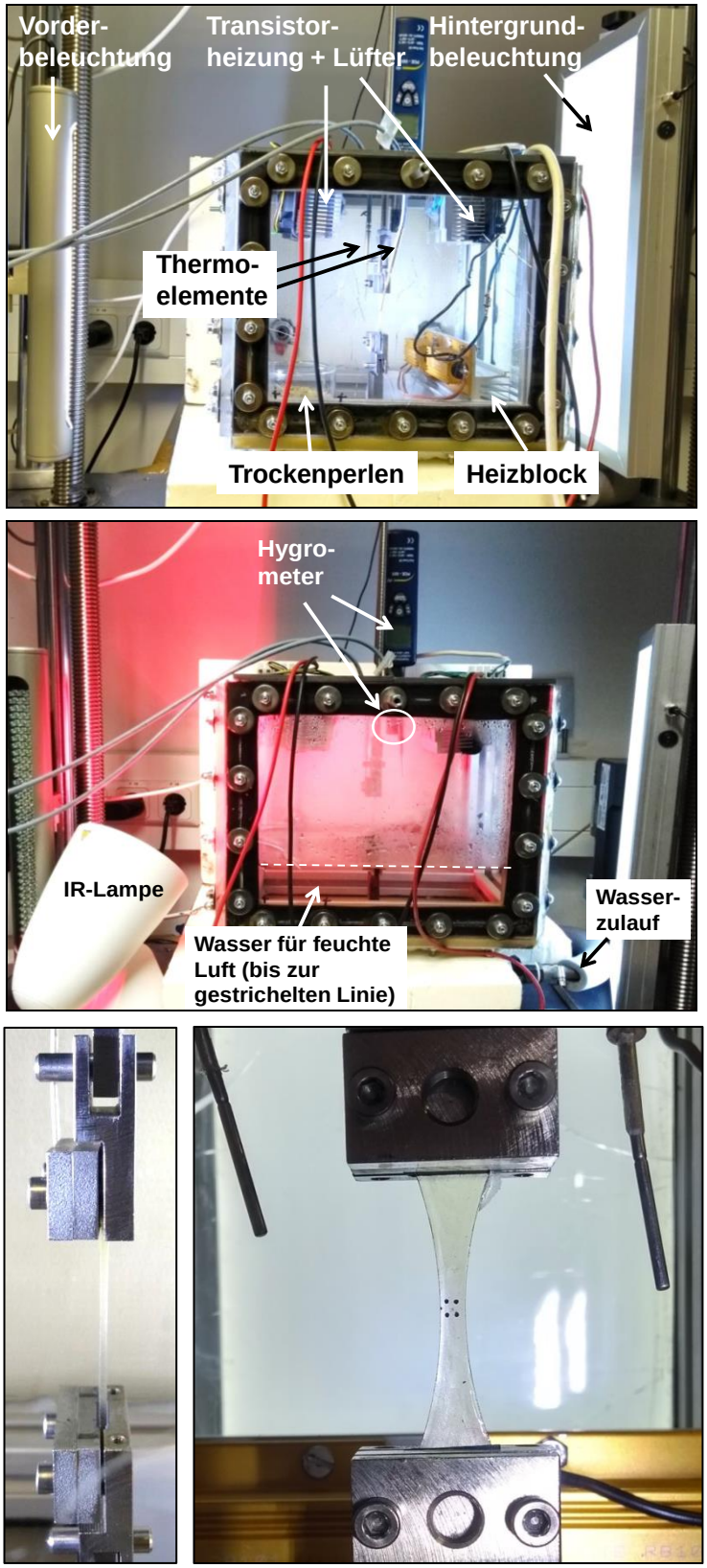


Abb. 5.22: Messanordnung der Kappa 20 für die durchgeführten Zugversuche (nach [177]). Oben: Messung an getrockneter Luft. Mitte: Messung an feuchter Luft. Die Kamera für die Videoextensometrie ist jenseits des linken Bildrands lokalisiert. Unten: Einbau einer Zugprobe in Seiten- (links) und Frontansicht (rechts). Bei der Frontansicht sind die beiden Thermofühler zu erkennen.

größtmöglicher Feuchte (Proben nach Alterung bei 60 °C, 67 % r. F. für Messung bei 60 °C sowie alle Proben nach Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.) wird mithilfe eines Wasserkreislaufs generiert. Hierfür wird vortemperiertes Wasser aus einem Umwälzthermostat (‚F25' von Julabo) in die Kammer gepumpt. Der Durchfluss wird über das Zulaufventil so eingestellt, dass der Wasserstand in der Kammer ca. ein Drittel der Kammerhöhe beträgt. Bei der maximalen Feuchte kommt es (insb. bei 60 °C) zur Wasserkondensation an den Kammerscheiben, was die videoextensometrische Erfassung der Probendehnung verhindert. Zum Entfernen des Kondensats wird die zur Kamera gewandte Scheibe vor dem Versuch und teils währenddessen mit einer IR-Lampe von außen geheizt.

Die *drei Charakterisierungstemperaturen* von PU9010 (26/40/60 °C) decken im trockenen Zustand gerade den Bereich maximaler Viskoelastizität (26 °C) bis zur Entropieelastizität (60 °C) ab (s. kalorischer Glasübergang als Anhaltspunkt in Kap. 6.1.2). Im gesättigten Zustand liegt die kleinste Messtemperatur von 26 °C gerade noch am Hochtemperaturende des kalorischen Glasübergangs (s. Kap. 8.1.2). Im Fall von Körapur wird der trockene Referenzzustand analog zu PU9010 im Temperaturbereich der oberen Hälfte des kalorischen Glasübergangs charakterisiert (40/60/75 °C). Die gealterten Zustände hingegen werden nur bei der Alterungstemperatur von 60 °C charakterisiert. Hauptgründe hierfür sind die fehlende Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes bei 40 °C (s. Kap. 6) und die hohe thermische Belastung der Messkammer bei 75 °C.

Vor Versuchsstart werden die Proben 15 min (außer Messung bei 75 °C: 20 min) lang equilibriert. Neben der Temperierung auf die Messtemperatur[124] wird in dieser *Wartephase* auch die Vorkraft für einen definierten, stabilen Probeneinbau eingestellt bzw. nachjustiert (bei Spannungsrelaxation der Probe), bis sie konstant auf dem gewünschten Kraftniveau liegt. Eine Wärmebehandlung vor dem Versuch zur Relaxation von Eigenspannungen bzw. Nichtgleichgewichtszuständen ist nicht erforderlich (PU9010) bzw. nicht zielführend (Körapur). Details hierzu sind in Kap. 6 gegeben.

Zur Untersuchung der Viskoelastizität bzw. allgemein der Ratenabhängigkeit wird pro Messtemperatur mit *zwei Dehnraten* gemessen, die sich um mind. eine Dekade unterscheiden. Das Verfahren der Traverse zur Dehnung der Proben erfolgt dehnungsgeregelt, da nur so die korrekten Dehnraten in der Probenmitte verlässlich eingestellt werden können. Wie in Abb. 5.23 illustriert, wird für die beiden kleinsten Dehnraten ($5 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ und $10^{-3}\ s^{-1}$) der Sollwert quasi-instantan ($\varepsilon_1 = 0{,}002$) erreicht. Bei den beiden größten Dehnraten von $10^{-2}\ s^{-1}$ bzw. $5 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ erstreckt sich der Beschleunigungsvorgang auf einen größeren Bereich von etwa $\varepsilon_1 = 0{,}01$ bzw. $\varepsilon_1 = 0{,}03$. Ab Erreichen einer konstanten Dehnrate ist die relative Abweichung von Ist- und Sollwert stets kleiner als 1 % (s. Tab. 5.7 und beispielhafte Ergebnistabellen zur Dehnrate als Kurvensteigung in Abb. 5.23). Dank dieser hohen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ist keine signifikante Messstreuung infolge der Längsdehnungsregelung zu erwarten. Gezogen wird, wenn möglich, bis zum Bruch. Nur bei Messung von

[124] Eine konservative Abschätzung der Temperatur im Probeninneren, und zwar auf Basis *ein*dimensionaler Wärmeleitung in Dickenrichtung und Konvektion an der Probenoberfläche bestätigt, dass die Wartezeit zur Temperaturhomogenisierung ausreicht. Eine Beispielrechnung hierfür ist in Kap. 13.4 zu finden.

PU9010 bei 26 °C muss der Versuch vorzeitig abgebrochen werden, da das Gesichtsfeld der Kamera die Messmarken nur bis Längsdehnungen von etwa 100 % verlässlich erfassen kann.

Pro Probenzustand, Messtemperatur und Dehnrate werden 4 – 5 Proben getestet, um die methodisch und probenbedingte Streuung abschätzen zu können.

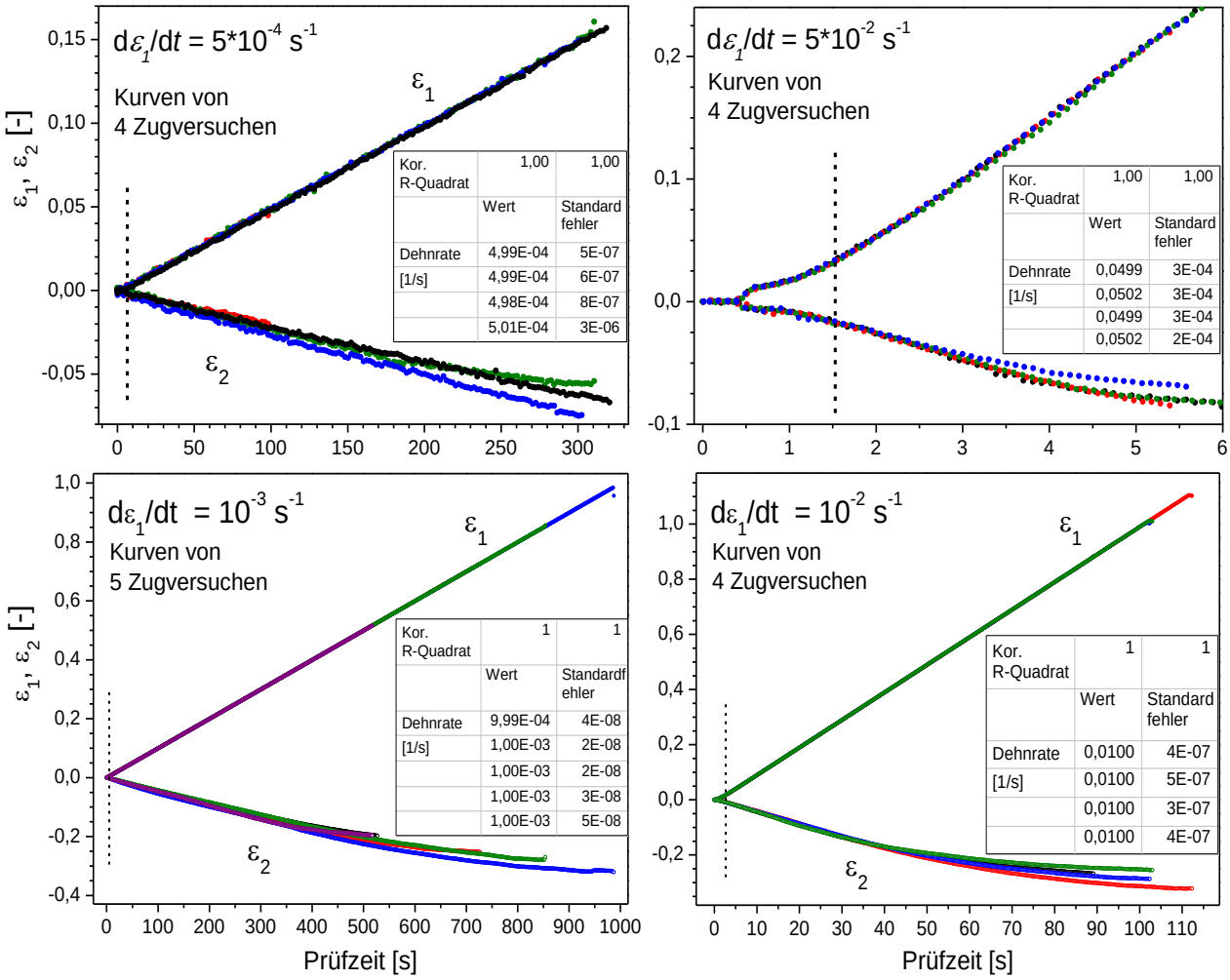


Abb. 5.23: Exemplarische Verläufe der geregelten Längsdehnung und der gemessenen Querdehnung als Funktion der Zeit für die vier verwendeten Dehnraten. Die vertikalen Linien geben den Punkt an, ab dem eine konstante Dehnrate erreicht ist. Die Tabellen geben das Ergebnis eines linearen Fits der Längsdehnung als Funktion der Zeit an (Fit ab Längsdehnung, ab der Dehnrate konstant).

5.6.4.2 Probengeometrie, -markierung und -herstellung

Bei den Zugproben handelt es sich um Schulterstäbe (Dicke ca. 2 mm, s. o.) mit *taillierter Geometrie,* welche von [212] entwickelt wurde (technische Zeichnung s. Abb. 5.25 unten). Der sich zur Probenmitte verengende Querschnitt erzeugt eine Sollbruchstelle in der Probenmitte, dank der die Dehnungsmessung (lokal in der Probenmitte, s. u.) bis zum Bruch verlässlich erfolgen kann und insg. die Bruchparameter möglichst genau ermittelt werden. Die durch die Taillierung bedingte Verteilung der Längsdehnung entlang der Probenlänge ist in Abb. 5.24 visualisiert.

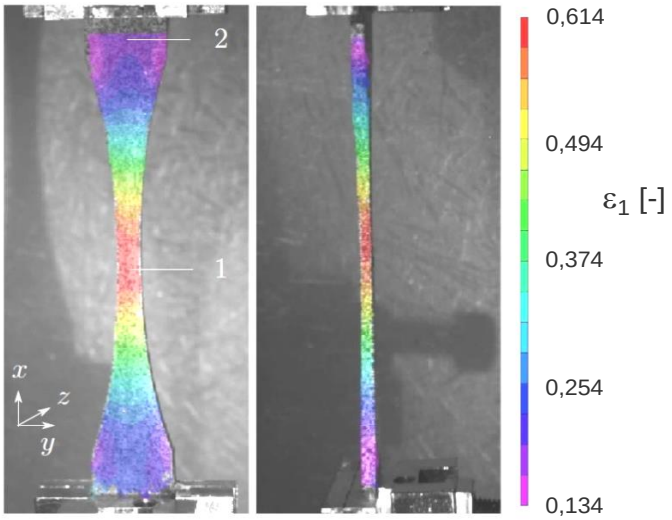


Abb. 5.24: Verteilung der Längsdehnung einer taillierten Zugprobe aus PU9010 bei uniaxialem Zug (gemessen mit digitaler Bildkorrelation, nach [201], S. 32)

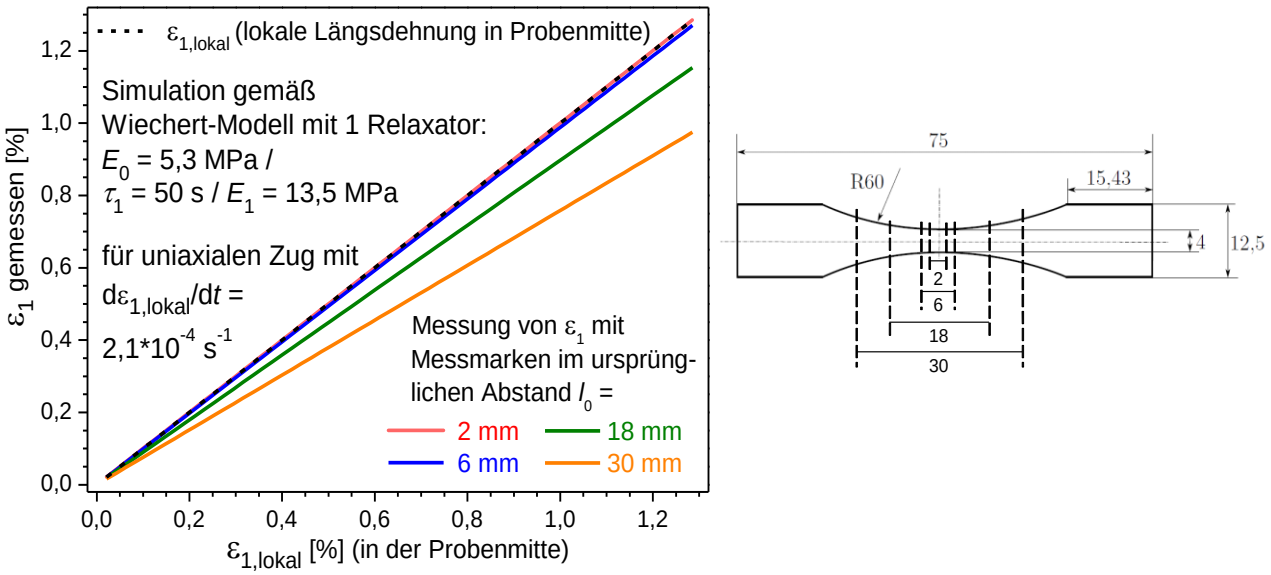


Abb. 5.25: Zugprobe mit taillierter Geometrie: simulierte Längsdehnungsmessung als Funktion der lokalen Längsdehnung in der Probenmitte (Simulation von P. Josyula [213], links) für Messmarken in verschiedenen Abständen im Ausgangszustand (l_0 = 2/6/18/30 mm) gemäß der technischen Zeichnung rechts (nach [201], S. 24)

Zur Bestimmung der *lokalen* Längsdehnung in der Probenmitte müssen also die Messmarken für die Extensometrie (quadratisch angeordnete Punkte, s. u., Abb. 5.26) möglichst eng um die Probenmitte gesetzt werden. Zur Festlegung eines geeigneten Messmarkenabstands (im ungedehnten Ausgangszustand) gibt eine Simulation Aufschluss, welche von P. Josyula durchgeführt wurde [213]. Hierfür wurde ein viskoelastisches Material gemäß dem Wiechert-Modell (s. Kap. 5.6.5) betrachtet[125] und die Längsdehnung ausgewertet, die man extensometrisch mit einem ursprünglichen Messmarkenabstand von 2/6/18/30 mm messen würde. Die daraus resultierenden Verläufe der

[125] Konkret wurde mit einer Grundelastizität E_0 = 5,3 MPa und einem (einzigen) Relaxator bzw. Maxwell-Element mit τ_1 = 50 s und E_1 = 13,5 MPa simuliert, und die Dehnrate der Simulation beträgt 2,1 · 10^{-4} s^{-1}.

gemessenen Längsdehnung als Funktion der lokalen Dehnung in der Probenmitte sind in Abb. 5.25 dargestellt. Der Graph verdeutlicht, dass die extensometrisch ermittelte Längsdehnung für Messmarkenabstände von bis zu 6 mm noch der lokalen Längsdehnung in der Probenmitte entspricht.

Die *Messmarken* werden vor Einbau der Probe mit einem schwarzen Permanentstift auf die Probenoberfläche aufgemalt[126]. Ihre Anordnung ist in Abb. 5.26 gezeigt[127]. Es handelt sich um Punkte mit ~1 mm Durchmesser, die um die Probenmitte zentriert sind und ein Quadrat bilden. Ihr Abstand im ungedehnten Zustand (l_0 bzw. b_0) beträgt etwa 2 mm, also gemäß obigen Ausführungen ein Wert, der die *lokale* Messung der Längsdehnung sicherstellt. Die Punkte werden in VideoXtens über rechteckige Kästchen (in Abb. 5.26 grün bzw. blau gefärbt) erfasst.

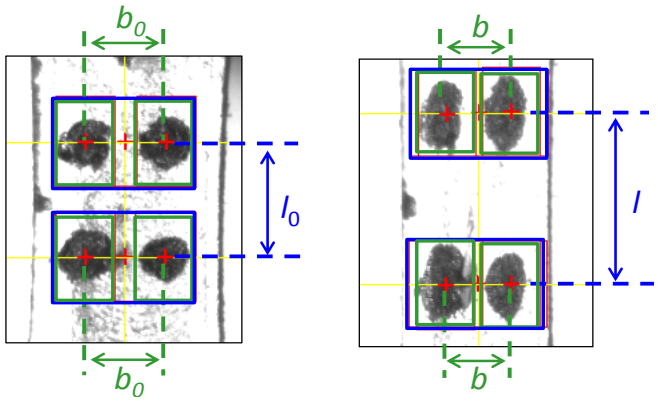


Abb. 5.26: Zugprobe mit Messmarkierung (Ansicht gemäß dem Messprogramm der Videoextensometrie) mit den Kästchen zur Längen- (blau) und Breitenmessung (grün) im Fall von PU9010. Links: ungedehnter Ausgangszustand (ε_1 = 0 %), rechts: gedehnter Zustand (ε_1 = 54 %)

Die Verlässlichkeit der Dehnungs- und Spannungsmessung bei den taillierten Zugproben soll abschließend durch einen experimentellen Vergleich mit ihren *nichttaillierten* Analoga (Schulterproben nach DIN53504-S2 mit konstantem Querschnitt) belegt werden. Hierfür sind in Abb. 5.27 Spannungs-Dehnungs-Kurven gezeigt, die aus Zugversuchen an ungealtertem PU9010 bei 40 °C mit einer Dehnrate von 10^{-2} s^{-1} stammen. Die Verläufe der beiden Geometrien unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Somit zeigen sowohl die Dehnungssimulation als auch das Experiment, dass die Zugversuchsdaten der taillierten Proben belastbar sind und dementsprechend auch zur angestrebten Verfolgung des Bruchs (Sollbruchstelle in der Probenmitte) genutzt werden können.

Zur *Herstellung der Zugproben* wird im Fall von PU9010 der noch flüssige Reaktivansatz mit Plastikspritzen in PTFE-Formen gegeben (Taschen mit nominell 2 mm Tiefe und der taillierten Geometrie). Die Zugproben werden vor der Nachvernetzung aus den Formen gelöst und für die Nachvernetzung auf eine planare PTFE-Oberfläche gelegt. So wird eine Anhaftung der Proben auf ihrer

[126] Im Fall von Körapur wurden zur Kontrasterhöhung die Proben zuvor mit Schleifpapier angeschliffen (Aufhellung dank der in der PU-Matrix eingebetteten Kreidepartikel).
[127] Die Abbildung beweist, zusammen mit Abb. 5.22, den korrekten Einbau der Zugprobe, d. h. axial in Zugrichtung und in der Fokalebene der Kamera.

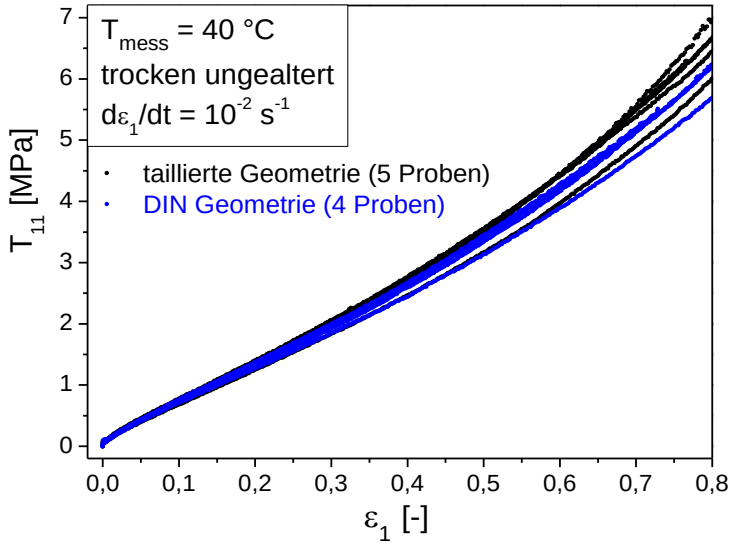


Abb. 5.27: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zugproben aus PU9010 in der taillierten Geometrie und der DIN-Geometrie (DIN53504-S2)

Unterlage verhindert, was beim Abkühlen auf Raumtemperatur Eigenspannungen erzeugen könnte. Im Fall von Körapur werden ebenfalls die oben erwähnten PTFE-Formen mit dem Reaktivansatz mithilfe von Plastikspritzen gefüllt. Der pastöse Ansatz verteilt sich im Gegensatz zu PU9010 jedoch nicht ohne weiteres Zutun in der Form. Eine planare Oberfläche der Zugproben wird stattdessen durch Aufdrücken einer Plastikfolie und anschließendem Glattstreichen mittels Glasstab erzeugt. Die Plastikfolie wird nach 1 d RTV abgezogen und die Zugproben anschließend entformt. Zur Nachvernetzung werden sie, analog zu PU9010, auf eine planare PTFE-Oberfläche gelegt.

5.6.5 Spannungsrelaxationsversuch an Zugproben (PU9010): kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung

Lösung des Wiechert-Modells für den Spannungsrelaxationsversuch

Die durchgeführten Spannungsrelaxationsversuche entsprechen näherungsweise dem Belastungsfall, dass ausgehend vom relaxierten Zustand mit einer Anfangsdehnung von 0 die Probe mit konstanter Dehnrate auf das gewünschte Dehnniveau gefahren und anschließend dort gehalten wird. Die Spannungsantwort von Zug- bzw. Relaxationsphase lautet dann (Herleitung s. Kap. 13.6):

$$\sigma_{Wiechert,Zug}(t') = \sigma_{GG-Feder}(t') + \sum_{i=1}^{n}\sigma_i(t') = M_o \cdot r \cdot t' + \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i}\right)\right) \qquad (5.60\text{ a})$$

$$\sigma_{Wiechert,\mathrm{Relax}}(t) = M_0 \cdot r \cdot t_1 + \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot \tau_i \cdot r \cdot \left(\exp\left(-\frac{(t-t_1)}{\tau_i}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right) \qquad (5.60\text{ b})$$

mit M_0 Grundelastizität (Steifigkeit der Gleichgewichtsfeder, uniaxialer Zug: E_0, einfache Scherung: μ_0)
r Dehnrate des Anfahrvorgangs (konstant)
t_1 Dauer des Anfahrvorgangs, Startzeitpunkt der Spannungsrelaxationsphase
t' Zeitkoordinate der Zugphase, $\leq t_1$
t Zeitkoordinate der Spannungsrelaxationsphase, $\geq t_1$
M_i Steifigkeiten der Nichtgleichgewichtsfedern der Maxwell-Elemente
τ_i Relaxationszeiten der Maxwell-Elemente

Wahl der Anzahl der Maxwell-Elemente, Ansetzen der Relaxationszeiten und Vorgehen beim Fit

Zur Ermittlung der Modellparameter wird Gl. 5.60 b) in *OriginPro* implementiert und an die Versuchsdaten der Spannungsrelaxationsphase angepasst. Der Zeitpunkt t_1 wird von den Daten als Zeit beim Spannungsmaximum abgelesen (vgl. Abb. 5.28 links) und der entsprechende Wert beim Fit festgesetzt (nicht variiert). Gleiches gilt für den Wert für E_0, welcher aus der je abgelesenen Gleichgewichtsspannung (s. Kap. 5.6.6) errechnet und dann im Fit vorgegeben wird. Eine Variation von E_0 ist nicht zielführend, weil das Spannungsplateau nicht stark genug ausgeprägt ist und im Fit somit eine wechselseitige Abhängigkeit von E_0 und dem E_i des langsamsten Relaxators besteht.

Entscheidend für einen erfolgreichen, physikalisch sinnvollen Fit ist eine geeignete Anzahl an Maxwell-Elementen mit sinnvoll gewählten Relaxationszeiten. Letztere müssen konstant gehalten werden, da sie sich pro Maxwell-Element aus der Viskosität und Federsteifigkeit zusammensetzen und somit nicht unabhängig von den Federsteifigkeiten variierbar sind. Beim Ansetzen der Relaxationszeiten ist ein Abstand von etwa einer Dekade einzuhalten, da sich die Einzelrelaxationen so möglichst wenig überlagern[128] und gleichzeitig die Daten flächendeckend abgebildet werden können. Zu kleine Abstände der Relaxationszeiten führen zu einer Überbestimmtheit des Fits und eine zu kleine Anzahl zu einer mangelhaften Abbildung der Daten. Das von den Maxwell-Elementen abzudeckende Spektrum an Relaxationszeiten richtet sich nach dem Frequenzband, das im Material beim gegebenen Versuch angeregt wurde. Ist der Anfahrvorgang in Bezug auf die Moleküldynamik bspw. relativ langsam, so tragen die schnellen Relaxatoren nicht messbar zur Materialantwort bei (vgl. zu summierender Ausdruck in 5.60 a): $\rightarrow 0$ für $\tau_i \rightarrow \infty$).

In dieser Arbeit werden, basierend auf Vorarbeiten, insg. 5 Maxwell-Elemente angesetzt, welche Relaxationszeiten gemäß den untenstehenden zwei Varianten aufweisen. Die Fitergebnisse beider Optionen werden in Kap. 6.1.3.6 miteinander verglichen.

- Option a): τ_i = 1 s, 10 s, 100 s, 1000 s, 10000 s
- Option b): τ_i = 0,5 s, 5 s, 50 s, 500 s, 5000 s

[128] Der Mindestabstand von einer Dekade als Faustregel ist mathematisch begründet und leicht anhand der Fouriertransformierten des hier relevanten Funktionstyps $A \cdot \exp(t/\tau)$ nachvollziehbar: Letztere besitzt eine logarithmische Halbwertsbreite von ca. 1,14 [62], d. h. zwei Relaxationen können noch voneinander diskriminiert werden, wenn der logarithmische Abstand ihrer Relaxationsfrequenz bzw. -zeit etwa 1,14 beträgt. Dieses Kriterium ist für den hier gewählten logarithmischen Abstand von 1 erfüllt.

5.6.6 Spannungsrelaxationsversuch an Zugproben (PU9010): experimentelle Details

Der verwendete Messaufbau, die Probengeometrie und das Vorgehen vor Versuchsstart sind analog zu den Zugversuchen, wobei ausschließlich trockene, ungealterte PU9010-Proben bei 26 °C charakterisiert werden und zur Kraftmessung der 200 N-Sensor zum Einsatz kommt.

Das Messprogramm besteht aus mehreren Dehnungsstufen in aufsteigender Reihenfolge. Pro Probe werden nacheinander 3 Dehnniveaus mit einer konstanten Dehnrate von $3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} angefahren (Zug-Teil in Abb. 5.28 links) und die Dehnung je 4 h lang gehalten (Relaxationsphasen in Abb. 5.28 links und rechts). Diese Haltezeit reicht aus, um im Rahmen der Messgenauigkeit ein Spannungsplateau, d. h. das Gleichgewicht zu erreichen (s. Beispiel in Abb. 5.28 rechts).

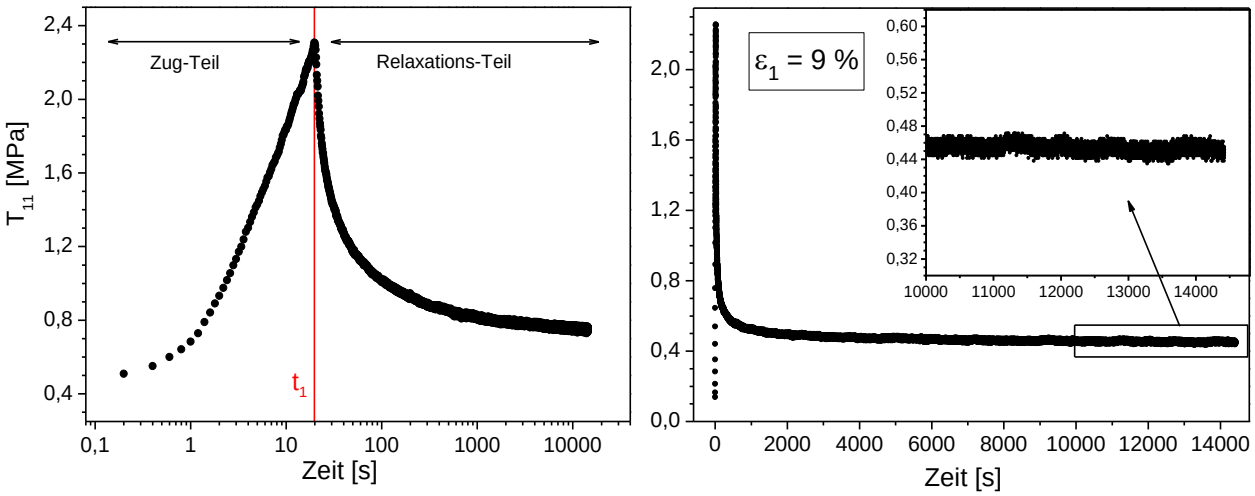


Abb. 5.28: Exemplarischer Verlauf der Spannungsantwort bei Anfahren auf das gewünschte Dehnniveau und anschließendem Halten (links) sowie zeitlicher Verlauf des Kraftsignals während der Spannungsrelaxation für den 200 N-Sensor (rechts). Rohdaten entnommen aus [214].

Durch Ablesen dieser Gleichgewichtsspannungen samt der je zugehörigen Längsdehnung bzw. Streckungen wird für PU9010 im trockenen Referenzzustand die Gleichgewichtskurve bei 26 °C ermittelt. Die Messzeit pro Probe wird auf drei Stufen à 4 h, d. h. auf 12 h, beschränkt. Dies gewährleistet, dass das Relaxationsverhalten sich durch Wasseraufnahme aus der Luft möglichst wenig verändert. Wie bei den Zugversuchen wird die Luftfeuchte in der Messkammer mittels Trockenperlen minimiert (stets ≤ 25 % r. F.).

Die Temperatur und der verwendete Kraftsensor sind in diesem Messzeitraum ausreichend stabil. Gemäß Abb. 5.29 (links) beträgt die maximale Temperaturschwankung weniger als 0,1 K. (Der angedeutete Offset zwischen den Signalen der beiden Thermoelemente ist kalibrierbedingt und spiegelt keinen realen Temperaturgradienten in der Messkammer wider.) Auch die Drift des verwendeten 200 N-Kraftsensors ist, im Gegensatz zum hier nicht verwendeten 20 kN-Sensor der Kappa20, im Messzeitraum vernachlässigbar: Die maximale Kraftänderung beträgt etwa 0,35 N (Abb. 5.29

rechts), was einer Spannung von etwa 0,04 MPa entspricht. Dieser Wert ist kleiner als das in Abb. 5.28 (rechts) angedeutete Rauschen der Spannung von etwa 0,05 MPa.

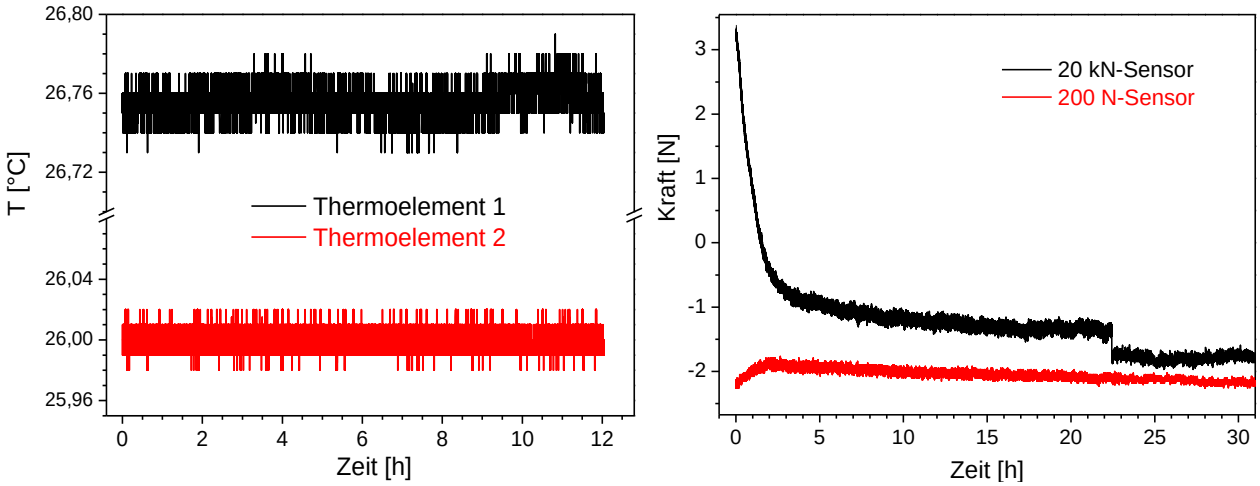


Abb. 5.29: Zeitlicher Verlauf der von den beiden Thermoelementen gemessenen Temperatur während eines Stufenrelaxationsversuchs (links) und zeitlicher Verlauf der gemessenen Kraft gemäß 20 kN-Sensor und 200 N-Sensor im Leerversuch (rechts). Rohdaten entnommen aus [214].

Die Dehnung wird für jede Dehnstufe um $\Delta\varepsilon_1$ = 6 % erhöht. Die Werte der Dehnrate und der Dehnungsinkremente sind so aufeinander abgestimmt, dass die Dehnrate möglichst hoch ist (minimale Relaxation im Anfahrvorgang), das Dehnniveau ohne Überschwinger angefahren wird und die Dauer von Beschleunigungs- und Abbremsvorgang zu Anfang bzw. Ende des Anfahrvorgangs klein gegenüber der gesamten Anfahrzeit sind (zur möglichst exakten Modellierung des Anfahrens mit konstanter Dehnrate). Diese Sachverhalte sind in Abb. 5.30 veranschaulicht. Durch die je konstante Anfahrstrecke von $\Delta\varepsilon_1$ = 6 % ist der relative Anteil des Beschleunigungs- und Abbremsvorgangs immer gleich, und die so resultierenden Relaxationsphasen somit bestmöglich miteinander vergleichbar.

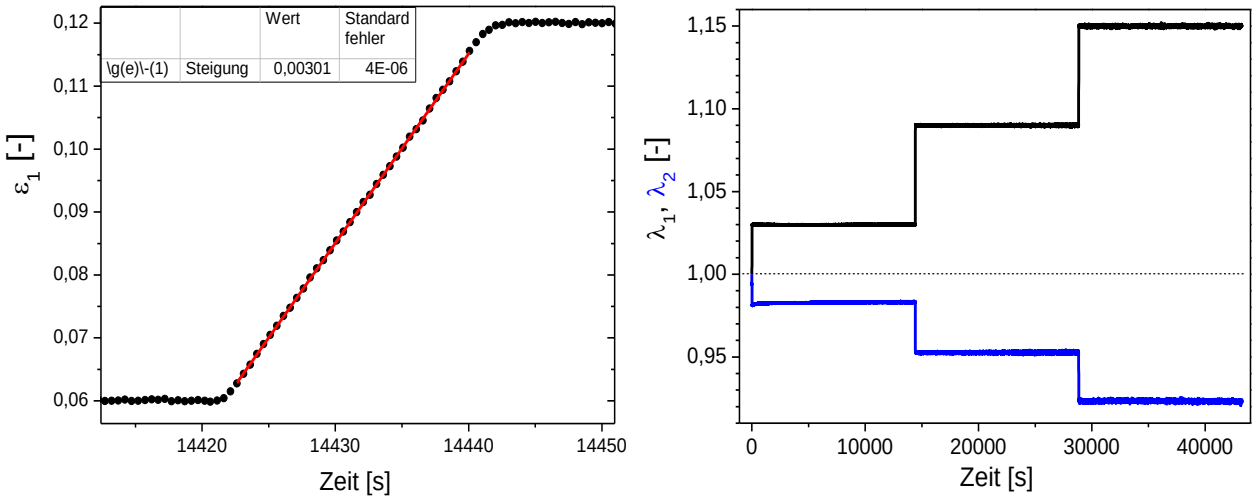


Abb. 5.30: Exemplarischer Verlauf der Längsdehnung als Funktion der Zeit während des Anfahrens eines Dehnniveaus ($\Delta\varepsilon_1$ = 6 %, rote Fitgerade im linearen Bereich, links) und Verlauf der Streckung in Längs- und Querrichtung für einen kompletten Stufenrelaxationsversuch mit 3 ε_1-Stufen (rechts)

Zum Erhöhen der Punktdichte von ε_1 werden die Dehnstufen ineinander verzahnt, d. h. einige Proben werden ausgehend von einem bei ε_1 = 3 % relaxierten Zustand mit dem Dehnungsinkrement von $\Delta\varepsilon_1$ = 6 % beaufschlagt. Der zugehörige Messplan findet sich in Abb. 5.31. Die effektive Punktdichte beträgt also $\Delta\varepsilon_1$ = 3 %. Insgesamt wird ein Dehnungsintervall von ε_1 = 0 % – 75 % abgedeckt. Zur Abschätzung der Messwertstreuung werden insg. drei Versuchsreihen durchgeführt. Reihen 1 und 2 decken jeweils alle Niveaus von 3 % bis 54 % ab; Versuchsreihe 3 erweitert den Dehnungsbereich auf 75 %.

ε_1 [%]	P1	P2	P3	P4	P5	P6
3	(X)					
6		X				
9	X					
12		X				
15	X		(X)			
18		X		(X)		
21			X			
24				X		
27			X		(X)	
30				X		(X)
33					X	
36						X
39					X	
42						X

ε_1 [%]	P7	P8	P9	P10	P11
39	(X)				
42		(X)			
45	X				
48		X			
51	X		(X)		
54		X		(X)	
57			X		
60				X	
63			X		(X)
66				X	
69					X
72					
75					X

Abb. 5.31: Dehnungsniveaus der durchgeführten Spannungsrelaxationsversuche. Die mit (X) versehenen Felder bedeuten, dass das zugehörige Dehnungsniveau nicht ausgewertet wird, sondern nur als Ausgangsniveau für die nachfolgende Dehnstufe dient.

5.6.7 Druckscherversuch an PU-Al-Klebungen: kontinuumsmechanische Beschreibung und Auswertung

Für einfache Scherung lauten Deformationsgradient $\underline{\underline{F}}$ und linker Cauchy-Green Deformationstensor $\underline{\underline{B}}$:

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_3 \text{ bzw. } \underline{\underline{B}} = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}}^T = \begin{pmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_3 \qquad (5.61)$$

mit γ Scherung

Hieraus ist ersichtlich, dass einfacher Schub volumenerhaltend (J = det $\underline{\underline{F}}$ = 1) ist. Mit Gl. 5.61 ergeben Gl. 5.46 und 5.47 die Formulierung des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes für einfache Scherung:

$$\underline{\underline{T}} = \mu\left(\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{I}}\right) = \mu \begin{pmatrix} \gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_3 \qquad (5.62\text{ a}))$$

$$\Rightarrow T_{12} = T_{21} = \mu \cdot \gamma \qquad (5.62\text{ b}))$$

mit T_{12} Scherspannung

Das Neo-Hookesche Gesetz liefert für einfache Scherung also eine *lineare* Spannungs-Dehnungs-Beziehung. Bei Zutreffen des Neo-Hookeschen Gesetzes ergibt die Auftragung T_{12} vs. γ dementsprechend eine Ursprungsgerade, und der Schermodul wird als deren Steigung gewonnen (linearer Fit in *OriginPro*, Fitgrenzen s. 13.8.2).

Für die untersuchten Klebproben (einfach überlappte Klebung, Aufbau s. Abschnitt 5.6.8) werden Scherspannung und Scherung wie folgt ermittelt:

Scherspannung: $$T_{12} = \frac{F}{A} = \frac{F}{b \cdot l} \tag{5.63}$$

Scherung: $$\gamma = \frac{u}{d} \tag{5.64}$$

mit
- F Kraft in Längsrichtung der Klebung
- A Klebfläche
- b, l Breite und Länge der Klebung (konstant während des Versuchs)
- u Parallelverschiebung der Klebsubstrate in Kraft-/Längsrichtung
- d Dicke der Klebfuge

Hier ist (analog zur Auswertung des uniaxialen Zugversuchs) zu betonen, dass es sich bei T_{12}, γ und μ um effektive Größen handelt. Neben der örtlichen Mittelung über Inhomogenitäten im Klebstoff (Interphasen zum Al-Substrat, Füllstoffpartikel bei Körapur etc.) ist zu beachten, dass im Experiment neben der Scherung der Klebfuge weitere Deformationsanteile auftreten, nämlich Biegung (infolge der exzentrischen Krafteinleitung) und die Dehnung des Klebsubstrats (bei nur endlicher Steifigkeit im Vergleich zum Klebstoff). Letztere bedingt, dass die T_{12} in der Klebfuge ausgehend von der Fugenmitte zu den Überlappungsenden hin ansteigt. Bei T_{12} gemäß Gl. 5.64 handelt es sich also um eine Mittelung des realen Verlaufs von T_{12} über die Klebfugenlänge. Der Einfluss der Substratdeformation wird für die durchgeführten Versuche in Abschnitt 5.6.8.3 abgeschätzt.

5.6.8 Druckscherversuch an PU-Al-Klebungen: experimentelle Details

5.6.8.1 Probenaufbau und -markierung

Bei den Druckscherproben handelt es sich um einfach überlappte Klebungen aus PU9010 und Aluminium (AlMg3), deren Geometrie (außer der Fugendicke) und Probenhalterung von [29, 215] übernommen sind. Der resultierende Aufbau von Probe und Halterung ist in Abb. 5.32 zu sehen. Die Abmaße der Aluminiumbleche betragen 130 x 20 x 2 mm^3, und die Überlappungslänge beträgt 100 mm. Die Klebschichtdicke ist in dieser Arbeit auf 2,5 mm festgelegt und gewährleistet somit bulkdominiertes Deformationsverhalten[129]. Die genaue Länge (Messung an Ober- und Unterseite

[129] In einer Arbeit zu Klebungen von AlMg3 und einem zu PU9010 sehr ähnlichen PU (chemisch äquivalent, lediglich geringere Vernetzungsdichte, ‚PU8020') [207] liegt zum Beispiel ab einer Klebschichtdicke von etwa 1 mm Bulkverhalten vor. Es wird außerdem gezeigt, dass der für kleinere Dicken gesehene Maßstabseffekt (‚dünner ist steifer') vorwiegend durch Eigenspannungen in der Klebung erzeugt wird und bei Relaxation der Eigenspannungen (erzielt durch Delamination der Klebschicht) verschwindet.

der Fugenbreite) und Breite (Messung an den Rändern und in der Mitte der Fugenlänge) werden mittels Messschieber ermittelt, die Dicke (Messung an den beiden Rändern und in der Mitte der Fugenlänge) mit einem Lichtmikroskop (VMM 100 BT von UHL, Objektiv PlanFluor LWD 5x) mit Auswerteeinheit (Quadra-Check 200 von Metronics). Die realen Werte (s. Tab. 5.8) stimmen mit den Nominalwerten überein mit Ausnahme der Klebschichtbreite von PU9010. Letztere ist mit 17,8 ± 1,9 mm etwas kleiner als der anvisierte Wert von 20 mm. Dies liegt am partiellen Auslaufen des noch flüssigen Reaktionsansatzes (Details zur Herstellung der Klebungen s. Abschnitt 5.6.8.4).

Die zu messende Klebung wird in die Probenhalterung für Druckscherung (bestehend aus zwei Hälften aus Aluminium) gemäß Abb. 5.32 links eingebaut. Beide Substrate werden durch eine Fixierung (je zwei Stahlquader verbunden durch zwei Gewindestangen und Stahlfedern, Festziehen durch Schraube) in der Halterung eingeklemmt, sodass eine Relativbewegung zwischen Substrat und Halterung unterdrückt wird. Zudem werden die beiden Hälften der Halterung mit Stahlklemmen (auf Höhe der Klebfugenränder in Längsrichtung) zusammengedrückt (Festdrehen durch Muttern) zur Unterdrückung der Verbiegung der Substrate. Durch den Aufbau werden somit die bei Scherung in der Praxis auftretenden Biegemomente minimiert (quasi-parallele Krafteinleitung).

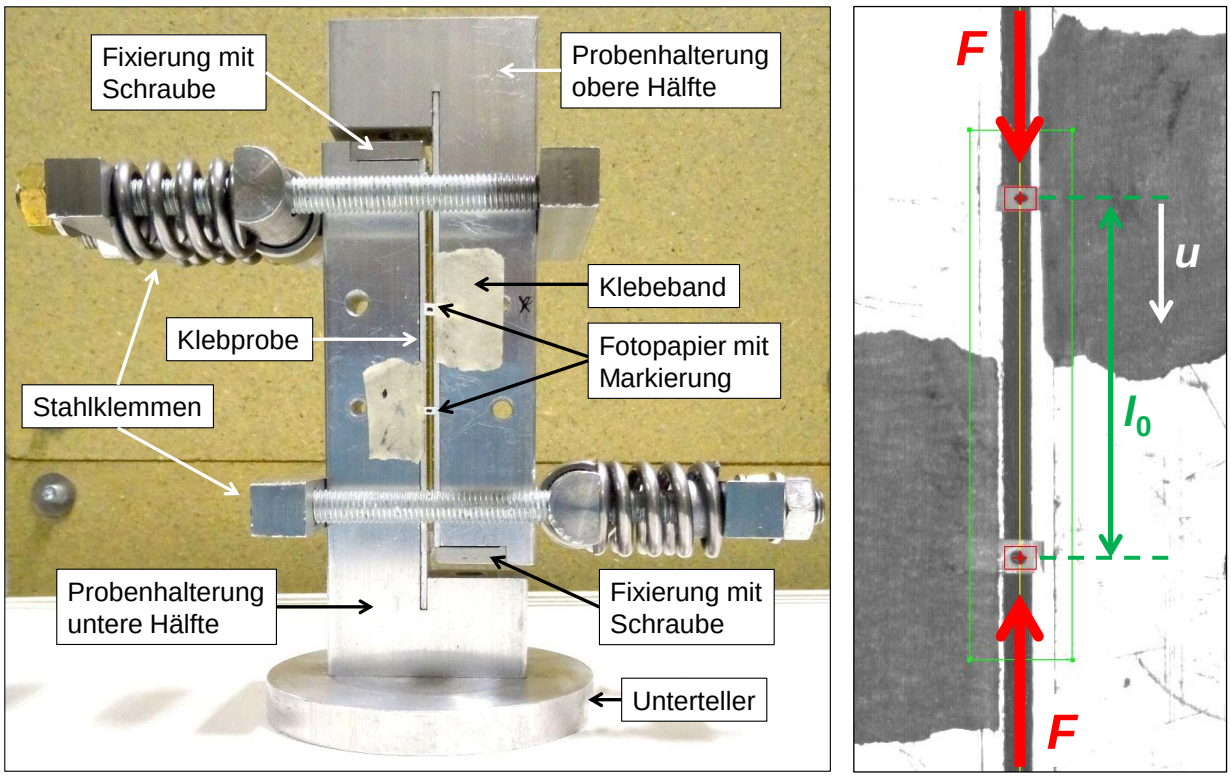


Abb. 5.32: Aufbau der Probenhalterung mit eingebauter Klebprobe (links) sowie Ansicht der Messmarken in VideoXtens mit eingezeichneten Kraft- und Verschiebungspfeilen (rechts). Die Klebfuge im linken Bild besteht aus PU9010 und ist zufällig so ähnlich gefärbt wie der Bildhintergrund.

Zur Scherungsmessung (videoextensometrisch, weitere Erläuterungen s. Abschnitt 5.6.8.2) dienen zwei Messmarken aus weißem Fotopapier (Breite ca. 4 mm, Länge ca. 1 cm) mit jeweils einem

schwarzen Punkt. Diese werden mittels Klebeband entsprechend Abb. 5.32 so an die Probenhalterung und Klebung angebracht, dass ihre gemeinsame Messachse in der Klebfuge ist und parallel zu ihr liegt (Abb. 5.32 rechts). Die Scherung ergibt sich mit Gl. 5.63 aus der Verschiebung *u* der beiden Messmarken gegeneinander. Die durch die Marken abgedeckte Messbereich (Ausgangslänge l_0) befindet sich im mittleren Drittel der Kleblänge und ist 30 ± 3 mm lang.

5.6.8.2 Messsystem, -parameter und -ablauf

Die Druckscherversuche erfolgen mit der Universalprüfmaschine *Kappa100* von ZwickRoell. Die wichtigsten Informationen zur Methodik sind in Tab. 5.8 vermerkt und werden nachfolgend erläutert.

Tab. 5.8: Technische Daten des Messsystems und Messbedingungen des Druckscherversuchs

Gerätetyp, Bezeichnung, Hersteller	Zugmaschine, Kappa100, ZwickRoell GmbH & Co. KG
Gerätesoftware Zugmaschine	TestXpert
Kraftsensor: Messbereich, Hersteller	Kraftmessdose *xForceK*, ±100 kN, ZwickRoell GmbH & Co. KG
Temperierung	Temperiereinheit und Thermokammer der Kappa100
Messtemperaturen und -atmosphäre für verschiedene Probenzustände nominelle Messtemperaturen: 26/40/60 °C	trockene Proben: Messung an Luft mit • 25,8 °C ± 0,2 K und (16 ± 1) % r. F. (nur PU9010) • 39,5 °C ± 0,8 K und (9 ± 1) % r. F. (nur PU9010) • 59 °C ± 1 K und (3,4 ± 0,5) % r. F. (PU9010 und Körapur)
	PU9010, Messungen bei 25,8 °C ± 0,2 K, Alterung bei 60 °C, • 29 % r. F.: Messung an Luft mit (36 ± 11) % r. F. • 67 % r. F.: Messung an Luft mit (64 ± 16) % r. F. • 100 % r. F.: Messung an Luft mit (89 ± 7) % r. F.
	PU9010, Messungen bei 39,5 °C ± 0,8 K bzw. 59 °C ± 1 K, Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.: Messung an Luft mit • 39,5 °C ± 0,8 K: (64 ± 10) % r. F. • 59 °C ± 1 K : (23 ± 4) % r. F.
	Körapur, Alterung bei 60 °C und 29/67/100 % r. F.: Messung an Luft mit 59 °C ± 1 K und (23 ± 4) % r. F.
Wartezeit nach Einbau bis Versuchsstart	15 min (Messung bei 26 °C) bzw. 20 min (Messung bei 40 & 60 °C)
Vorkraft	PU9010: 60 N / Körapur: 150 N
Regelungsart des Scherversuchs	scherungsgeregelt
Scherungsmessung	videoextensometrisch, Software: VideoXtens, Kameraobjektiv: Tamron 21 HC 50 mm
Scherraten ($d\gamma/dt$)	• 10^{-4} s^{-1}, rel. Abweichung: < 3 % • 10^{-3} s^{-1}, rel. Abweichung: < 3 %, außer PU9010 trocken bei 26 °C: < 13 % und Körapur nach NVtL bei 60 °C: < 26 %
Deformationsbereich	PU9010: γ = 0 – 15 % oder bis T_{12} = 1,0 MPa erreicht Körapur: γ = 0 – 5 %
Probengeometrie	einfach überlappte Klebung, Details s. Abschnitt 5.6.8.1
Klebfuge: Länge x Breite x Dicke	PU9010: (99,5 ± 2,8) x (17,8 ± 1,9) x (2,6 ± 0,3) mm Körapur: (100 ± 2) x (20 ± 1) x (2,5 ± 0,2) mm

Der zugehörige Messaufbau mit Thermokammer, Kamera (zur videoextensometrischen Scherungsmessung, s. u.) und Probenbeleuchtung ist in Abb. 5.33 gezeigt. Die zu charakterisierende Probe wird (nach Einbau in die Probenhalterung) auf die untere Druckplatte der Kappa100 gelegt und durch Herunterfahren der oberen Druckplatte belastet. Die Probe ist so orientiert, dass die Seite mit den Messmarken (s. Abb. 5.32 im vorigen Abschnitt) der Kamera zugewandt ist und senkrecht zur ihrer optischen Achse steht (nach Fokussierung dann in der Fokalebene).

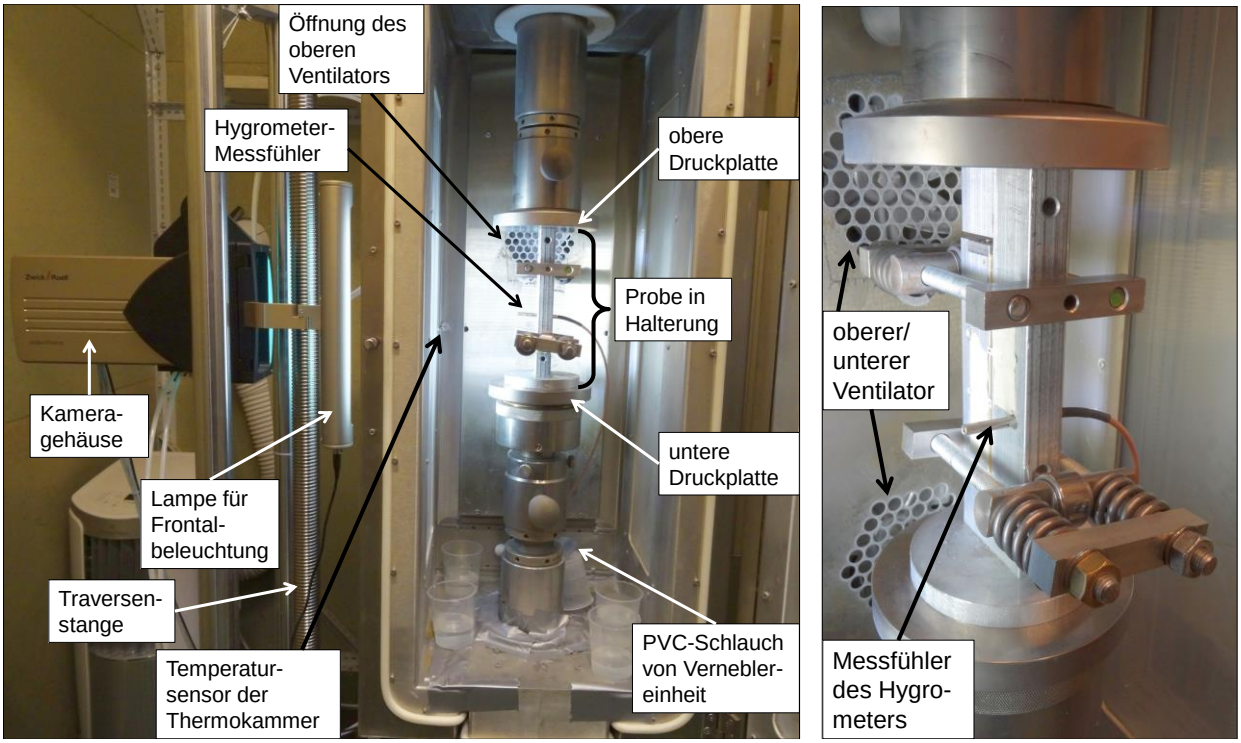


Abb. 5.33: Messanordnung der Kappa 100 für die Druckscherversuche: Übersicht mit Thermokammer, Kamera und Lampe außerhalb der Thermokammer (links) sowie Nahansicht der eingebauten Druckscherprobe mit Hygrometer-Messfühler an der Bohrung der Probenhalterung

Die *Probentemperierung* erfolgt über die Temperierung der Messkammer und somit über die Temperierkonsole der Kappa100 mithilfe des kammereigenen Temperatursensors. Zusätzlich werden Temperatur und Luftfeuchte nahe der Probe (Abstand zwischen Messstelle und Probe max. 3 cm) über ein Universalmessgerät (*Almemo 2590A*, Messfühler *FHA 646-R*, Ahlborn) erfasst, dessen Messfühler durch eine Bohrung in der Probenhalterung geschoben wird. Der Messfühler ragt etwas aus der Bohrung heraus, um die Luftfeuchte nahe der Klebfuge erfassen zu können. Die Temperatur an der Probe ist stets kleiner als jene am Temperatursensor der Kappa100. Deswegen wird die Regeltemperatur der Thermokammer etwas höher eingestellt als die Solltemperatur. Die resultierende Ist-Temperatur an der Probe weicht i. d. R. um max. 1 K vom Sollwert ab. Die *Messtemperaturen* sind zwecks Vergleichbarkeit von den Zugversuchen übernommen, wobei im Fall von Körapur aus den in Kap. 6.2.3.2 eruierten Gründen nur bei 60 °C gemessen wird. Die *Luftfeuchte* in der Messkammer wird (analog zu den Zugversuchen) auf den Wassergehalt der zu messenden Probe abgestimmt, um Wasserkonzentrationsveränderungen während der Messung zu minimieren. Für

trockene Proben wird über einen Pneumatikschlauch getrocknete Luft (Taupunkt < -56 °C) durch eine Öffnung in der hinteren Kammerwand eingeleitet (in Abb. 5.33 links verdeckt durch die untere Stange). Für die Messung bei 26 °C der bei 60 °C, 29 % r. F. gealterten Proben (PU9010) wird die Luftfeuchte mithilfe von vier Wasserbechern eingestellt und somit zur Charakterisierung geeignete, moderate Luftfeuchten (25 – 47 % r. F., Tab. 5.8, Erklärung zur Wahl dieses Messklimas s. Fußnote 123 in Abschnitt 5.6.4.1). Für die anderen Messtemperaturen und Alterungshistorien wird Wassernebel über eine aus [216] übernommene Verneblereinheit bereitgestellt. Konkret wird der Nebel durch zwei Ultraschallvernebler in einer wasserhaltigen Dose erzeugt, über einen PVC-Schlauch durch die Öffnung der hinteren Kammerwand eingeleitet (rechts unten in Abb. 5.33 links) und durch Ventilatoren der Messkammer verwirbelt. Für die Messungen bei 26 °C reicht ein einziger Vernebler aus, um die Luft nahezu mit Wasser zu sättigen. Für die Messungen bei 40/60 °C werden beide Vernebler benötigt und zusätzlich die vier Wasserbecher in die Kammer gelegt. Die somit maximal erzielte Feuchte beträgt bei 60 °C ~23 % r. F. und ist somit kleiner als die Alterungsfeuchten von 67/100 % r. F. Während der Messung kommt es also zur Rücktrocknung an den Fugenrändern, bei PU9010 (s. Kap 7.1.2) von einer Wasserkonzentration von 1,2 m% (67 % r. F.) bzw. 2,6 m% (100 % r. F.) auf ~0,4 m% (29 % r. F) und bei Körapur (s. Kap. 7.2.2) von 0,5 m% (67 % r. F.) bzw. 1,9 – 4 m% (100 % r. F.) auf ca. 0,3 m% (29 % r. F). Somit ist denkbar, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Rücktrocknung messbar modifiziert werden[130]. Zwecks *Temperierung* und manuellem Einstellen der *Vorkraft* (Nachjustieren des Druckplattenabstands über die Traverse) wird nach Einbau der Probe bis zum Versuchsstart eine *Wartezeit* von 15 min (Messung bei 26 °C) bzw. 20 min (Messung bei 40/60 °C) eingehalten. Um die Temperaturhomogenisierung der Klebung zeitlich zu optimieren, ist die Probenhalterung bei den gegenüber Raumtemperatur erhöhten Messtemperaturen (40/60 °C) auf die Messtemperatur vortemperiert. Temperatur und relative Luftfeuchte nahe der Probe sind in Abb. 5.34 für die Temperierungsphase des kritischen Falls, d. h. für die höchste Messtemperatur (60 °C), dargestellt. Beide sind ab ~15 min im Gleichgewicht, d. h. 20 min reichen aus zur Wiederherstellung des Messklimas[131].

[130] Die Messdaten zeigen diesbezüglich allerdings keine Auffälligkeiten (s. Kap. 10). Zur genauen Beurteilung müsste das Wasserkonzentrationsprofil der Klebfuge mit der jeweils passenden Desorptionskinetik simuliert und die zugehörigen lokalen viskoelastischen Eigenschaften (mithilfe der Bestimmung des Relaxationsverhaltens und der Grundelastizität als Funktion der Wasserkonzentration) berechnet werden. Es handelt sich also um ein typisches Anwendungsbeispiel für die hygrothermale Alterung von PU bzw. PU-Metall-Klebungen.

[131] Eine Rechnung zur Temperaturhomogenisierung der *Klebungen* ist nicht wie für die *Zugproben* möglich (Kap. 13.4), da das Wärmeleitproblem wegen der massiven Aluminiumhalterung voraussichtlich zweidimensional behandelt werden muss (Wärmetransport entlang Dicke *und* Breite der Klebschicht) und weil das anfängliche Temperaturprofil der Halterung und der Wärmeübergangswiderstand zwischen Aluminium und Klebschicht nicht bekannt sind. Es liegen jedoch mehrere qualitative Argumente dafür vor, dass die gewählte Temperierzeit ausreichend ist: Erstens ist die Aluminiumhalterung auf die Messtemperatur vorgeheizt und kühlt während des Probeneinbaus (ca. 2 min) voraussichtlich nur wenig ab, zweitens ist der thermische Widerstand beim Übergang zwischen Luft und Aluminium (erzwungene Konvektion dank der Ventilatoren) bzw. beim Übergang zwischen Aluminium und Klebschicht (gute Adhäsion und somit auch guter thermischer Kontakt) erwartungsgemäß gering; drittens bestätigen die geringe Messstreuung und Sinnhaftigkeit der Messdaten (Kap. 10) indirekt die ausreichende Länge der Temperierphase. Dies gilt sogar für Versuche *ohne* Vortemperierung der Probenhalterung, welche vereinzelt am trockenen Anfangszustand erfolgten.

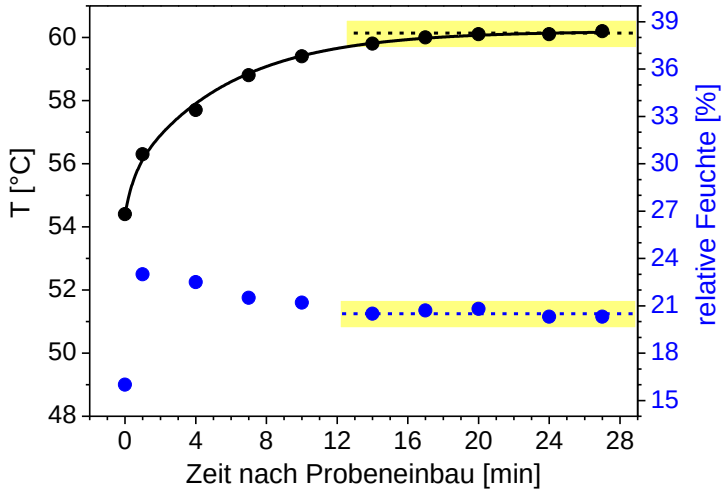


Abb. 5.34: Zeitlicher Verlauf von Temperatur und relativer Luftfeuchte nahe der Klebung nach deren Einbau, während der Temperierungsphase für eine Messtemperatur von 60 °C

Analog zum Zugversuch wird mit zwei konstanten *(Scher-)Raten* gemessen unter Regelung der videoextensometrisch (s. Diskussion zu Abb. 5.32 in Abschnitt 5.6.8.1) erfassten Scherung. Ein ausreichender Messmarkenkontrast wird durch eine Frontalbeleuchtung neben der Kamera (vor dem linken Fenster der Thermokammer, s. Abb. 5.33 links) erzielt. Die höhere Scherrate beträgt 10 s^{-3} s^{-1}. Bei deutlich höheren Raten können die Messmarken nicht mehr verlässlich verfolgt werden. Die kleinere Rate wird auf 10 s^{-4} s^{-1} gesetzt. Mit diesem Wert dauern die Versuche bei PU9010 für den gewählten Scherungsbereich (s. u.) bereits ~25 min, d. h. eine noch kleinere Rate würde neben dem hohen Zeitaufwand voraussichtlich auch vermehrt Eigenschaftsveränderungen durch Wasseraufnahme bzw. Rücktrocknung während der Messung mit sich ziehen. Die beiden Scherraten unterscheiden sich also, analog zu den Dehnraten des Zugversuchs, um eine Dekade. In Abb. 5.35 sind zeitliche Verläufe der Scherung für die kritischen Fälle bzgl. Substratverformung und Messstreuung gezeigt, nämlich für die je größte vorkommende Probensteifigkeit (PU9010: trockener Referenzzustand bei 26 °C, Körapur: nach Nachvernetzung in trockener Luft bei 60 °C). Für beide PUs wird der Sollwert der kleineren Scherrate (10^{-4} s^{-1}) stets bereits unterhalb einer Scherung von 1 % erreicht. Bei der größeren Scherrate (10^{-3} s^{-1}) dauert der Anfahrvorgang anteilig gesehen länger, d. h. bis einer Scherung von ~1,5 % bei Körapur und bei von ~2,5 % bei PU9010 (s. rote Punkte in Abb. 5.35). Dies muss bei der Interpretation bzw. Auswertung der Messkurven beachtet werden. Die erreichten Istwerte der höheren Scherrate weichen bei PU9010 im Extremfall (trockener Zustand bei 26 °C) um 5 – 20 % vom Sollwert ab; bei Körapur (trocken nachvernetzt bei 60 °C) sind es sogar 6 – 30 %. Diese große Streuung[132] der höheren Scherrate geht also für PU9010 und Körapur im *trockenen* Zustand voraussichtlich signifikant in die Streuung der Spannungs-Scherungs-Kurven ein. Auch dies ist bei der Diskussion der entsprechenden Versuchsdaten zu beachten. Bei der kleineren Scherrate ist die maximale Abweichung vom Sollwert mit < 1 %

[132] Grund hierfür ist die in den Extremfällen (trockenes PU) jeweils hohe Materialsteifigkeit, wegen der sich Aluminiumsubstrate und -halterung merklich mitverformen. Dies wird in Abschnitt 5.6.8.3 adressiert.

(PU9010) und < 3 % (Körapur) wesentlich kleiner. In diesem Fall ist somit keine große scherraten-bedingte Streuung in den Messkurven zu erwarten.

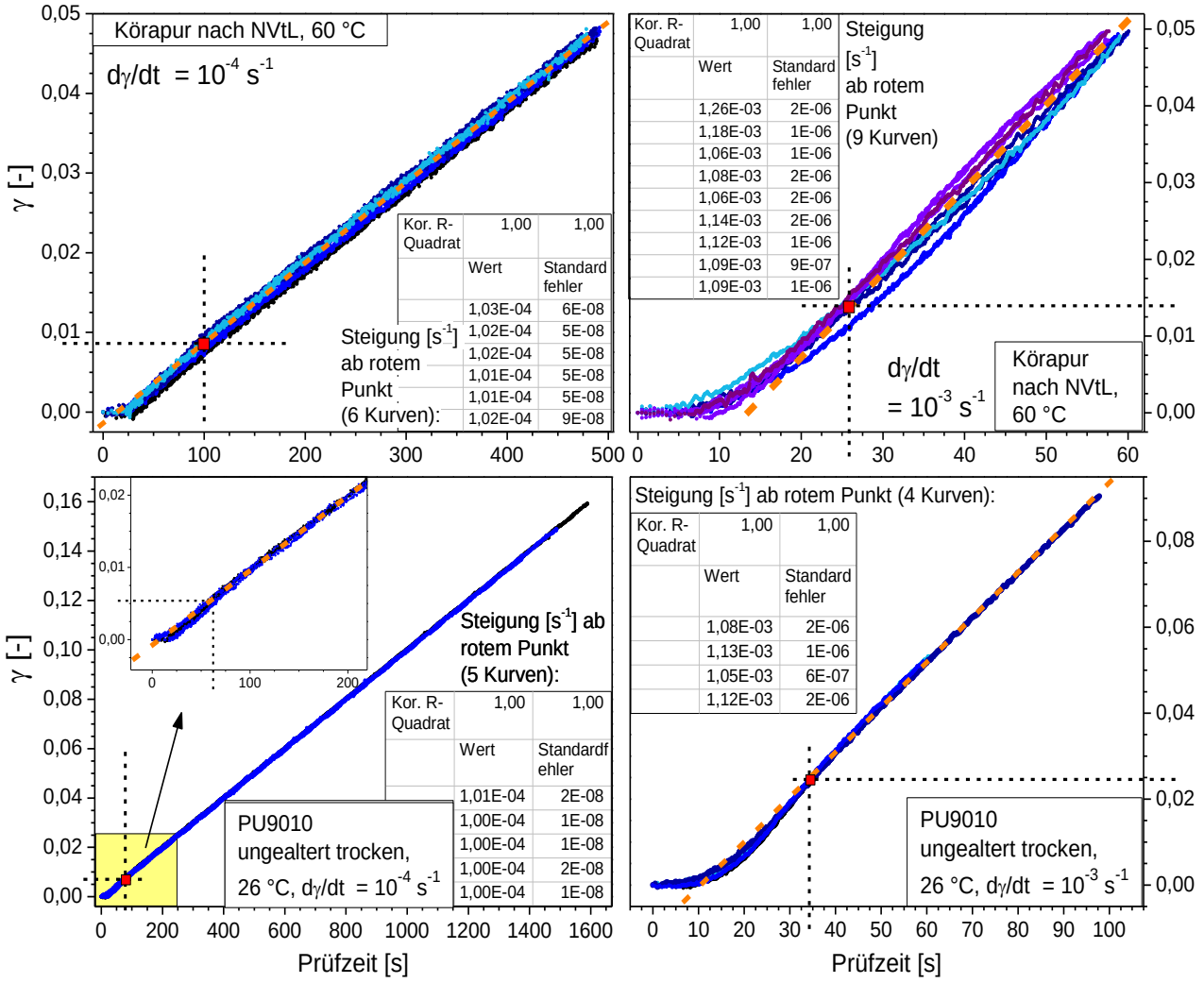


Abb. 5.35: Exemplarische Verläufe der geregelten Scherung (gemäß Videoextensometrie) als Funktion der Zeit für die zwei verwendeten Scherraten. Die roten Punkte geben an, wann eine konstante Rate erreicht ist, und die Tabellen beinhalten die zugehörigen Werte (Kurvensteigung [s^{-1}]).

Abschließend zur Diskussion der Scherraten soll begründet werden, warum nur eine lokale Scherungsmessung und -regelung (über Videoextensometrie, im mittleren Drittel der Kleblänge, s. o.) infrage kommt und nicht eine globale Messung über den Verfahrweg der Traverse der Prüfmaschine. Hierfür werden die in Abb. 5.36 gezeigten exemplarischen Verläufe der Scherung als Funktion der Zeit (Scherversuch an drei PU9010-Klebungen, Regelgröße = videoextensometrisch ermittelte Scherrate) und die zugehörigen Spannungs-Scherungs-Kurven betrachtet. Die Ergebnisse auf Basis der videoextensometrisch (lokal) ermittelten Scherung sind gegenübergestellt mit jenen auf Basis der aus dem Traversenverfahrweg (global) errechneten Scherung. Es fällt auf (Abb. 5.36 links), dass die global ermittelte Scherung insg. größer ist als die lokal ermittelte und dass später als bei der lokal ermittelten ein zeitlich linearer Verlauf (s. gestrichelte Linien) erreicht wird. Dies weist

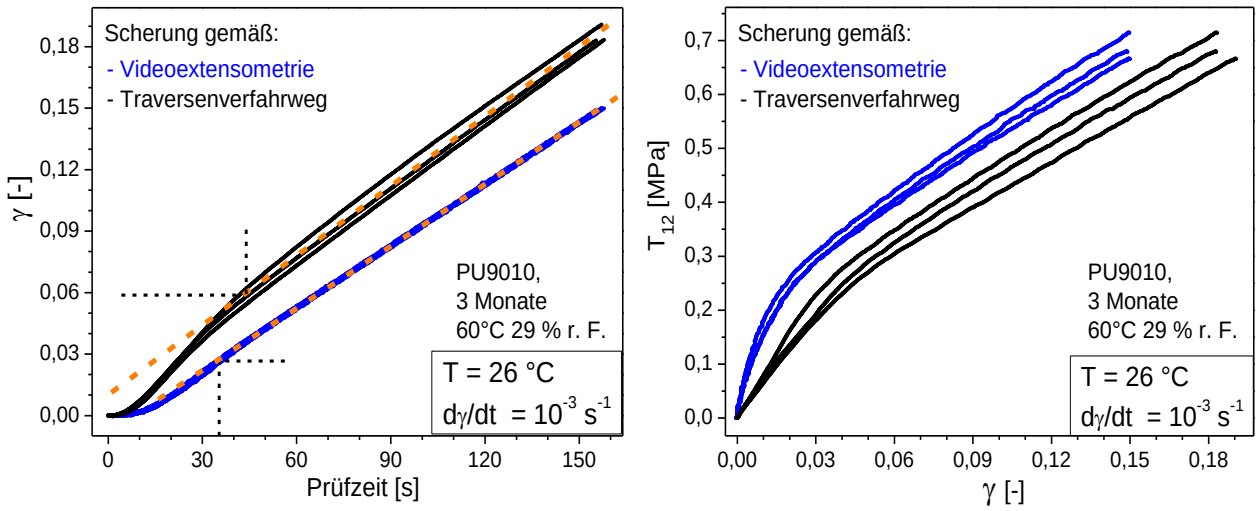


Abb. 5.36: Zeitliche Verläufe der Scherung auf Basis der lokalen Messung mittels Videoextensometrie im Vergleich zur globalen Messung auf Basis des Traversenverfahrwegs (links) und zugehörige Spannungs-Scherungs-Kurven (rechts) für drei PU9010-Klebungen bei 26 °C und $d\gamma/dt = 10^{-3}\ s^{-1}$

darauf hin, dass der Traversenverfahrweg nicht nur in die tatsächliche Scherung investiert wird, sondern auch in anderweitige Deformationen des Messaufbaus, z. B. leichte Relativbewegungen zwischen der Probenhalterung und der Probe sowie die Fügeteildeformation. Folglich ist die global ermittelte Scherung deutlich artefaktbehaftet und korrumpiert die Spannungs-Scherungs-Kurven (s. Abb. 5.36 rechts). Die lokale Scherungsmessung über Videoextensometrie ist also eindeutig vorzuziehen. (Eine Fügeteildeformation wirkt sich selbstverständlich auch auf die ermittelte Scherspannung aus. Der entsprechende Einfluss auf die Messung wird im nächsten Abschnitt diskutiert.)

Die Fertigung der Klebungen ist sehr aufwändig (s. Abschnitt 5.6.8.4). Sie werden deswegen mehrfach gemessen, d. h. pro Alterungsregime (60 °C, 29/67/100 % r. F.) wird für die verschiedenen Messtemperaturen und Scherraten *dasselbe* Probenensemble (4 – 5 Proben) verwendet. Dementsprechend muss sichergestellt sein, dass bei den Messungen keine Probenschädigung einsetzt. Die entsprechenden *Deformationsbereiche* wurden im Fall von PU9010 (γ = 0 – 15 % bzw. so, dass max. T_{12} = 1,0 MPa erreicht) aus [29] übernommen und im Fall von Körapur (γ = 0 – 5 %) durch Vorversuche ermittelt (s. Kap. 10.2.1). Nach einem Versuch wird die betroffene Probe erneut ihren Alterungsbedingungen ausgesetzt (feuchte Luft bei 60 °C) und frühestens nach 3 h erneut gemessen (bei einer anderen Messtemperatur und/oder Scherrate), um eine Spannungs- bzw. Strukturrelaxation zwischen zwei Versuchen zu ermöglichen. Für den trockenen Ausgangszustand[133] wurden fast alle der später gealterten Proben (PU9010: 15 Stück, Körapur: 12 Stück) charakterisiert, sodass in diesem Fall keine Mehrfachversuche an denselben Proben zur Abdeckung aller Messtemperaturen und -raten nötig waren. Nach Charakterisierung des Anfangszustands konnten die besagten Proben also unmittelbar den Alterungsbedingungen bei 60 °C ausgesetzt werden.

[133] Ausgangspunkt der Alterung der *Körapur*-Klebungen ist der *trocken* nachvernetzte Zustand. Grund hierfür ist, dass zur verlässlichen Erzeugung des trockenen Referenzzustands (*feuchte* Nachvernetzung) die Klebungen bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigt und danach rückgetrocknet werden müssten. Dies würde mehrere Monate dauern und somit einer Langzeitalterung gleichkommen (s. Wasseraufnahmesimulation in Kap. 10).

5.6.8.3 Abschätzung der Spannungsverlaufs entlang der Klebfuge

Dieser Abschnitt dient zur Abschätzung des Einflusses der Substratdeformation auf die gemessene Scherspannung. Hierfür die in [217] hergeleitete Näherung für den Verlauf der Scherspannung T_{12} in der Klebfuge entlang der Kleblänge einer einseitig überlappten Klebung verwendet. Die Näherung geht von einer reinen Schubbelastung (in der Klebfuge) bzw. Zugbelastung (in den Fügeteilen) aus, d. h. Biegespannungen werden vernachlässigt. Dies ist bei den durchgeführten Versuchen als Näherung zulässig, da die massive Aluminiumhalterung und die Stahlfedern die Biegung unterdrücken oder zumindest stark reduzieren. Zudem werden eventuelle Zug- und Druckspannungen in der Klebfuge vernachlässigt, was angesichts des durch die Stahlfedern ausgeübten Drucks und der gemäß Gl. 5.62 a) auftretenden Normalspannung T_{11} nicht der Realität entspricht. Da gemäß Gl. 5.62 a) T_{12} nicht druckabhängig ist und T_{11} für die hier realisierten Scherungen maximal nur 15 % von T_{12} beträgt ($T_{11} = \mu \cdot \gamma^2 = \gamma \cdot T_{12}$ mit $\gamma_{max} = 0{,}15$ für PU9010), sollte die Vernachlässigung von Zug- und Druckspannungen einen nur kleinen Fehler bedingen. Das angenommene Materialverhalten ist linear elastisch, wobei die Fügeteile den E-Modul E (hier: für Al) haben und die Klebschicht den Schermodul μ (hier: für PU9010 bzw. Körapur, Gleichgewichtsmodul bzw. effektiver Modul für eine konstante Scherrate) hat. Der resultierende Ausdruck für die Schubspannung (bezogen auf die hier interessierenden PU-Al-Klebungen) ist durch Gl. 5.65 gegeben, und die zugehörigen Spannungsverläufe $T_{12}(x)$ sind für PU9010 bzw. Körapur im jeweils schlechtesten bzw. besten Fall (untere bzw. obere Abschätzung von μ_{equ} bzw. μ_{eff} gemäß den Ergebnissen in Kap. 6) in Abb. 5.37 veranschaulicht.

$$T_{12}(x) = T_{12,mean} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{PU} \cdot l^2}{2 \cdot E_{Al} \cdot d_{PU} \cdot s}} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{2 \cdot \mu_{PU}}{E_{Al} \cdot d_{PU} \cdot s}} \cdot x\right) + \cosh\left(\sqrt{\frac{2 \cdot \mu_{PU}}{E_{Al} \cdot d_{PU} \cdot s}} \cdot (l - x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{2 \cdot \mu_{PU}}{E_{Al} \cdot d_{PU} \cdot s}} \cdot l\right)} \tag{5.65}$$

mit	$T_{12,mean}$	mittlere Scherspannung
	x	Ortskoordinate entlang der Kleblänge l, $x = 0 - l$
	μ_{PU}	Schermodul von PU (Adhäsiv), hier: maximal auftretender effektiver Wert
	l	Überlappungslänge
	E_{Al}	E-Modul von Aluminium (Adhärens)
	d_{PU}	Dicke der Klebfuge aus PU (konstant, wie in den Versuchen dieser Arbeit gegeben)
	s	Dicke der Al-Substrate (konstant, wie in den Versuchen dieser Arbeit gegeben)

Im Fall von *PU9010* beträgt die Spannungsüberhöhung infolge der Substratdeformation (Verhältnis von maximalem T_{12} und mittlerem T_{12} an den zwei Enden der Klebfugenlänge, s. Werte für x = 0 und 100 mm) maximal ca. 2 % (≙ trockener Referenzzustand, Verformung im Nichtgleichgewicht bei 26 °C, effektive Steifigkeit 4 MPa). Der Einfluss der Substratdeformation auf die Messung bei PU9010 ist gemäß der Näherung also als geringfügig einzustufen.

Für *Körapur* fällt die abgeschätzte maximale Spannungsüberhöhung mit etwa 9 % (≙ voll vernetzter, bei 60 °C, 29 % r. F. gesättigter Zustand[134], effektiver Schermodul von 20 MPa) deutlich höher aus und hat voraussichtlich einen messbaren Einfluss auf die Spannungs-Scherungs-Kurven. Dies ist bei der Diskussion der Messergebnisse zu berücksichtigen.

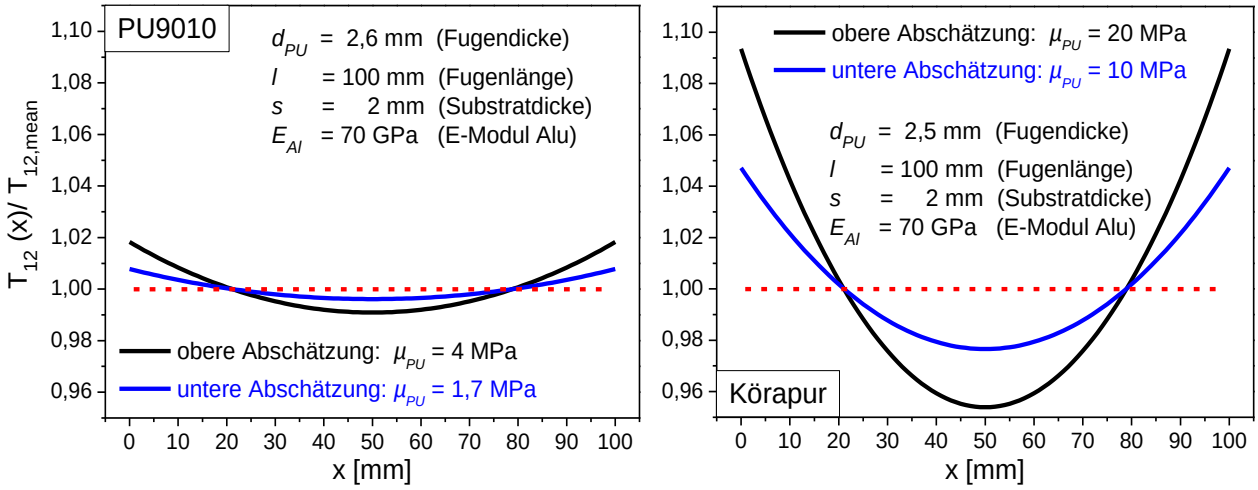


Abb. 5.37: Lokale Scherspannung entlang der Klebfuge (Länge 100 mm) relativ zur mittleren Scherspannung gemäß Herleitung in [217] für PU9010- bzw. Körapur-AlMg3-Klebungen mit einer oberen (4 MPa bzw. 20 MPa) sowie einer unteren (1,7 MPa bzw. 10 MPa) Abschätzung für die Schersteifigkeit

5.6.8.4 Herstellung der Klebproben

Die Aluminiumbleche (AlMg3) werden vor dem Kleben einer Oberflächenbehandlung (Beizen) unterzogen, um eine gute und reproduzierbare Adhäsion zu ermöglichen. Das genaue Vorgehen ist im Anhang (Kap. 13.7) protokolliert. Bis zum Kleben (1 – 2 Tage) werden die Bleche in getrockneter Luft bei Raumtemperatur gelagert[135].

Die Aluminiumsubstrate werden zur akkuraten Einstellung der Klebgeometrie in passende Klebhalterungen (ebenfalls übernommen aus [29, 215]) eingesetzt (Abb. 5.38 oben). Zur Fixierung der Substrate in der jeweiligen Halterungshälfte werden die nicht verklebten Ränder mit Klebeband umwickelt. Zur Einstellung von Fugendicke und -länge dienen Abstandshalter aus PTFE mit 2 mm Dicke, etwa 1 cm Breite und etwa 2,5 cm Länge. Die PTFE-Streifen werden auf einer der Halterungshälften derart platziert, dass sie die spätere Klebschichtlänge eingrenzen (Abb. 5.38 Mitte).

Bei *Körapur* ist die Reaktivmischung strukturviskos, d. h. sie kann ohne Auslaufen auf der Substratseite mit den PTFE-Streifen (vgl. Abb. 5.38 Mitte) verteilt werden. Hierfür wird die Mischung mit einer Plastikspritze aufgezogen und anschließend mäanderförmig auf der Klebfläche aufgetragen

[134] Dies ist der steifste Materialzustand bei den Körapur-Klebungen, da der noch steifere trockene Referenzzustand bei den Klebungen nicht auftaucht (s. Fußnote 133).

[135] Das Kleben muss zeitnah erfolgen, da sonst der durch die Oberflächenbehandlung generierte Zustand (‚aktivierte' Oberfläche) verloren geht. Die Lagerung in wasserarmer Atmosphäre bis zum Kleben gewährleistet zudem, dass ein definierter Adsorptionszustand (hier in Bezug auf Wasser) erhalten bleibt.

(Auftragshöhe etwas größer als 2 mm). Anschließend muss lediglich die zweite Probenhalterungshälfte aufgesetzt und angedrückt werden, bis sie auf den PTFE-Streifen aufliegt. Überschüssiger Klebstoff wird dabei an den Seiten (entlang der Klebfugenlänge) verdrängt. Der Überschuss wird nach Festwerden des Reaktionsansatzes (mind. 1 d RTV) und Entnahme der Klebung aus der Halterung mit einer Schere abgeschnitten. Die verbleibenden Unebenheiten werden mittels Schere abgeschabt, bis planare Flächen vorliegen, die mit den Seitenflächen der Substrate abschließen.

Bei *PU9010* ist das Reaktivgemisch zu niederviskos, um es ohne Auslaufen auf der offenen Klebfläche zu verteilen. Deswegen müssen die Klebhalterungen bereits vor dem Kleben, entsprechend Abb. 5.38 unten, zusammengesetzt werden. Danach werden sie zwecks Fixierung an den Rändern (Abb. 5.38 unten: links und rechts außen) mit Klebeband verbunden. Die Klebfuge wird über die nach oben zeigende Klebspaltöffnung mittels Plastikspritze befüllt. Die nach unten zeigende Klebspaltöffnung und die Ränder werden zuvor mit Klebstreifen abgedichtet, um ein Auslaufen nach unten und über die Seiten zu verhindern. Ein kleiner Teil des flüssigen Reaktivgemischs verlässt jedoch trotzdem die Klebfuge. Zur Minimierung des Füllstandverlusts wird die Fuge befüllt, bis Klebstoff nach oben austritt und sich ein Reservoir bildet, aus dem Klebstoff in die Fuge nachfließen kann. Das Auslaufen des noch flüssigen Klebstoffs führt zudem zu einem Zusammenkleben der Substrate und der Halterungen. Um das Entformen der Klebung (nach der NV) zu erleichtern, werden zwischen den Substraten und den Halterungen jeweils eine dünne (25 µm) PTFE-Folie gelegt.

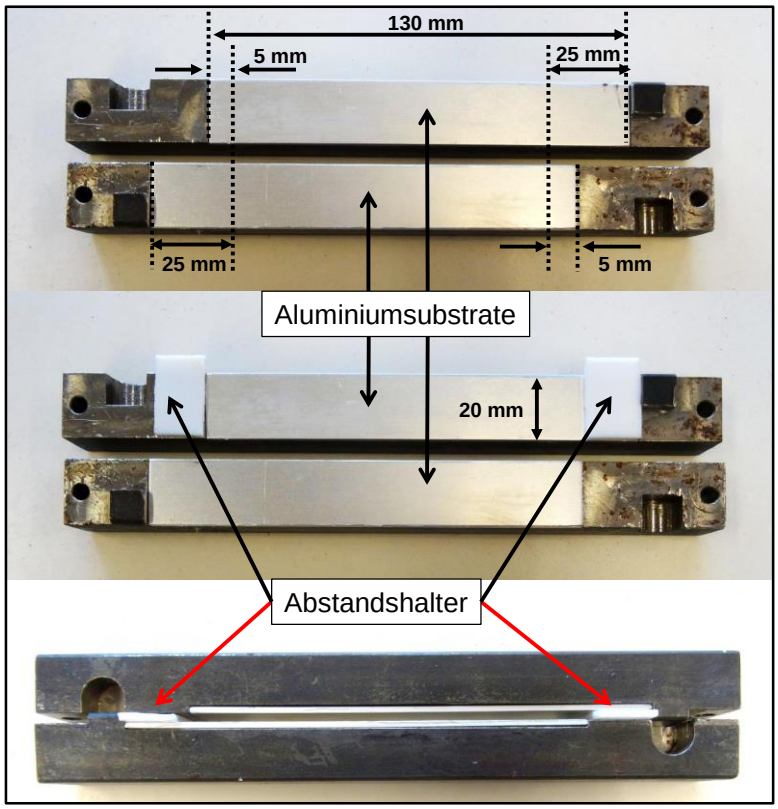


Abb. 5.38: Anordnung der Aluminiumsubstrate und der PTFE-Abstandshalter auf den Klebhalterungshälften zur Fertigung der Druckscherproben (einfach überlappte Klebung)

5.7 PeakForce QNM

Die PeakForce QNM (kurz PF-QNM[136]) ist eine recht neue[137] Messtechnik der Rasterkraftmikroskopie (SFM). Bei der PF-QNM wird der Cantilever zu einer *nichtresonanten* Oszillation in vertikaler Richtung angeregt und derart über die Probenoberfläche gerastert, dass es pro Periode zu einem kurzen Kontakt zwischen Messspitze und Probe kommt. Die Besonderheit gegenüber anderen SFM-Techniken ist, dass die aus der Spitzen-Proben-Wechselwirkung resultierenden Kraft-Abstands-Kurven *in Echtzeit* hinsichtlich ihrer Wechselwirkungsbeiträge (z. B. Materialsteifigkeit, adhäsive Wechselwirkungen) analysiert werden. Somit sind neben der Probentopographie auch Materialeigenschaften *separat* und mit *hoher Ortsauflösung* (pro Rasterpunkt) erfassbar.

Insgesamt vereint die PF-QNM entscheidende Vorteile resonanter SFM-Techniken (z. B. konventioneller Tapping Mode) mit Vorteilen der sog. ForceVolume-Technik und der konventionellen Nanoindentation: Ähnlich wie beim Tapping Mode (im Gegensatz zu Force Volume[138] und konventioneller Nanoindentation) sind Messgeschwindigkeit (ca. 4 min pro Scan [220], Messfrequenz 0,25 kHz bis 2 kHz[139]) und laterale Auflösung (bis zu < 5 nm [220]) hoch. Analog zur ForceVolume-Methode sowie der konventionellen Nanoindentation (im Gegensatz zu resonanten SFM-Techniken[140]) sind die Kraft-Abstands-Kurven über einfache Berechnungen erhältlich und somit grundsätzlich verlässlich analysierbar. Ein weiterer Vorteil der PF-QNM besteht in der Kontrolle der maximalen Normalkraft (= PeakForce, typischerweise 10^1 – 10^2 nN): Zusammen mit der Minimierung von Lateralkräften (dank dem intermittierenden Kontakt zwischen Messspitze und Probe) kann hierdurch die Schädigung von Messspitze und/oder Probe vermieden werden [153, 220].

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst das Messprinzip der PF-QNM und die Ermittlung der Messsignale (Topographiesignal plus Signale aus der Analyse der Kraft-Abstands-Kurven) näher erläutert (Abschnitte 5.7.1 und 5.7.2). Anschließend wird speziell auf das Modulsignal eingegangen, da die PF-QNM gemäß ihrem Namen eine *quantitative Nanomechanik* ermöglicht. Konkret soll erörtert werden, wann bzw. inwiefern die nanomechanische Analyse wirklich quantitativ ist. Neben den Gültigkeitsvoraussetzungen der bei Bruker verfügbaren Kontaktmodelle (Abschnitt 5.7.3) werden die wichtigsten methodischen Anforderungen herausgearbeitet (Abschnitte 5.7.4 und 5.7.5) und abschließend eine kritische Beurteilung zur Modulermittlung mittels PF-QNM gegeben (Abschnitt 5.7.6).

[136] PeakForce quantitative nanomechanics, wörtlich ‘Spitzenkraft quantitative Nanomechanik‘

[137] erstes Handbuch zur PF-QNM im Jahr 2009 [153], Patent der PF-QNM im Jahr 2014 [218, 219]

[138] Bei Force Volume ist die vertikale Cantileverbewegung zeitlich linear (‚Rampen‘). Eine verlässliche Regelung des Indentierungsversuchs ist somit nur bei relativ niedrigen Frequenzen (< kHz) realisierbar. Die Erstellung ortsaufgelöster Signalkarten ist dementsprechend nur mit großem Zeitaufwand (ca. 18 h pro Bild [220]) bzw. sehr geringer lateraler Auflösung möglich.

[139] Hinsichtlich der Messfrequenz stellt die PF-QNM also eine Fortsetzung der Force Volume-Technik zu höheren Frequenzen dar (Force Volume: max. 10 Hz [221], FastForceVolume: 10 – 300 Hz [222]).

[140] Bei resonanten Techniken sind die Kraft-Abstands-Kurven nicht ohne Weiteres rekonstruierbar.

5.7.1 Messprinzip

Bei der PeakForce QNM wird der Cantilever an seiner Einspannung zu einer harmonischen Schwingung in vertikaler Richtung angeregt ($z(t)$ in Abb. 5.39 oben, Erläuterungen zur Phase φ s. Kap. 5.7.4.1) und zeilenweise über die Probenoberfläche gerastert. Die Oszillationsfrequenz f ist deutlich kleiner (0,25 – 2 kHz) als die Resonanzfrequenz des Cantilevers (Größenordnung 10^1 kHz bis 10^2 kHz), d. h. die Schwingung ist nichtresonant und der Cantilever reagiert instantan auf die auftretenden Wechselwirkungen mit der Probe. Die Kraft-Abstands-Kurven können somit unmittelbar aus der Cantileverauslenkung (Kraftsignal) und dem vertikalen Verfahrweg des Cantilevers berechnet werden. Regelgröße ist die pro Oszillation auftretende Normalkraft (= PeakForce), welche wiederum (für eine feste Oszillationsamplitude A) über die mittlere Schwingungsposition z_{mean} eingestellt wird.

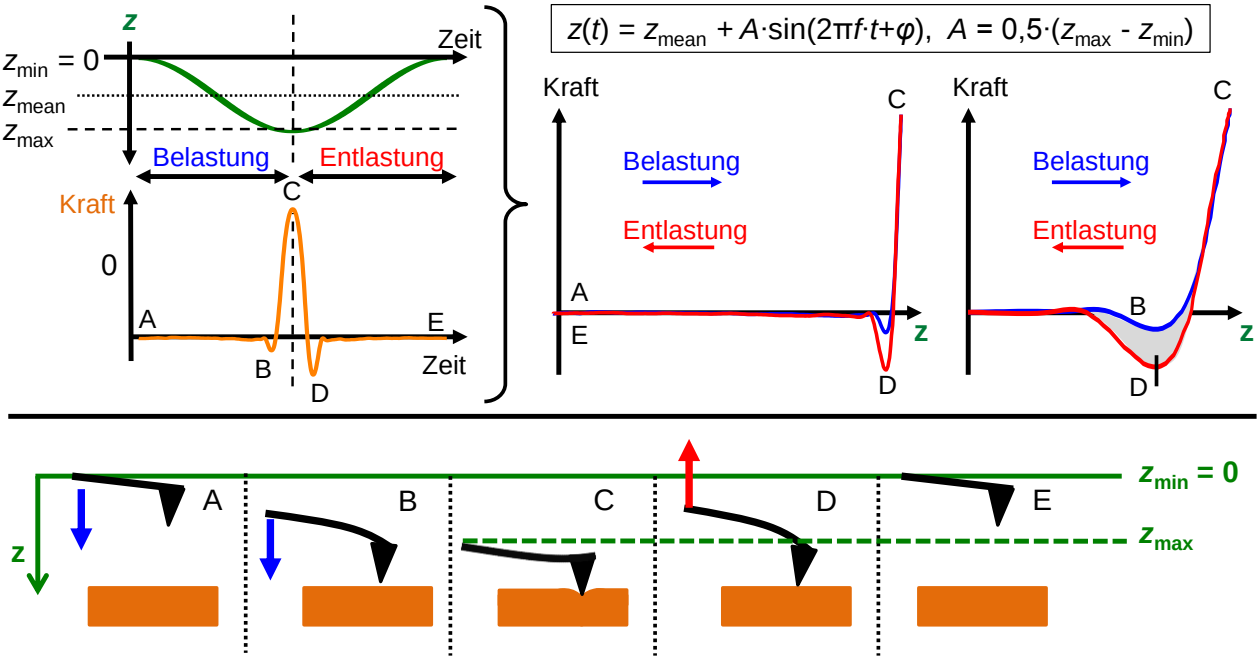


Abb. 5.39: Oben: Verläufe während einer Oszillationsperiode: z-Position und Kraft auf die Messspitze als Funktion der Zeit (Daten einer Messung an Körapur, links), zugehöriger Verlauf der Kraft als Funktion von z (Mitte) und Zoom im Wechselwirkungsbereich (rechts, Hysteresefläche in grau) Unten: Schema einer Cantileveroszillation an der Probenoberfläche

Die markanten Zustände des Cantilevers während einer Oszillationsperiode und der prinzipielle Verlauf der Kraftkurven sind in Abb. 5.39 dargestellt[141]. Zu Beginn einer Oszillation (Absenken des Cantilevers ausgehend von $z = z_{min} = 0$, Zunehmen von z, Belastungspfad) sind Messspitze und

[141] Wie in der Abbildung angedeutet, ist der Cantilever mit einem kleinen Winkel α zur Horizontalen (z. B. 12° [223]) orientiert. Dies ist zum einen einbaubedingt, zum anderen hat die Neigung des Cantilevers auch den positiven Effekt, dass der Abstand zwischen Probe und Cantileverhalter vergrößert wird. Durch die Neigung wird die Normalkraft auf den Cantilever tendenziell unterschätzt, da nur der $\cos(\alpha)$ der Vertikalkomponente zur gemessenen Cantileverauslenkung beiträgt. Der damit verbundene Fehler bewegt sich im Bereich von nur wenigen Prozent [224]. Für $\alpha = 12°$ zum Beispiel ist $\cos(\alpha) \approx 0{,}978$, d. h. die Normalkraft wird um 2,2 % unterschätzt.

Probenoberfläche so weit voneinander entfernt, dass keine messbare Wechselwirkung zwischen beiden auftritt (Kraft = 0, Punkt A bis kurz vor Punkt B). Ab einem ausreichend kleinem Abstand zwischen Messspitze und Probe wird zunächst der *attraktive* Teil des Wechselwirkungspotentials durchlaufen und der Cantilever folglich zur Probe hin ausgelenkt (Kraft < 0, ab Punkt B). Der erstmalige Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche kommt oft *schlagartig* zustande, was als ‚Snap-In' (engl., wörtlich ‚Einrasten') bezeichnet wird[142]. Durch weiteres Absenken des Cantilevers wird der *repulsive* Teil des Wechselwirkungspotentials erreicht, in dem der Cantilever von der Probe abgestoßen, d. h. nach oben ausgelenkt wird (Kraft > 0). Hat die abstoßende Kraft den vorgegebenen Maximalwert erreicht (PeakForce, Punkt C), wird der Cantilever wieder hochgezogen (Abnahme von *z,* Entlastungspfad)[143]. Nach Verlassen des repulsiven Wechselwirkungsbereichs wird die Kraft zwischen Spitze und Probe zunehmend attraktiv (Kraft < 0), bis schließlich das Kraftminimum, d. h. die maximale Zugkraft, erreicht ist (Punkt D). Nach Überwinden dieser Kraft reißt die Spitze von der Oberfläche ab[144]. Bei weiterem Hochziehen des Cantilevers wird wieder ein (im Rahmen der Messgenauigkeit) wechselwirkungsfreier Zustand erreicht (Kraft = 0). Die Oszillation ist beendet, wenn der Cantilever seine Ausgangsposition erreicht hat (*z*-Position auf dem 0-Niveau, Punkt E).

5.7.2 Messsignale: Überblick

Im Folgenden werden die Messsignale der PF-QNM erläutert. Zur graphischen Darstellung (2D- oder 3D-Signalkarten) und Auswertung (Export von Häufigkeitsdichten[145] und Linienprofilen) der Messsignale dient in dieser Arbeit das Programm *Gwyddion 2.51*.

5.7.2.1 Höhensignal (Topographie)

Das *Höhensignal* dient der Bildgebung der Probenoberfläche, enthält also die Informationen über die Probentopographie. Es entspricht dem Regelsignal des *z*-Piezos, welches zur Einstellung der PeakForce während des Rasterns benötigt wird (Anpassen der mittleren *z*-Position, s. o.). Die Probentopographie wird häufig durch die Neigung der Probenoberfläche maskiert (Bsp. s. Abb. 5.40

[142] Der Snap-In ist ein Instabilitätspunkt, d. h. die Messspitze ‚springt' auf die nächste verfügbare Gleichgewichtsposition, und ein Teil des Wechselwirkungspotentials kann folglich nicht abgetastet werden. Gemäß der statischen Betrachtung in [157] tritt diese mechanische Instabilität dann auf, wenn der Gradient der Wechselwirkungskraft die sog. effektive Steifigkeit übersteigt, welche von der Federkonstante des Cantilevers und der Probensteifigkeit abhängt. Bei ausreichend steifen Cantilevern verschwindet die Instabilität [156, 157].

[143] Bei ausgeprägter Viskoelastizität der Probe (signifikante Spannungsrelaxation bei Belastung) kann die Maximalkraft auch schon vor Erreichen der tiefsten Cantileverposition erreicht werden.

[144] Das Abreißen kann – analog zum Snap-In (s. Fußnote 142) – schlagartig erfolgen, insofern das Cantilever-Probe-System einen instabilen Bereich aufweist. Tendenziell erfolgt die Instabilität beim *Entfernen* der Messspitze (Abreißen) bei einem kleineren Probe-Messspitze-Abstand (jedoch bei einem *größeren z*-Wert) als jene beim *Annähern* (Snap-In), wobei Snap-In und Abreißpunkt mit zunehmender Cantileversteifigkeit zusammenrücken und beide Instabilitätspunkte schließlich verschwinden (s. statische Betrachtung in [157]).

[145] Die Häufigkeitsdichte (Wahrscheinlichkeitsdichte) einer Werteverteilung ist so normiert, dass ihr Integral über den gesamten Wertebereich 1 beträgt. Die Integration über ein bestimmtes Werteintervall liefert die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Wert der Verteilung in das betrachtete Intervall fällt.

links). Um die Topographie zu erhalten, muss also eine Neigungskorrektur durchgeführt werden. Hierfür wird in dieser Arbeit wird die Funktion ‚align rows' in Gwyddion verwendet. Mit der Methode ‚polynomial' wird die Einhüllende des Höhensignals mit einem Polynom angepasst und letzteres von den Daten abgezogen. Für die Neigungskorrektur wird in dieser Arbeit ein Polynom zweiten Grades gewählt. Ein Ergebnis einer solchen Korrektur ist in Abb. 5.40 (rechts) gegeben.

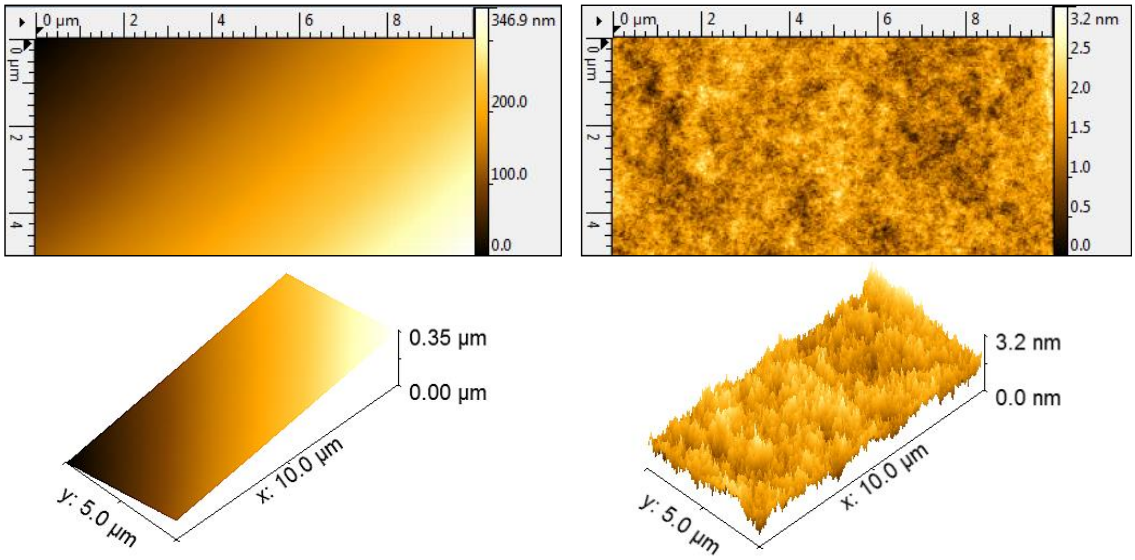


Abb. 5.40: Neigungskorrektur des Höhensignals in Gwyddion durch ein Polynom zweiten Grades mithilfe der Funktion ‚align rows': Beispiel anhand Höhensignal von PU9010 (2D- und 3D-Darstellung) vor (links) und nach (rechts) der Korrektur

Die Probentopographie kann, insb. bei Strukturen in der Größenordnung der Messspitze, Artefakte in den anderen Messsignalen verursachen. Die Interpretation der anderen Signale muss also stets unter Berücksichtigung des Höhensignals erfolgen.

5.7.2.2 Deformationssignal, Terminus ‚*Separation*'

Das Messsignal ‚*Deformation*' [nm] ist eine Näherung der maximalen Eindringtiefe δ_{max} der Messspitze in die Probe. δ_{max} ist gleich dem Wert der sog. *Separation* am Punkt des Erstkontakts mit der Probenoberfläche (Punkt B' in Abb. 5.41, beim Beispiel in Abb. 5.41 unten links ab dem Kraftminimum, allg. spätestens ab $F > 0$). Die Separation entspricht dem *Messspitzen*verfahrweg Δ, d. h. der Summe aus *Cantilever*verfahrweg z und Cantileverauslenkung D (D hier positiv definiert wenn Auslenkung nach unten). Im Kontaktbereich gibt die Separation somit jenen Anteil von z wieder, der in die Indentierung der Probe (und nicht in die Cantileverauslenkung nach oben) investiert wird[146]. Wie in Abb. 5.41 oben gezeigt, verwendet Bruker als Referenzpunkt der Separation die *tiefste* Position des Cantilevers bzw. der Messspitze (bei Δ_{max} in Abb. 5.41 oben Mitte).

[146] Bei der Bestimmung der Eindringtiefe auf Basis von z anstelle der Separation, d. h. bei fälschlicher Zuweisung der Cantileverauslenkung zur Indentierung der Oberfläche, kann es zu erheblichen Fehlern kommen. Dies gilt auch für die Modulermittlung und wird in Abschnitt 5.7.2.3 wieder aufgegriffen.

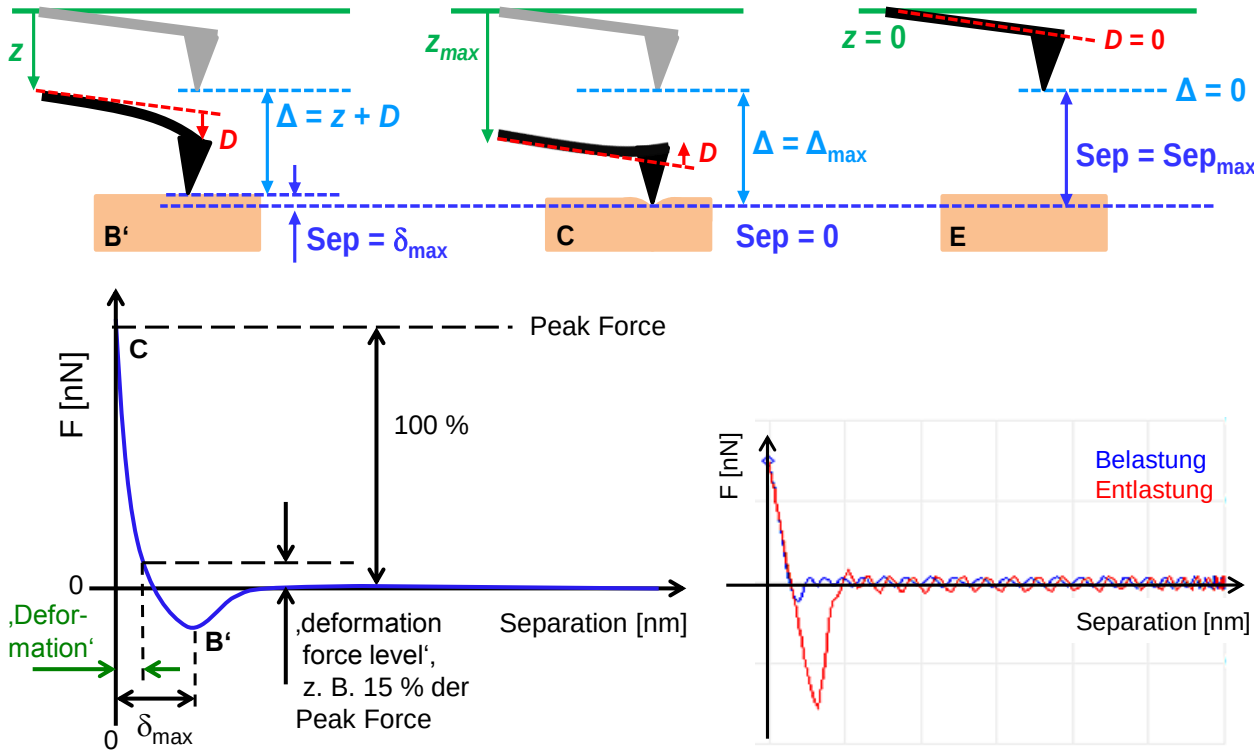


Abb. 5.41: Oben: Schema verschiedener Stadien der Cantileveroszillation zur Kennzeichnung des Cantileververfahrwegs *z*, der Cantileverauslenkung *D*, des Messspitzenverfahrwegs Δ und der aus diesen Größen abgeleiteten Separation (‚Sep‘)
Unten: Kraft-Separations-Kurve bei Annähern der Messspitze mit Kennzeichnungen zur Ermittlung des Deformationssignals (links) und Beispiel für Kraft-Separations-Kurven mit Oszillationen in der Basislinie (rechts)

Die Ermittlung von δ_{max} ist bei der Echtzeitanalyse nicht möglich, weil der Punkt des Erstkontakts nicht verlässlich über einen Algorithmus festgestellt werden kann. Dies gilt insb. bei verrauschten und/oder oszillationsbehafteten Basislinien (s. Bsp. in Abb. 5.41 rechts). Alternativ zum wahren Kontaktpunkt wird deswegen in der Messsoftware ein Punkt der Belastungskurve betrachtet, der zu einer kleinen repulsiven Kraft (d. h. nach Ausbilden des Kontakts zwischen Spitze und Probe) gehört. Diese Kraftschwelle wird als ‚deformation force level‘ bezeichnet und als prozentualer Anteil der PeakForce (z. B. 15 %) angegeben (Abb. 5.41 links). Das Deformationssignal ergibt sich also als Separationswert beim vorgegebenen ‚deformation force level‘ und ist somit stets kleiner als δ_{max}. Bei steifen Proben ist die Abweichung geringfügig. Bei weichen Proben kann es hingegen zu einer starken Unterschätzung von δ_{max} kommen, wie schematisch in Abb. 5.41 dargestellt ist: Der Deformationswert ist dort weniger als halb so groß wie δ_{max}.

Zum Deformationssignal sei zuletzt angemerkt, dass die von Bruker gegebene Bezeichnung irreführend ist. Gemäß der Terminologie der Mechanik handelt es sich nämlich *nicht* um eine Deformation, sondern um eine *Verschiebung*. Deformationen sind als *Verschiebungsgradienten* definiert und beziehen sich im vorliegenden Fall auf das Dehnungsfeld der indentierten Probe.

5.7.2.3 Modulsignal

Beim *Modulsignal* handelt es sich um den Wert des lokalen E-Moduls der Probe, E_s, gemäß dem sog. DMT-Modell für die Indentierung einer Halbkugel (hier: SFM-Spitze) in eine Halbebene (hier: Probe, Erläuterungen zum Modell s. Kap. 5.7.3). Er wird aus einem Fit des Entlastungspfads (Kraft-Separations-Kurve beim Wegziehen der Spitze) gewonnen. Die zugehörige Fitgleichung lautet:

$$F = \frac{4}{3}E^* \sqrt{R \cdot \delta^3} - F_{pull-off} = \frac{4}{3}E^* \sqrt{R \cdot \left(Sep_0 - Sep\right)^3} - F_{pull-off} \tag{5.66}$$

mit

F	Normalkraft auf den Indenter (hier: SFM-Spitze mit sphärischer Endgeometrie)
E^*	reduzierter Modul
R	Kugelradius (hier: Krümmungsradius der SFM-Spitze)
δ	Eindringtiefe der Spitze in die Probenoberfläche
$F_{pull\text{-}off}$	Abreißkraft (gemäß Bruker ‚Adhäsionskraft', s. Abschnitt 5.7.2.4)
Sep; Sep_0	Separation; Separation am Abreißpunkt (Punkt D in Abb. 5.39 unten)

Der reduzierte Modul (engl. ‚Young's equivalent modulus') setzt sich gemäß nachfolgender Gleichung (Gl. 5.67 a)) aus Beiträgen der jeweiligen E-Moduli und Poisson-Zahlen der Probe bzw. der Spitze zusammen. Für die Kombination von steifer Spitze (Si, s. Abschnitt 5.7.5.1) und deutlich weniger steifer (hier: polymerer) Probe gilt für E_s die durch Gl. 5.67 b) wiedergegebene Näherung. Wenn die Poisson-Zahl der Probe unbekannt ist, kann ihr Wert im Messprogramm auf 0 gesetzt werden. Das Modulsignal entspricht dann dem reduzierten Modul.

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_t^{\,2}}{E_t} + \frac{1-\nu_s^{\,2}}{E_s} \right)^{-1} \tag{5.67 a)}$$

$$\text{wenn} \quad E_t >> E_s: \quad E^* \approx \frac{E_s}{1-\nu_s^{\,2}} \;\Leftrightarrow\; E_s = \left(1-\nu_s^{\,2}\right)E^* \tag{5.67 b)}$$

mit

t	Spitze
s	Probe
ν	Poisson-Zahl

Neben dem Spitzenradius (R in Gl. 5.66) und der Poisson-Zahl der Probe ist auch der Fitbereich vorzugeben. Letzterer wird eingegrenzt durch die Größen ‚minimum force boundary' und ‚maximum force boundary', was in Abb. 5.42 veranschaulicht ist. Es handelt sich um *relative* Anteile der maximal auftretenden *Kraftdifferenz*, also der Differenz von Maximal- (= PeakForce) und Minimalkraft (= Abreißkraft). Eine derartige Definition der Fitgrenzen bringt folgendes Problem mit sich: Die zugehörigen *Absolutwerte* der Kraft und jene von δ hängen von der vorgegebenen PeakForce sowie von der *Materialantwort* ab, da es sich bei der Kraft um die *abhängige* Variable handelt (vs. Eindringtiefe δ = unabhängige Variable). Selbst bei konstanter PeakForce kommt es, bei Änderung des Materialverhaltens, zur Änderung des δ-Fitbereichs, da sich die Abreißkraft und/oder die zu den Kraftwerten zugehörigen δ-Werte ändern. Bei Variation der PeakForce und/oder des Probenmaterials ist also keine Vergleichbarkeit der Fitgrenzen gegeben. Für definierte Fitbedingungen müssten die Grenzen als δ (unabhängige Variable) angegeben werden, was in der Echtzeitanalyse (d. h.

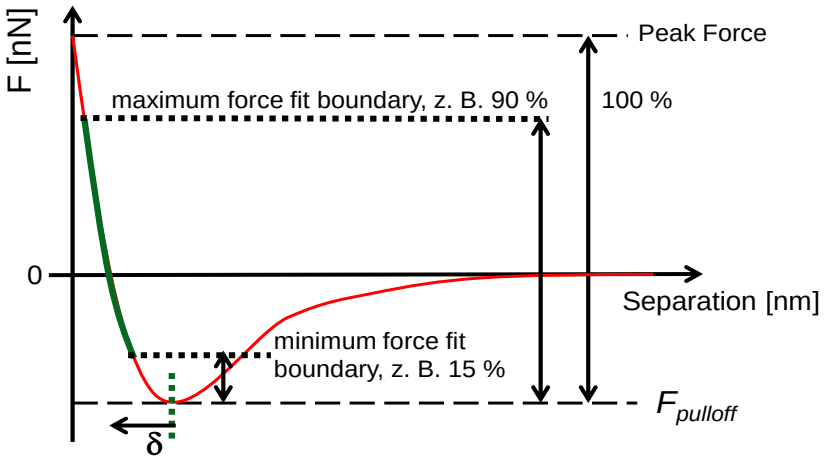


Abb. 5.42: Kraft-Separations-Kurve (Entlastungspfad) mit Markierung des Fitbereichs für die Modulermittlung

während der Messung) jedoch nicht möglich ist. Alternativ können exportierte Messkurven im Auswerteprogramm *NanoScope Analysis* selbst analysiert werden. Neben dem DMT-Modell sind dort auch das Hertz- und das JKR-Modell (s. Kap. 5.7.3) implementiert. Bei der manuellen Analyse ist zu betonen, dass stets Kraft-*Separations*-Kurven und *nicht* Kraft-*z*-Kurven auszuwerten sind, da der *z*-Verfahrweg nicht nur in die Indentierung *δ*, sondern auch in die Cantileverauslenkung übersetzt wird (s. Abschnitt 5.7.2.2)[147]. Untenstehender Graph (Abb. 5.43) veranschaulicht den möglichen Fehler bei Betrachtung der Kraft-*z*-Kurven anstatt der Kraft-Separations-Kurven (Entlastungskurve): Die als *z*-Differenz abgelesene Eindringtiefe (15 nm) ist dreimal so hoch wie der korrekte Wert (5 nm), und der reduzierte DMT-Modul (Fit im je größtmöglichen Bereich) wird mit ~0,5 MPa um mehr als die Hälfte unterschätzt (korrekter Wert ~1,8 MPa).

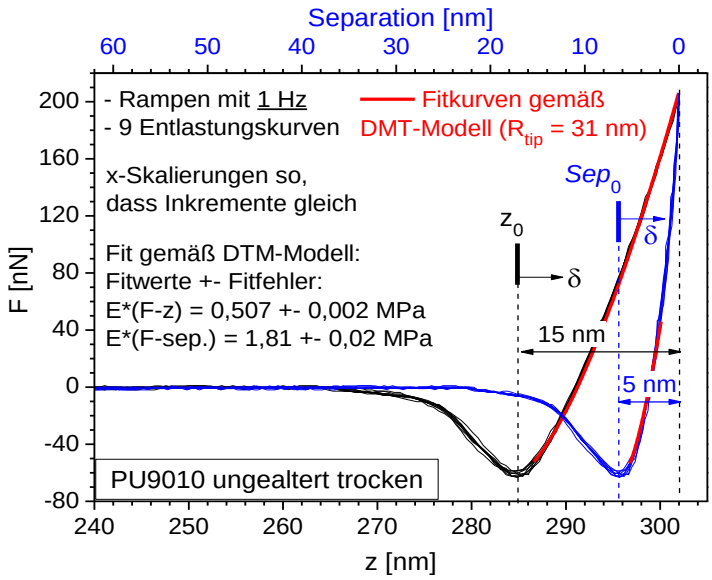


Abb. 5.43: Vergleich der Kraft-*z*-Kurve mit der zugehörigen Kraft-Separations-Kurve für eine Indentierung (Rampe mit Rate 1 Hz, *z*-Verfahrweg 300 nm, Entlastungspfad) auf PU9010 im trockenen Referenzzustand (Inkremente von *z* und Separation gleich)

[147] Dieser potentiell gravierende Fehler ist tatsächlich in der Literatur zu finden, z. B. in [225-227].

5.7.2.4 Abreißkraft

Das Signal der *Abreißkraft* [nN] ist definiert als der Betrag der minimalen Kraft der Entlastungskurve (s. Punkt D in Abb. 5.39), also als größte Zugkraft, welche überwunden werden muss zum Abreißen der Spitze von der Probe. Bruker nennt dieses Signal ‚Adhäsion'. Diese Bezeichnung suggeriert, dass die Abreißkraft durch die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen *Probe und Messspitze* im *Gleichgewicht* bestimmt wird. Im Experiment führen zahlreiche Einflüsse zu Abweichungen von dieser Idealsituation[148]. Hierzu zählen Adsorbate bzw. Kontaminationen (z. B. Kohlenwasserstoffe, adsorbiertes Wasser), welche die Haftkraft gegenüber dem *reinen* Kontakt modifizieren. Außerdem werden bei dynamischen Messungen Effekte infolge von Massenträgheit und der nur endlich schnellen molekularen Prozesse (bei Polymeren insb. infolge ihrer Viskoelastizität) relevant.

Bei Messung an feuchter Luft kann ferner die Bildung eines Wassermeniskus (über kapillare Kondensation von Wasser bei erstmaligem Kontakt zwischen Probe und Messspitze) bzw. die damit verbundene Kapillarkraft relevant sein [157, 228, 229][149]. Letztere hängt allg. vom Probe-Spitze-Abstand, der Spitzengeometrie, der Hydrophilie/-phobie von Messspitze und Probe sowie der Luftfeuchtigkeit ab. Im Benetzungsfall (Benetzungswinkel zu Spitze und Probe < 90°) ist sie stets attraktiv und erhöht die Abreißkraft typischerweise um 10^1 – 10^2 nN (z. B. [157] und darin zitierte Quellen)[150]. Die genauen Zusammenhänge werden häufig über *makroskopische* Betrachtungen ausgehend von der Young-Laplace-Gleichung[151] hergeleitet (z. B. [157, 229, 231]); die Übertragbarkeit auf Situation im *nanoskaligen* SFM-Versuch ist jedoch kritisch zu sehen, u. a. wegen der dann großen Fluktuationen der Meniskusgröße und -form [228, 232]. Die Kapillarkraft bei *hydrophiler* Probe *und* Spitze gemäß der *makroskopischen* Behandlung in [229] zum Beispiel ist am Kontaktpunkt (Probe-Spitze-Abstand = 0) stets maximal attraktiv und fällt mit zunehmender Entfernung der Spitze von der Probe monoton auf null ab (dann Abreißen des Meniskus); gemäß der *molekularen* Behandlung in [228] wird sie hingegen erst bei einem *endlichen* Probe-Spitze-Abstand maximal attraktiv. Beide Herangehensweisen führen hingegen zum gleichen Ergebnis bzgl. des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf die Reichweite der Kapillarkraft [228, 229]: Mit *zunehmender* Luftfeuchtigkeit klingt die Kapillarkraft ausgehend von ihrem Maximum *langsamer* auf null ab (bei Erhöhung des Probe-Spitze-Abstands). Die Wirkung der Kapillar- auf die Abreißkraft in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit ist nicht pauschal voraussagbar. Molekulare Simulationen für ein hydrophiles Substrat

[148] Zudem muss beachtet werden, dass die beim Abreißen der Messspitze gegen die adhäsiven Wechselwirkungen zu verrichtende Arbeit von der *realen Kontaktfläche* abhängt, also von der *nominellen* Kontaktfläche (Indenter- und Probengeometrie, Eindringtiefe), der Rauigkeit und ggf. von dynamischen Effekten.

[149] Physikalischer Ursprung der Kapillarkraft ist die Differenz zwischen Meniskusinnendruck und Außendruck (Laplace-Druck, allg. bei gekrümmter Phasengrenzfläche zweier Fluide). In [238] wird zudem auf das Auftreten *viskoser Kräfte* bei Verformung eines Flüssigkeitsmeniskus hingewiesen.

[150] Die Kapillarkraft kann sogar dann attraktiv sein, wenn die Probe (s. Messungen für Substrate mit hydrophober Kohlenwasserstoffbeschichtung [230]) oder die Messspitze [228] hydrophob ist.

[151] Diese quantifiziert den Laplace-Druck (unter Vernachlässigung von Gravitation) zu $\Delta p = \gamma \cdot (1/r_1 + 1/r_2)$, wobei γ die Oberflächenenergie der Meniskusflüssigkeit (hier: Wasser) ist und die gekrümmte Grenzfläche über zwei Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 beschrieben wird.

[228] sowie Versuche auf Glimmer [233, 234] ergeben z. B., dass die Abreißkraft infolge der Kapillarkraft entweder monoton mit der Luftfeuchtigkeit steigt oder aber ein Maximum durchläuft[152]. Ersteres tritt gemäß [228] für schwach hydrophile Messspitzen auf und letzteres für stark hydrophile.

5.7.2.5 Dissipationssignal

Das Dissipationssignal [keV] ist definiert als pro Oszillationsperiode dissipierte mechanische Arbeit *W*, d. h. als Integral des Produkts aus Normalkraft *F* und vertikaler Geschwindigkeit *v* der Messspitze über die Periodendauer *T* [153] (Gl. 5.68, skalare Darstellung ausreichend, da alle Größen in vertikaler Richtung). Es handelt sich also um den Flächeninhalt der Hysterese zwischen Be- und Entlastungspfad (Bsp. s. graue Fläche in Abb. 5.39 unten rechts)[153].

$$W = \int_0^T F \cdot v \; dt = \int_{Belastung} F \cdot dz \; - \int_{Entlastung} F \cdot dz \tag{5.68}$$

Eine grundlegende Dissipationsquelle im Experiment sind die beiden *Instabilitätspunkte* bei der Kontaktierung der Probe (Snap-In) und beim Abreißen von der Probe (s. Kap. 5.7.1, Fußnoten 142 und 144). Diese führen dazu, dass jeweils ein Teil des Wechselwirkungspotentials nicht abgetastet wird. Da die nicht erfassten Bereiche für Abreißen und Snap-In differieren, wird insg. Energie dissipiert, wobei die zugehörige Hysterese als ‚mechanische Hysterese' bezeichnet wird [235]. Wie in Kap. 5.7.1 (Fußnote 144) bereits angesprochen, rücken die beiden Instabilitätspunkte mit zunehmender Cantileversteifigkeit näher zusammen (Abnehmen der Hysterese) und treten bei ausreichend hoher Cantileversteifigkeit überhaupt nicht auf (keine mechanische Hysterese) [157].

Zudem führen diverse Faktoren zu einer Hysterese bei der *Ausbildung und Trennung des Spitze-Probe-Kontakts* (‚Adhäsionshysterese' [231, 235]), z. B. Reibung[154], chemische Veränderungen im Kontaktbereich, Kapillarkräfte (teils separat unter ‚Kapillarkrafthysterese' gezählt [235]) und allgemein *dynamische* Effekte (z. B. retardierte Ausbildung des Kontakts auf molekularer Ebene infolge von Viskoelastizität) [231, 235]. Schließlich kommt es bei viskoelastischer Probenantwort sowie bei plastischer Verformung von Probe und/oder Spitze (z. B. Rissbildung in der Probe durch die Messspitze bei zu hoher PeakForce)[155] zu Energiedissipation während der Indentierung.

[152] Selbstverständlich ist für die Wassermeniskusbildung eine Mindestmenge an Wasser erforderlich. Die für die kapillare Kondensation benötigte Luftfeuchtigkeit kann sehr klein sein (z. B. 20 % r. F. [233, 234]), sodass bei Messungen an Laborluft grundsätzlich (auch in Abwesenheit eines Wasserkondensatfilms auf der Probenoberfläche) mit Kapillarkräften infolge von Wassermenisken gerechnet werden muss.

[153] Alternativ zu d*z* kann auch das Differential der Separation verwendet werden, denn *z* wird in die Verschiebung der Messspitze Δ und die Cantileverauslenkung *D* übersetzt (s. Abschnitt 5.7.2.2, → d*z* = dΔ + d*D* = -d*Sep* + d*D*) und letztere ist elastisch (Integral über d*D* pro Oszillationsperiode = 0).

[154] Reibkräfte können nicht nur druckinduziert sein, sondern auch durch Adhäsion hervorgerufen werden [231, 235, 236], wobei der druckkontrollierte Beitrag bei hohen Indentierungskräften und der adhäsionskontrollierte Beitrag bei kleinen Indentierungskräften dominiert [236].

[155] Plastische Verformung ist in dieser Arbeit nicht erwünscht und wird mithilfe einer ausreichend geringen Messkraft vermieden (Überprüfung in Kap. 6.1.4 und 6.2.4).

5.7.3 Kontaktmodelle

Für alle vorgestellten Modelle bezieht sich die Darstellung auf die Indentierung einer Kugel in eine Halbebene, wobei erstere im Experiment der Messspitze und letztere der Probenoberfläche entspricht. Seitens der Messspitze ist diese Ausgangssituation gegeben, wenn ihre Geometrie (wie in dieser Arbeit) sphärisch ist. Seitens der Probenoberfläche müssen lokale Planarität und eine ausreichende Dicke (halbunendliches Medium, kein Substrateinfluss) gewährleistet sein.

Das angenommene Materialverhalten ist stets linear elastisch und isotrop. Beide Annahmen werden in Kap. 5.7.6 diskutiert. Ferner setzen die hier aufgeführten Kontaktmodelle die Abwesenheit von Rauigkeit voraus. Zur Vernachlässigbarkeit der Rauigkeit müssen die untersuchten Proben ausreichend glatt sein, insb. keine topographischen Strukturen in der Größenordnung der Messspitze besitzen (Diskussion für beide untersuchte PUs s. Kap. 6).

Nachfolgende Beschreibung beschränkt sich auf die grundlegende Idee der Modelle und die wichtigsten Ergebnisse, d. h. die sog. Kontaktgleichungen, die die makroskopischen Variablen (Normalkraft, Eindringtiefe, Kontaktradius) miteinander verknüpfen. Für die Herleitungen sei auf die entsprechenden Originalarbeiten verwiesen, für eine vertiefte Diskussion der Modelle auf [154, 155].

5.7.3.1 Hertzsches Kontaktmodell

Das Hertzsche Kontaktmodell [237] betrachtet ausschließlich elastische Wechselwirkungen zwischen den sich kontaktierenden Körpern; es existiert also keine Adhäsion zwischen letzteren. Charakteristisch für den Hertzschen Kontakt zwischen einer Kugel (Radius *R*) und einer Halbebene ist eine stets kreisförmige Kontaktfläche (Kontaktradius *a*), die sich entsprechend der elastischen Deformationen beider Körper unter Belastung mit einer Normalkraft *F* ausbildet (Abb. 5.44).

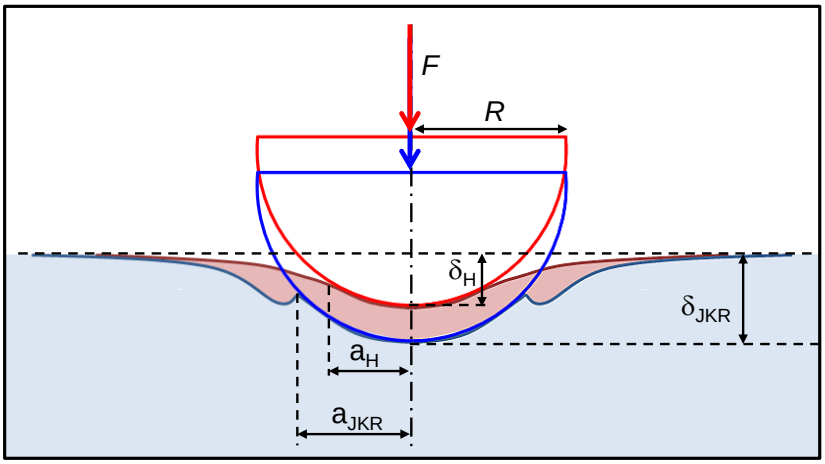


Abb. 5.44: Schema des Kontaktprofils im Fall eines Hertzschen Kontakts (rot, = Profil eines DMT-Kontakts, s. Abschnitt 5.7.3.3) und eines JKR-Kontakts mit der gleichen Normalkraft *F* (blau, s. Abschnitt 5.7.3.4) für die Indentierung einer Halbebene durch einen kugelförmigen Indenter (eigene Graphik in Anlehnung an [238])

Bei Entlastung ($F = 0$) geht die Kontaktfläche auf null zurück, und der Kontakt kann ohne Aufbringen einer Zugkraft gelöst werden. Die Zusammenhänge zwischen Eindringtiefe δ und Kontaktradius a, Normalkraft F und a sowie zwischen F und δ lauten (Kontaktgleichungen):

$$\delta_H = \frac{a^2}{R} \tag{5.69 a)}$$

$$F_H = \frac{4}{3} \cdot \frac{E^* \cdot a^3}{R} \overset{Gl.5.69\ a)}{=} \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{R \cdot \delta_H^{\,3}} \tag{5.69 b)}$$

mit a Kontaktradius
R Kugelradius (bei PF-QNM: Krümmungsradius der Messspitze)
E^* reduzierter E-Modul (Definition s. Gl. 5.67)

Die Hertzschen Kontaktgleichungen sind hergeleitet unter der Annahme, dass der Kontaktradius a klein gegenüber dem Kugelradius R ist ($a << R$). Ein Vergleich mit der exakten Rechnung (d. h. ohne die Annahme $a << R$) zeigt, dass diese Näherung konkret bis etwa $a/R < 0{,}4$ zulässig ist [238]. Die Kontaktgleichungen sind in Abb. 5.45 als Funktion der Eindringtiefe illustriert. Neben dem Hertzschen Modell sind ebenfalls die Verläufe für das JKR-Modell und das DMT-Modell dargestellt (Diskussion in den nachfolgenden Abschnitten). Mithilfe des linken Graphs in Abb. 5.45 kann der Kontaktradius für eine gegebene Eindringtiefe abgelesen und somit die im Experiment zu erwartende laterale Auflösung (Größe der Kontaktfläche) abgeschätzt werden.

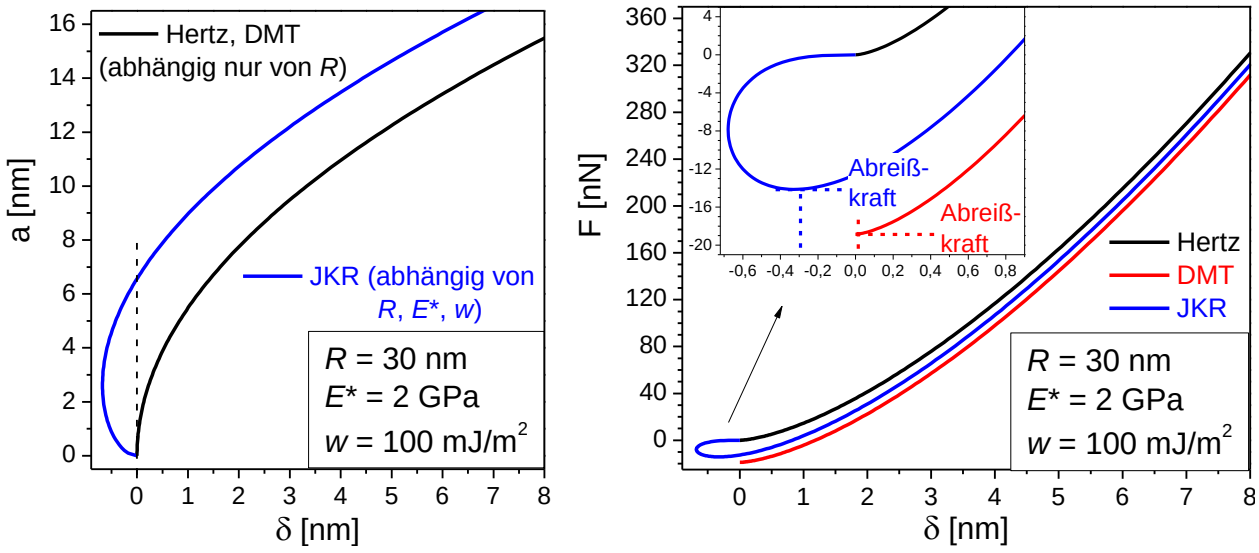


Abb. 5.45: Kontaktradius a (links) und Kraft F (rechts) als Funktion der Eindringtiefe δ gemäß Hertz-, DMT- bzw. JKR-Modell (δ, Radius R, reduzierter Modul E^* und spezifische Adhäsionsenergie w)

5.7.3.2 DMT- und JKR-Modell: Überblick

Das Hertzsche Kontaktmodell vernachlässigt die in der Realität auftretende Adhäsion zwischen den beteiligten Festkörpern. Letztere bewirkt, dass die reale Kontaktfläche stets größer ist als jene nach Hertz. Auch ohne Wirken einer äußeren Normalkraft ist die Kontaktfläche größer null. Des Weiteren

wird infolge der Adhäsion eine äußere Zugkraft benötigt, um die Körper voneinander zu trennen. Der elastische Kontakt mit Adhäsion wird im sog. DMT-Modell (nach Derjaguin, Muller und Toporov, [239]) einerseits und im sog. JKR-Modell (nach Johnson, Kendall und Roberts, [240]) andererseits behandelt. Die beiden Modelle sind kompatibel und decken folgende Grenzfälle ab: Die DMT-Theorie gilt für steife Festkörper, geringe spezifische Adhäsionsenergien und kleine Indenterradien (bei PF-QNM: Krümmungsradius der Messspitze), die JKR-Theorie hingegen für nachgiebige Festkörper, hohe spezifische Adhäsionsenergien und große Radien. Der Übergang zwischen diesen Grenzfällen wird, gemäß der Maugis-Theorie [241], durch einen Parameter beschrieben, der den Einfluss adhäsiver Wechselwirkungen auf die Deformation der Oberflächen quantifiziert [154].

5.7.3.3 DMT-Modell

Das DMT-Modell berücksichtigt die Adhäsion in Form anziehender Kräfte, welche in einer ringförmigen Zone (‚kohäsive Zone') *außerhalb* der Kontaktzone wirken. Die adhäsiven Kräfte haben keine Auswirkung auf die Deformationen, d. h. das Kontaktprofil bleibt Hertzsch[156]. Die zugrunde liegende Annahme dabei ist, dass die spezifische Adhäsionsenergie klein und die Materialsteifigkeiten groß sind. Die Auswirkung der Adhäsion besteht im Beitrag einer Zugkraft F_{ext} zur Normalkraft (additiv zum Hertzschen Term). F_{ext} ergibt sich aus Integration der Zugspannungen in der kohäsiven Zone. Das den Zugspannungen zugrunde gelegte attraktive Wechselwirkungspotential ist langreichweitig[157], d. h. F_{ext} ist näherungsweise unabhängig von der Eindringtiefe und nimmt den Wert der Abreißkraft[158] an. Somit ergeben sich folgende Kontaktgleichungen:

$$\delta_{DMT} = \delta_H = \frac{a^2}{R} \tag{5.70 a)}$$

$$F_{DMT} = F_H + F_{ext} \approx F_H + F_{pull-off} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{E^* \cdot a^3}{R} - 2\pi R \cdot w \overset{Gl.5.70\ a)}{=} \frac{4}{3} E^* \sqrt{R \cdot \delta^3} - 2\pi R \cdot w \tag{5.70 b)}$$

mit

δ	Eindringtiefe (Index H: nach Hertz
a	Kontaktradius
R	Kugelradius (bei PF-QNM: Krümmungsradius der Messspitze)
F	Normalkraft auf den Indenter: F_H = Hertzscher Beitrag, F_{ext}: Beitrag infolge der Adhäsion
$F_{pull-off}$	Abreißkraft
E^*	reduzierter E-Modul (Definition s. Gl. 5.67)
w	(spezifische) Adhäsionsenergie [J/m^2]

[156] Die Gültigkeitsbedingung des Hertzschen Kontakts, $a << R$ bzw. $a/R < 0{,}4$ (s. Abschnitt 5.7.3.1), gilt somit auch für das DMT-Modell.

[157] ‚Langreichweitig' bedeutet hier, dass die Reichweite der adhäsiven Kräfte viel größer ist als die Eindringtiefe bei einer Normalkraft $F = 0$. Dies ist typischerweise der Fall für kleine Krümmungsradien und große Steifigkeiten (großer reduzierter E-Modul) [154].

[158] Letztere wird meist (in Anlehnung an die Näherung nach Derjaguin [242]) über die Adhäsionsenergie w ausgedrückt ($-2 \cdot \pi \cdot R \cdot w$). Wie in [154] angemerkt, ist der Bezug auf die Adhäsionsenergie als thermodynamische, auf eine Grenzfläche bezogene Größe beim DMT-Modell falsch, da die Abreißkraft nicht von der Reduktion der Kontaktfläche herrührt, sondern von der Entfernung aus dem *außerhalb* der Kontaktzone (in der kohäsiven Zone) wirkenden Wechselwirkungspotential. Der korrekte Ausdruck für die Abreißkraft ist $-2 \cdot \pi \cdot R \cdot V_0$ (V_0 = Amplitude des Potentials) [154], d. h. in obiger Darstellung wurde V_0 *formal* mit w gleichgesetzt.

Die entsprechenden Verläufe sind in Abb. 5.45 (Abschnitt 5.7.3.1) illustriert. Der einzige Unterschied zu den Hertzschen Verläufen ist die Versatz von F um den Betrag der Abreißkraft. Der Abreißpunkt tritt auf, wenn die Eindringtiefe auf null zurückgeht (dann Aufbringen der Abreißkraft). Gemäß dem als Hertzsch angenommenen Kontaktprofil ist dann auch die Kontaktfläche null (a = 0). Ferner wird deutlich, dass δ infolge der Adhäsion bei fehlender äußerer Kraft (F = 0) *größer* null ist.

5.7.3.4 JKR-Modell

Anders als das DMT-Modell vernachlässigt das JKR-Modell die Adhäsionskräfte außerhalb der Kontaktzone. Es greift aber den bei nachgiebigen Proben und hoher Adhäsion (z. B. Kautschuk in [240]) beobachteten Fall auf, dass die Kontaktfläche infolge der Adhäsion am Rand einen ‚Hals' ausbildet (s. Abb. 5.44). Die Kontaktfläche ist für eine gegebene äußere Kraft gegenüber dem Kontakt nach Hertz vergrößert. Um die Kontaktfläche auf jene des Hertzschen Kontakts zu reduzieren, müsste der Indenter um die Verschiebung δ_{fp} (engl. ‚flat punch displacement') nach oben gezogen werden. Für die Reduktion der Kontaktfläche um dA = d($\pi \cdot a^2$) bzw. für die damit einhergehende Erzeugung der Oberfläche ist eine Arbeit zu verrichten, welche aus der Adhäsionsenergie w zu w·d($\pi \cdot a^2$) berechnet wird[159]. Die Kontaktgleichungen ergeben sich dann aus einer Energiebilanz wie folgt:

$$\delta_{JKR} = \delta_H + \delta_{fp} = \frac{a^2}{R} - \sqrt{\frac{2\pi \cdot a \cdot w}{E^*}} \qquad (5.71\text{ a}))$$

$$F_{JKR} = F_H + F_{fp} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E^* \cdot a^3}{R} - \sqrt{8\pi \cdot E^* \cdot w \cdot a^3} \qquad (5.71\text{ b}))$$

mit δ Eindringtiefe: δ_H = Hertzscher Beitrag, δ_{fp}: Beitrag infolge der Adhäsion, *fp* = ‚flat punch')
a Kontaktradius
R Kugelradius (bei PF-QNM: Krümmungsradius der Messspitze)
w (spezifische) Adhäsionsenergie [J/m^2]
E^* reduzierter E-Modul (Definition s. Gl. 5.67)
F Normalkraft auf den Indenter: F_H = Hertzscher Beitrag, F_{fp} = Beitrag infolge der Adhäsion

Sowohl die Eindringtiefe als auch die Normalkraft sind also gegenüber dem adhäsionslosen, Hertzschen Kontakt durch zusätzliche additive Beiträge infolge der Adhäsion modifiziert[160]. Zum Trennen des Kontakts muss das Kraftminimum von Gl. 5.71 b) überwunden werden (maximale attraktive Kraft), welches -1,5·π·R·w beträgt. Wie anhand der Verläufe in Abb. 5.45 ersichtlich, ist die Kontaktfläche im Gegensatz zum Hertz- und DMT-Modell bei der Abreißkraft größer null (a > 0).

[159] Dieser Ansatz ist zulässig, wenn δ_{fp} groß genug ist, d. h. etwa so groß wie die Reichweite des Wechselwirkungspotentials. Dies ist typischerweise der Fall für große Grenzflächenenergien und kleine Steifigkeiten.

[160] Gleichung 5.71 a) kann nicht nach a aufgelöst werden; dementsprechend existiert kein analytischer Ausdruck für F als Funktion von δ. Für einen Fit von Indentierungsdaten gemäß dem JKR-Modell wird von Bruker die sog. Zweipunktmethode [243] angewandt, gemäß welcher zwei mathematisch einfach handhabbare Punkte (z. B. Nullstellen) im anziehenden Wechselwirkungsbereich in das Gleichungssystem 5.71 eingesetzt werden. Im Auswerteprogramm *NanoScope* handelt es sich um den Punkt des Kräftegleichgewichts $F_H = F_{fp}$ (d. h. F_{JKR} = 0) und den Punkt des Kraftminimums (maximale anziehendende Kraft).

5.7.4 Methodische Anforderungen für artefaktfreie Kraft-Abstands-Kurven

Grundvoraussetzung für quantitativ verlässliche Messsignale der PF-QNM sind saubere, artefaktfreie Kraft-Abstands-Kurven. Hierzu müssen (neben einer sinnvollen Wahl von Messsonde und -parametern[161]) die Kalibrationen der PF-QNM korrekt durchgeführt (Abschnitt 5.7.4.1) sowie eventuell auftretende Störsignale eliminiert bzw. minimiert werden (Abschnitt 5.7.4.2).

5.7.4.1 Kalibrationen der PF-QNM

Nach jedem Einbau eines Cantilevers und der darauffolgenden Laserjustierung sind folgende Kalibriergrößen zu bestimmen: ‚Deflection Sensitivity', Sync Distance' und ‚PFT Amplitude Sensitivity'. Hierfür werden Messkurven auf einem harten Oberfläche (hier: Saphir) aufgenommen, deren Deformation vernachlässigbar gegenüber der Cantileverauslenkung ist. Somit kann die *z*-Translation vollständig der Cantileverauslenkung zugeordnet werden.

Die *Deflection Sensitivity* (S_D [nm/V], wörtlich ‚Auslenkempfindlichkeit) ist der Faktor, mit dem die als Diodenspannung registrierte Cantileverauslenkung in *z*-Richtung (ΔU) in das gesuchte Längensignal (D) umgerechnet wird ($D = S_D \cdot \Delta U$). Ihr Wert ergibt sich als Steigung der über eine *z*-Rampe (zeitlich linearer Verlauf von *z*, Rate 1 Hz, s. Abschnitt 5.7.6.2) generierten Spannungs-*z*-Kurve. Dies ist in Abb. 5.46 veranschaulicht (Fit im Bereich zwischen den zwei roten Horizontalen).

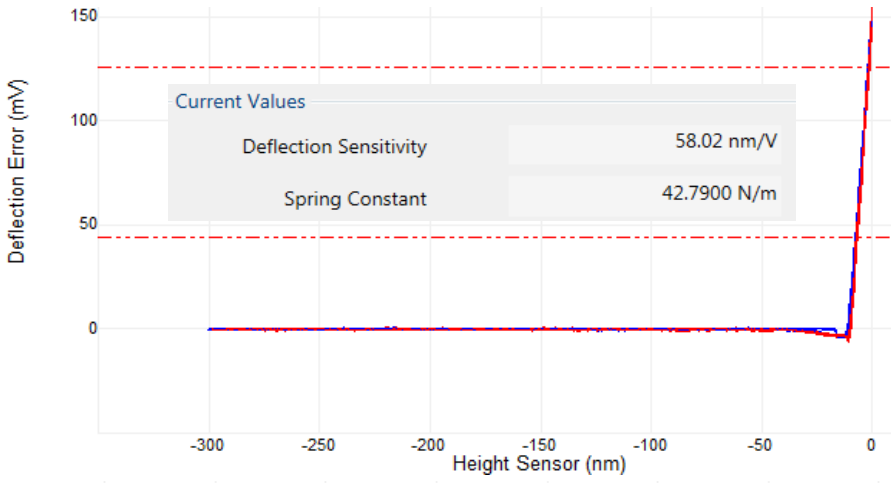


Abb. 5.46: Beispiel für die Kalibration der Deflection Sensitivity im Messprogramm *NanoScope* mittels Messung auf Saphir (Bildschirmfoto): Messkurven einer Rampe mit einem *z*-Verfahrweg von 300 nm bis zu einer Cantileverauslenkung (Bezeichnung in *NanoScope*: Deflection Error) von 0,15 V samt vorgegebener Federsteifigkeit und resultierendem Wert der Deflection Sensitivity

Die korrekte Bestimmung von S_D ist zentral für *quantitative* Messungen, denn aus der damit ermittelten Cantileverauslenkung D wird das Separationssignal (s. Abschnitt 5.7.2.2) sowie die Normalkraft F auf den Cantilever berechnet. Letztere folgt aus der Multiplikation der Cantileverauslenkung

[161] Die entsprechenden Auswahlkriterien werden konkret anhand der in dieser Arbeit gewählten Messsonde und -parameter diskutiert, s. Abschnitt 5.7.5.1.

mit der Cantileversteifigkeit bzw. Federkonstante k_C ($F = -k_C \cdot D$). k_c muss hierfür selbstverständlich ebenfalls bekannt sein. Zur *Kalibration von* k_c steht im Messprogramm die Funktion ‚thermal tune' zur Verfügung, welche allerdings nur für Cantilever mit geringer Steifigkeit (< 1 N/m [153]) geeignet ist. Eine Option für steife Cantilever ist die Verwendung vorkalibrierter Messsonden, welche bei Bruker erhältlich sind.

Die *Sync Distance* ist eine Zeitkonstante zur Kalibration der Phase φ (s. Abb. 5.39) zwischen der *z*-Position und der Cantileverauslenkung *D* bzw. des damit verbundenen Kraftsignals ($F = -k_C \cdot D$, s. o.) [222]. Ihre Bestimmung erfolgt über die PF-QNM auf Saphir mit der gewünschten späteren Messfrequenz. Bei den so erzeugten Kraft-z-Kurven (Abb. 5.47) nutzt man aus, dass bei Saphir (allg.: elastische, harte Proben) die maximale Cantileverauslenkung bzw. PeakForce eindeutig der tiefsten *z*-Position (z_{max} in Abb. 5.39) zuordenbar ist[162]. Die Phase entspricht dann dem Zeitoffset zwischen PeakForce und tiefster *z*-Position. Die Sync Distance wird ohne Einheit ausgegeben (s. Abb. 5.47); anhand eines Graphen in [222] (S. 4) ist zu vermuten, dass die Einheit *µs* beträgt.

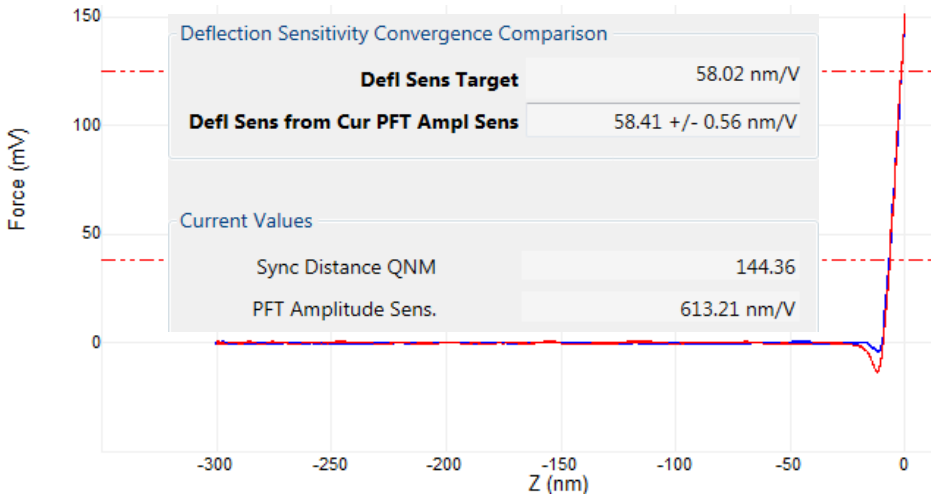


Abb. 5.47: Beispiel für die Kalibration von Sync Distance und PFT Amplitude Sensitivity in *NanoScope* mittels Messung auf Saphir (Bildschirmfotos, Fortsetzung der in Abb. 5.46 gezeigten Kalibration): Messkurven einer PeakForce-Oszillation (mit 1 kHz) samt resultierenden Kalibrierwerten

In Abb. 5.48 ist die Auswirkung einer fehlerhaften (hier: zu großen) Sync Distance veranschaulicht: Die Belastungskurve knickt abrupt (d. h. unphysikalisch, nicht infolge von Materialrelaxation) nach Erreichen der PeakForce ab, enthält also klar Anteile der Entlastungsphase. Zudem sind Be- und Entlastungskurve entlang der Abszisse (z-Signal) gegeneinander verschoben und bilden so eine physikalisch nicht existente Hysterese (Messartefakt). Der potentiell verheerende Einfluss einer falschen Kalibration der Sync Distance auf das Modulsignal wird anhand der entsprechenden Profillinie in Abb. 5.48 (rechts unten) deutlich: Die ausgegebenen Modulwerte sind extrem verrauscht[163].

[162] Bei viskoelastischem Materialverhalten ist es hingegen möglich, dass die PeakForce infolge der Probenrelaxation schon vor Erreichen der maximalen Cantileverauslenkung auftritt.

[163] Das vorliegende Messbeispiel enthält einen weiteren methodischen Fehler, nämlich eine nichthorizontale Basislinie. Dies wird im nachfolgenden Kapitelabschnitt aufgegriffen.

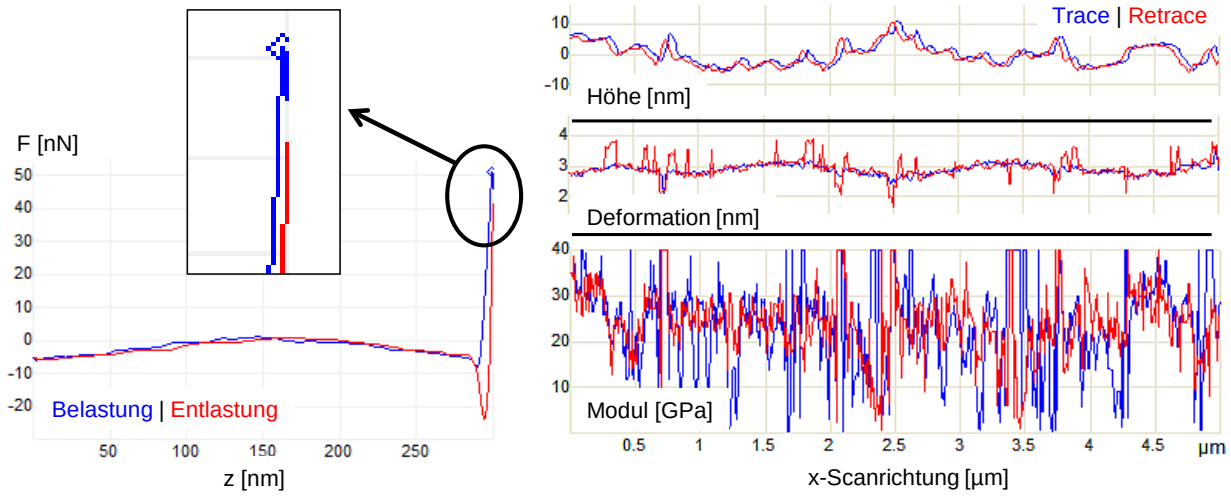


Abb. 5.48: Beispiel einer PF-QNM Messung mit falscher (zu großer) Sync Distance: Bildschirmfoto einer Kraft-*z*-Kurve (links, Bereich mit falschem Umschlagspunkt eingekreist) und Bildschirmfoto der Profillinien des Höhen-, Deformations- und Modulsignals (rechts)

Die *PFT Amplitude Sensitivity* [nm/V] ist ein Wert zur Kalibration der Oszillationsamplitude der PF-QNM [222, 244, 245]. Hintergrund ist, dass bei letzterer ein anderer Digital-Analog-Wandler verwendet wird als bei der *z*-Rampe (s. o.). Die PFT Amplitude Sensitivity ergibt sich aus dem Vergleich der Steigungen der Kraft [mV]-*z*-Kurven für *Rampen* auf Saphir (s. Abb. 5.46) einerseits und für die *PF-QNM* (s. Abb. 5.47, selber Kalibrationsschritt wie für die PFT Amplitude Sensitivity) andererseits. Nach korrekter Kalibration der PFT Amplitude Sensitivity haben die Kraft-*z*-Kurven der PF-QNM auf Saphir im repulsiven Wechselwirkungsbereich die gleiche Steigung wie jene der Rampen.

Speziell für das Modulsignal muss neben obigen Kalibrationen auch der Radius *R* der SFM-Spitze bestimmt werden (Fitgleichung s. Abschnitt 5.7.2.3). Neben der Erwerbsmöglichkeit vorkalibrierter Messsonden (s. o.) bietet Bruker hierfür zwei Optionen an: die Funktion ‚tip qualification' (Ermittlung von *R* anhand einer Kalibrierprobe) sowie die sog. *relative Methode* (engl. ‚relative method'). Bei der relativen Methode wird eine Referenzprobe mit bekanntem DMT-Modul[164] gescannt und der Wert von *R* im Messprogramm derart justiert, dass das Modulsignal den Sollwert annimmt. Die relative Methode ist aus mehreren Gründen problematisch: Eventuelle Fehler bei den oben diskutierten Kalibrationen sowie eventuelle Messartefakte (z. B. durch Kontaminationen) werden kaschiert, d. h. der ermittelte Wert von *R* entspricht nicht unbedingt dem realen. Außerdem muss laut Bruker die Eindringtiefe so groß sein wie jene bei den späteren Messungen [153, 244]. Diese Bedingung ist verwunderlich, da bei Gültigkeit des DMT-Modells der ermittelte Modul nicht von der Eindringtiefe abhängt. Für letztere wird ein generischer Bereich von 5 – 10 nm empfohlen, ohne auf den konkreten Gültigkeitsbereich der Referenzprobe einzugehen [244]. Eine weitere Unsicherheit bei der relativen Methode sind mögliche Abweichungen des realen Moduls der Referenzprobe vom Referenzwert infolge von Materialalterung und/oder einer abweichenden Messtemperatur.

[164] Die Referenzprobe soll eine ähnliche Steifigkeit haben wie die zu charakterisierende Probe. Für den hier relevanten Modulbereich (10^0 GPa) wird eine Polystyrol-Probe (Referenzwert 2,7 GPa [153]) angeboten.

5.7.4.2 Störsignale und Signalkorrekturen

Auch bei erfolgreicher Kalibration und geeigneten Messparametern kann es zu Artefakten in den Messkurven kommen. Zu den Störquellen zählen von der Probe gestreutes Laserlicht sowie unerwünschte Cantileverbewegungen z. B. infolge von Gebäudeschwingungen. Diese Artefakte äußern sich in Form einer nichthorizontalen, meist periodisch schwankenden Basislinie. Zur Behebung dieser Störungen ist in der Messsoftware von Bruker eine Funktion namens ‚auto config' implementiert, mit welcher parasitäre Diodensignale analysiert und herausgerechnet werden. Ein Beispiel hierzu ist durch Abb. 5.49 gegeben: Vor der ‚auto config'-Korrektur weist die Basislinie periodische Schwankungen auf; nach der Korrektur sind diese verschwunden.

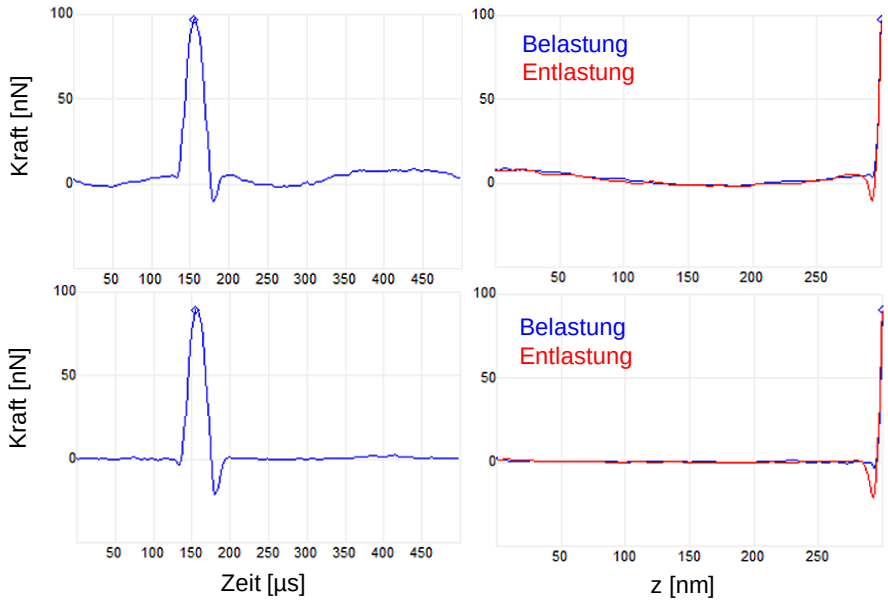


Abb. 5.49: Messkurven einer Cantileveroszillation auf einer Probe (Kraft vs. Zeit und Kraft vs. *z*): ohne ‚auto config'-Korrektur (oben) und nach ‚auto config'-Korrektur (unten)

Bei etwa 25 % der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen enthalten die PeakForce QNM-Signale – trotz sauberer Messkurven – Artefakte. Konkret handelt es sich je um einen minimalen Werteversatz zwischen aufeinanderfolgenden Rasterzeilen (= in der SFM allgemein bekanntes Messartefakt [246]) sowie um Modulationen im Signal der Abreißkraft entlang der Breite des Rasterbereichs. Letztere sind unbekannten Ursprungs; es konnte lediglich anhand der Echtzeitansicht der Kraft-Zeit- bzw. Kraft-*z*-Kurven konstatiert werden, dass die Modulationen unmittelbar korrelieren mit einer leichten Variation des Basislinienniveaus um den Nullwert. Beide Artefakte können in Gwyddion mithilfe der Funktion ‚align rows', Methode ‚polynomial' korrigiert werden (Erklärung s. Abschnitt 5.7.2.1). Nachfolgende Abbildung (Abb. 5.50) illustriert dies anhand der Häufigkeitsdichte und der Signalkarte der Abreißkraft einer Messung auf PU9010. Vor der Korrektur ist die Häufigkeitsdichte durch ein starkes Rauschen korrumpiert und die Signalkarte durch ‚Streifen' entlang der Breite (= oben erwähnter Werteversatz zwischen zwei Rasterzeilen) sowie ‚schattige' Bereiche in vertikaler Richtung (z. B. im Breitenbereich zwischen 3 µm und 4 µm, = oben genannte

Modulationen) gekennzeichnet. Nach der ‚align rows'-Korrektur (mithilfe eines Polynoms 1. Grades) ist die Streuung in der Häufigkeitsdichte verschwunden, und die Signalkarte der Abreißkraft ist weniger ‚streifig' und ‚schattig'.

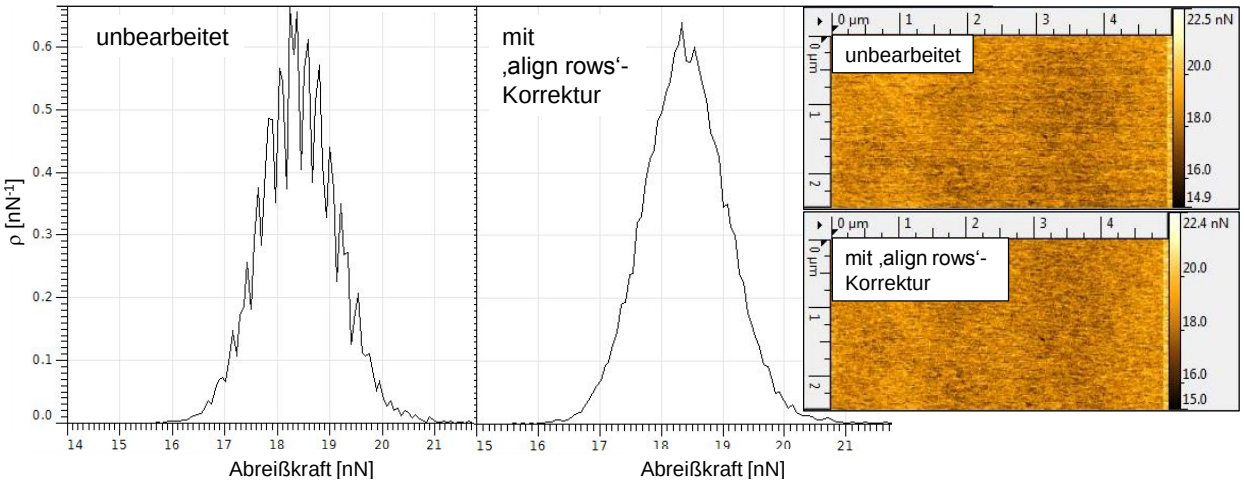


Abb. 5.50: Häufigkeitsdichte ρ (links) und 2D-Darstellung (rechts) des Abreißkraft-Messsignals einer Messstelle (5 x 2,5 µm^2) auf PU9010 vor und nach ‚align rows'-Korrektur in Gwyddion

5.7.5 PeakForce QNM-Messungen: experimentelle Details

Die Wahl des SFM-Sondentyps und der Messparameter für diese Arbeit geht auf Voruntersuchungen zurück und wird in Abschnitt 5.7.5.1 erläutert. Informationen zu Probenherstellung und -geometrie sowie zum konkreten Messablauf sind in den Abschnitten 5.7.5.2 und 5.7.5.3 zu finden.

5.7.5.1 Messgerät, Messbedingungen und -parameter

Die Messungen erfolgten an einem Rasterkraftmikroskop am Lehrstuhl für Experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften. Die wichtigsten Informationen hierzu sind in Tab. 5.9 zu finden.

Beim verwendeten *Messsondentyp* handelt es sich im Fall der Vorversuche um *RTESPA-300* und im Fall der Hauptuntersuchungen um die vorkalibrierte (Federsteifigkeit, Spitzenradius) Variante *RTESPA-300-30*. Die Cantileversteifigkeit (nominell 40 N/m) ist für beide Modelle gleich und auf die Steifigkeit der PUs im Versuch (~10^0 GPa) abgestimmt[165], d. h. der Cantilever ist steif genug, um die Proben indentieren zu können und gleichzeitig weich genug, um ein ausreichend hohes Lasersignal durch die Cantileverauslenkung zu erzielen. Letzteres wird bei den besagten Sondentypen durch eine hochreflektive Aluminiumbeschichtung auf der Cantileveroberseite maximiert, sodass Störsignale durch Streulicht an Gewicht verlieren. Der Endradius der Sondenspitze beträgt bei den vorkalibrierten Modellen nominell 30 nm (Diskussion der daraus resultierenden lateralen Auflösung s. u.). Die realen Werte von Cantileversteifigkeit und Spitzenradius (s. Tab. 5.9) sind für jede Sonde

[165] Laut Bruker [245] sind *RTESPA-300*-Sonden für Probensteifigkeiten von 200 MPa bis 8 GPa geeignet.

auf 10 % bzw. 15 % genau angegeben [247] und ermöglichen – im Verhältnis zum Nominalwert unkalibrierter Messsonden – eine gute absolute Genauigkeit des Kraftsignals.

Tab. 5.9: Messgerät sowie wichtigste Parameter und -bedingungen der PeakForce QNM-Messungen

Messgerät, Messprogramm und Hersteller	Icon Dimension (Fastscan), NanoScope 9.30, Bruker
Messsonde: Modell, Hersteller	- Vorversuche: RTESPA-300 (unkalibriert), Bruker - RTESPA-300-30 (vorkalibriert), Bruker
Cantilever der Messsonde: Geometrie; Material; Federkonstante	rechteckig; Sb-dotiertes Si mit reflektiver Al-Beschichtung auf der zum Laser zugewandten Seite; nominell 40 N/m, reale Werte für RTESPA-300-30 (± 10 %): 42,7 (Sonde #1) / 43,1 (Sonde #2) / 40,4 (Sonde #3) N/m
Endradius der Spitze der Messsonde	- RTESPA-300: nominell 8 nm, - RTESPA-300-30: nominell 30 nm, real (± 15 %): 31 nm (Sonde #1 & #3) / 30 nm (Sonde #2)
Messklima (Luft): Temperatur + relative Feuchte	- Messtag a): 25 °C ± 1 K, (30 ± 2) % r. F. - Messtag b): 25 °C ± 1 K, (43 ± 1) % r. F. - Messtag c): 24 °C ± 1 K, (57 ± 1) % r. F. - Messtag d): 24 °C ± 1 K, (41 ± 1) % r. F. - Messtag e): 25 °C ± 1 K, (42 ± 1) % r. F.
Scangröße (Breite x Höhe)	10 x 5 / 5 x 2,5 / 2 x 1 μm^2 (Aspektverhältnis 2:1)
Pixelzahl pro Rasterzeile bzw. pro Scan	256 bzw. 256 x 128 (Aspektverhältnis 2:1)
laterale Auflösung	ca. 22 nm (gemäß Kontaktdurchmesser, s. Text)
Messfrequenz	PF-QNM: 1 kHz / Rampen (nur Punktmessungen): 1 Hz
Scangeschwindigkeit	0,975 Hz (0,975 Zeilen pro Sekunde)
Oszillationsamplitude bzw. Rampengröße	Oszillationsamplitude 100 nm / Rampengröße 200 nm
PeakForce	unterschiedlich (s. Ergebnisteile), insg.: 70 – 300 nN
deformation force level	15 %
minimum – maximum force fit boundary	15 – 90 %
Poisson-Zahl der Probe (Modulermittlung)	0, d. h. Ausgabe des reduzierten Moduls (Gl. 5.67 b))

Gemessen wird an Laborluft (*Messklima*), deren Temperatur und Feuchte pro Messtag stabil sind (genaue Werte s. Tab. 5.9). Für verschiedene Messtage ist die Temperatur ebenfalls stabil; die relative Feuchte hingegen variiert zwischen 30 % und knapp 60 %. Diese moderaten Feuchtewerte bedeuten für die *feuchten* Proben eine partielle Rücktrocknung während der Messung[166]. Feuchtevariation und partielle Rücktrocknung werden bei der Ergebnisdiskussion berücksichtigt.

[166] Zum Verhindern von Rücktrocknung kann, mithilfe einer Flüssigkeitszelle von Bruker, in Wasser gemessen werden. Von dieser Option wurde wegen des hohen methodischen Aufwands (separate Kalibration, Handhabung hydrodynamischer Effekte) abgelassen. Zudem ist bei dieser Option der angestrebte Vergleich von feuchten und trockenen Proben problematisch, denn die Wechselwirkungen zwischen Probe und Messspitze sind bei Messung in Wasser anders als in Luft, und die Kraft-Abstands-Kurven (zumindest im attraktiven Bereich) folglich nicht vergleichbar. Letzteres gilt auch für eine Anpassung der Luftfeuchtigkeit für die beiden Materialzustände, d. h. bei Messung der trockenen Proben in *trockener* Atmosphäre und Messung der feuchten Proben bei *hoher Luftfeucht*igkeit. Weitere Überlegungen hierzu sind in Kap. 6.1.4.3 zu finden.

Die *Scangröße* variiert zwischen 10 x 5 µm^2 (Übersichtsscan) und 2 x 1 µm^2 (‚Nahaufnahme'). Für die quantitative Auswertung dienen Messstellen der Größe 5 x 2,5 µm^2, da mit dieser Zeilenbreite (5 µm) und der gewählten *Pixelzahl* (256 pro Rasterzeile) die Rasterpunkte etwa so groß sind (5 µm /256 ≈ 20 nm) wie der maximale Kontaktdurchmesser (2*a* ≈ 22 nm gemäß Gl. 5.70 a) mit *R* = 30 nm und δ_{max} = 4 nm, s. auch Kap. 6). Dadurch enthalten benachbarte Pixel weder redundante Probeninformation (wenn Pixelgröße kleiner als Kontaktdurchmesser) noch kommt es zu einer pixelbedingten Reduktion der *lateralen Auflösung* (wenn Pixelgröße größer als Kontaktdurchmesser). Die Scangröße von 5 x 2,5 µm^2 ist zudem groß genug, um eine für die Gesamtoberfläche repräsentative Messwerteverteilung zu liefern.

Die gewählte *Messfrequenz der PF-QNM* beträgt 1 kHz und stellt ein Optimum zwischen Signalqualität (insb. hohe Punktdichte für den Fit zur Modulbestimmung) und Zeitbedarf (hier: ca. 3 min pro Messstelle) dar. Die kleineren realisierbaren Messfrequenzen (0,5 kHz & 0,25 kHz) resultieren in doppelt bzw. viermal so großen Messzeiten und bedeuten somit (neben erhöhtem Zeitaufwand) eine größere Anfälligkeit gegenüber geräte- und/oder probenbedingter Drift. Die höchstmögliche Frequenz von 2 kHz kommt (auch gemäß Empfehlung von Bruker) nicht infrage, weil die Punktdichte der Messkurven im Wechselwirkungsbereich zu klein ist für einen verlässlichen Modulfit. Zudem besteht bei 2 kHz die Gefahr, dass der Messsondenhalter, also die Einspannung des Cantilevers, in eine Resonanz kommt (Schaukelschwingung bei ~2 kHz bei konventionellen Haltern [244]).

Die *Scangeschwindigkeit* ergibt sich aus dem Zeitbedarf pro Rasterzeile, welcher wiederum abhängt von der *Messfrequenz* und der Pixelgröße. Der vom Messprogramm automatisch ermittelte Wert beträgt hier 0,975 Hz, d. h. es werden im Mittel 0,975 Rasterzeilen pro Sekunde abgefahren, und der Zeitbedarf pro Rasterzeile beträgt 1/0,975 s ≈ 1,03 s. Mit der gewählten *Pixelzahl pro Zeile* von 256 bedeutet dies einen Zeitbedarf von 1,03/256 s ≈ 4 ms pro Rasterpunkt. Dieser Wert ist viermal höher als die Dauer einer 1 kHz-Oszillation (1 ms), d. h. pro Rasterpunkt finden im Mittel 4 Oszillationen statt. Dies spiegelt den Zeitbedarf für ein sauberes Rastern wider, insb. das Nachregeln der Ausgangshöhe des Cantilevers zum Erreichen der vorgegebenen PeakForce.

Die *Oszillationsamplitude* muss (bei gegebener PeakForce und Oszillationsfrequenz) einerseits so groß gewählt werden, dass die Messspitze rechtzeitig von der Probe abreißt und dadurch die Cantileverauslenkung deutlich vor Beginn einer neuen Oszillationsperiode wieder auf 0 geht. Andererseits muss die Amplitude möglichst klein sein, um eine große Kontaktzeit und somit eine hohe Punktedichte im Kontaktbereich einzustellen. Der nach diesen beiden Kriterien ermittelte Amplitudenwert beträgt für beide PUs 100 nm (maximaler Verfahrweg[167] = 200 nm).

Im Messprogramm können, zwecks manueller Analyse, Messkurven der PF-QNM mit der Funktion ‚HSDC' (engl. ‚high speed data capture', Hochgeschwindigkeitsdatenerfassung) exportiert werden.

[167] Die Oszillationsamplitude beträgt definitionsbedingt genau die Hälfte des maximalen Verfahrwegs.

Zur Eingrenzung der Dateigröße wird sie lediglich für einzelne Rasterzeilen angewandt (Befehl ‚capture line'). Zur Untersuchung der Frequenzabhängigkeit werden in dieser Arbeit neben der PF-QNM auch *z-Rampen* mit 1 Hz und dem gleichen maximalen Verfahrweg (200 nm) durchgeführt und die zugehörigen Messkurven exportiert (Erläuterung der *z*-Rampen s. Abschnitt 5.7.6.2). Hierzu dient im Messprogramm die Funktion ‚point and shoot', mit der interessierende Rasterpunkte gezielt angefahren und über eine Rampe charakterisiert werden können.

Die in dieser Arbeit vorgegebenen Werte der PeakForce reichen, je nach Messtag und Ziel der Untersuchung, von 70 nN bis 300 nN. Die pro Messung konkreten Werte sowie Sinn und Zweck der Wahl werden in den entsprechenden Ergebnisteilen erläutert.

Der Wert für ‚*deformation force level*' (s. Abschnitt 5.7.2.2) ist mit 15 % so gewählt, dass das resultierende Deformationssignal eine möglichst gute Näherung der maximalen Indentierungstiefe ist.

Der relativen Fitgrenzen für das Modulsignal (‚minimum force fit boundary' und ‚maximum force fit boundary', s. Abschnitt 5.7.2.3) betragen 15 – 90 % der maximalen Kraftdifferenz. Die unteren 15 % und oberen 10 % werden ausgelassen, da die Randbereiche grundsätzlich anfälliger gegenüber Messartefakten sind. Konkret spielt bei ‚kleinen' Deformationen die mechanische Instabilität kurz vor Abreißen der Messspitze eine Rolle, und bei ‚großen' Deformationen (kurz nach der Umkehr von Be- zu Entlastung) Artefakte bei leicht fehlerhafter Sync Distance. Die Eignung der jeweils resultierenden absoluten Fitbereiche wird in den Ergebnisteilen diskutiert.

Die *Poisson-Zahl* der Probe wird formal auf 0 gesetzt, da sie in den konkreten Belastungsfällen nicht bekannt ist. Das Modulsignal entspricht dann dem reduzierten Modul gemäß Gl. 5.67 b).

5.7.5.2 Probengeometrie und -herstellung

Für beide PUs werden etwa 3 mm dicke, planparallele Probenplatten hergestellt, die in rechteckige Stücke von etwa 1 x 1 cm^2 geschnitten werden. Die im Vergleich zum deformierten, oberflächennahen Bereich große Probendicke (10^{-9} m vs. 10^{-3} m) stellt sicher, dass sich die Unterlage nicht auf die Messung auswirkt (kein Substrateinfluss). Die im Vergleich zu den Messstellen große laterale Ausdehnung der Probenstücke (10^{-6} m vs. 10^{-2} m) ermöglicht es, *mehrere Messstellen* im *Probenzentrum* abzurastern. Die äußeren Probenbereiche (Abstand vom Probenrand > 3 mm) werden nicht gemessen zur Vermeidung von Randeffekten.

Es müssen möglichst glatte Oberflächen erzeugt werden, um rauigkeitsbedingte Artefakte (insb. bei der Modulermittlung) zu vermeiden oder zumindest zu minimieren. Im Fall von *PU9010* bildet der zu Anfang noch niederviskose Reaktivansatz eine glatte Grenzfläche zur Luftseite hin aus (s. auch Kap. 6.1.4). Es ist also ausreichend, den Ansatz in eine Form zu gießen und die Probenoberseite während der Vernetzung staubfrei zu halten. Konkret dient hierfür eine ca. 4 mm tiefe Schachtel

aus Polystyrol (Füllhöhe ca. 3 mm, s. o.). Im Fall von *Körapur* kann infolge der hohen Ansatzviskosität keine glatte Oberfläche durch Gießen erzeugt werden. Stattdessen muss eine Grenzfläche zu einem glatten Substrat (durch Andrücken) erzeugt werden. Die Adhäsion zwischen Körapur und Substrat darf dabei nicht zu groß sein, damit das Substrat zerstörungsfrei abgelöst werden kann. Ergebnisse von Voruntersuchungen ergeben, dass sich hierfür Platten aus Polystyrol (‚PS') gut eignen (s. Kap. 6.2.4). Der pastöse Reaktivansatz wird auf einer PS-Platte verteilt und mit einer zweiten PS-Platte platt gedrückt. Das Ablösen der so erzeugten Körapur-Platte von den PS-Platten erfolgt manuell, am zweiten Tag der Raumtemperaturvernetzung. In diesem nur partiell vernetzten Zustand kann Körapur mühelos und (augenscheinlich) rückstandsfrei abgezogen werden.

5.7.5.3 Messablauf

Der wichtigsten Arbeitsschritte der durchgeführten PeakForce QNM-Messungen (pro Messtag) sind unten zusammengefasst. Besonderheiten im Vorgehen bei den Alterungsuntersuchungen (Messabfolge bzw. -reihenfolge) sind in den betreffenden Ergebnisteilen (Kap. 8 und 9) vermerkt.

1) Laden der Messparameter
2) Einbau der Messsonde in das Rasterkraftmikroskop
3) Justage des Laserstrahls
4) Kalibrationen der PF-QNM (s. Abschnitt 5.7.4)
5) Montage der zu messenden Probe(n) auf dem Probenteller des SFMs:
   i. d. R. Festkleben mittels Korrekturfluid, bei PU9010 alternativ auch über Vakuum
6) Positionieren der zu messenden Probe unter die Messsonde durch manuelles Verfahren des Probentellers
7) Annähern der Messspitze an die Probenoberfläche:
   so, dass das integrierte Lichtmikroskop scharfe Bilder liefert
8) Suche und Wahl eines staubfreien Messbereichs im Probenzentrum (Abstand von Rand mind. 3 mm, s. Abschnitt 5.7.5.2) anhand der im Lichtmikroskop gesehenen Probenoberfläche
9) Kontaktieren der Probenoberfläche (‚engage'), danach automatisch Start der PF-QNM
10) Anpassung der PeakForce und ggf. der Scangröße
11) ggf. Optimierung der Messkurven über die Funktion ‚auto config' zum Herausrechnen von Störsignalen, s. Abschnitt 5.7.4.2 (sehr selten benötigt)
12) Aufnahme der Messsignale für einen Scan im gesamten Messbereich (‚capture next')
13) ggf. Speicherung von Messkurven einer Rasterzeile über HSDC und/oder Durchführung von *z*-Rampen auf ausgewählten Rasterpunkten (s. Abschnitt 5.7.5.1)
14) bei anschließender Messung einer neuen Messstelle derselben Probe: Hochfahren der Messsonde über die Funktion ‚withdraw' und Wiederholung der Schritte 8) – 13)
15) bei anschließender Messung einer anderen Probe: Hochfahren der Messsonde + zusätzlich zügiges, manuelles Hochfahren; Wiederholung der Schritte 6) – 13)

5.7.6 ‚Quantitative Nanomechanik': kritische Beurteilung

Zum Abschluss der Ausführungen zur Methodik der PeakForce QNM werden in diesem Unterkapitel die wichtigsten möglichen Fehlerquellen zusammengefasst (Abschnitt 5.7.6.1) sowie speziell für die Modulbestimmung relevante Aspekte vertieft (Abschnitt 5.7.6.2). Die Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen bildet die Grundlage für verlässliche Messdaten bzw. für die korrekte Interpretation der Messergebnisse. Schließlich wird ein vorläufiges Fazit darüber gegeben, unter welchen Umständen tatsächlich von *quantitativen* Messungen geredet werden kann (Abschnitt 5.7.6.3).

5.7.6.1 Zusammenfassung möglicher Fehlerquellen

Tab. 5.10: Übersicht zu möglichen Fehlerquellen bei den PeakForce QNM-Signalen (außer Höhensignal) und den daraus resultierenden methodischen Anforderungen für quantitative Messungen

#	Fehlerquelle allgemein	Fehlerquelle konkret	betroffene Signale	Kommentar / resultierende methodische Anforderung
1	Probe	Oberflächenneigung	alle	planparallele Probengeometrie
2		topographische Strukturen in der Größenordnung der Messspitze	alle	- topographiebedingte Artefakte, beim Modulsignal z. B. infolge der Abweichung von der ebenen Substratgeometrie - Probenherstellung: möglichst glatte Oberflächen erzeugen
3		Poisson-Zahl ν	Modul	wenn ν unbekannt (insb. bei ratenabhängigem Verhalten): Angabe des reduzierten Moduls E^* (für z. B. ν = 0,2 – 0,5: Probenmodul um 4 – 25 % kleiner als E^*, s. Gl. 5.67 b))
4	Probe, Messspitze	Kontaminationen	alle	- modifizieren die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe - Versagen des DMT-Modells möglich - Probe bestmöglich reinigen - frische Messspitze verwenden
6	Cantilever	Federsteifigkeit nicht passend zur Probensteifigkeit	v. a. Modul	- zu steif: Cantileverauslenkung zu klein und Kraftsignal verrauscht - zu weich: Probendeformation zu klein, Beitrag zum relativen Fehler im Modulsignal dann z. B. 38 % [245]
7	Laserjustage, Cantileveroberfläche	Streulicht, unerwünschte Cantileverbewegungen (s. Kap. 5.7.4.2)	alle	- Messsonde mit hochreflektiver Beschichtung (Signalmaximierung) - korrekte Fokussierung des Lasers - schwingungsarmer Standort des SFMs
8	Kalibration	Federsteifigkeit	alle	relativer Fehler bei vorkalibrierten Sonden von Bruker: ± 10 % (s. Abschnitt 5.7.5.1)
9		Deflection Sensitivity		Fehler bei korrekter Kalibration: ~5 % [245]
10		Sync Distance		relativer Fehler bei korrekter Kalibration: ~0,12 %, Beitrag zum relativen Fehler beim Modulsignal dann 3 % [245]
11		PFT Amplitude Sensitivity		relativer Fehler des z-Signals bei korrekter Kalibration: ~1 % [245]

Tab. 5.11: Fortsetzung der Übersicht zu möglichen Fehlerquellen bei den PeakForce QNM-Signalen und den daraus resultierenden methodischen Anforderungen für quantitative Messungen

#	Fehler-quelle allgemein	Fehlerquelle konkret	be-troffene Signale	Kommentar / resultierende methodische Anforderung
12	Kalibration	Spitzenradius	Modul	relativer Fehler bei vorkalibrierten Sonden von Bruker: ± 15 % (s. Abschnitt 5.7.5.1)
13	DMT-Modell	DMT-Modell grundsätzlich ungeeignet (z. B. bei viskoelastischen Proben)	Modul	phänomenologische Anwendbarkeit und Interpretierbarkeit der Ergebnisse überprüfen (s. Abschnitt 5.7.6.2)
14		Ermittlung des Kontakt-punkts / Abreißpunkts	Modul	Algorithmus der Echtzeitanalyse unbekannt, s. Abschnitt 5.7.6.2
15	Mess-parameter	PeakForce	grund-sätzlich alle	- wenn zu klein: Probe nicht ausreichend indentiert, Kraftsignal zu klein - wenn zu groß: Schädigung von Messspitze und/oder Probe - möglichst klein für optimale laterale Auflösung (abhängig vom Kontaktradius)
16		Oszillationsamplitude + PeakForce	Modul	- bestimmt die Zeit des Kontakts zwischen Messspitze und Probe relativ zur Gesamtdauer einer Oszillation - wenn Kontaktzeit zu klein: Datenpunktdichte im Kontaktbereich zu klein - wenn Kontaktzeit zu groß: Cantileveroszillation nicht mehr sauber (zu wenig Zeit zwischen Trennen des Kontakts und Start der nächsten Oszillation)
17		maximum & minimum force fit boundary + PeakForce	Modul	so anzupassen, dass resultierende Fitgrenzen im Gültigkeitsbereich des DMT-Modells liegen (s. Kap. 5.7.3.3 und 5.7.6.2)

5.7.6.2 Speziell für die Modulbestimmung relevante Aspekte

Beim Modulsignal sind neben den bei der Rasterkraftmikroskopie allgemein bekannten Fehlerquellen (Kontamination der Messspitze, topographiebedingte Messartefakte, Schädigung der Messspitze und/oder Probe etc.) und den Kalibrationen der PeakForce QNM[168] weitere Faktoren zu beachten, welche nachfolgend angesprochen werden. Hinsichtlich der quantitativen Belastbarkeit des Modulsignals stellt sich grundsätzlich die Frage, ob bzw. wie das in der Echtzeitanalyse implementierte DMT-Modell anwendbar ist.

Die Eignung des DMT-Modells hängt u. a. von der *Probensteifigkeit* und der *Wechselwirkung mit der Messspitze* ab. Wie in Kap. 5.7.3 dargelegt, versagt das DMT-Modell bei *nachgiebigen* Proben mit *hoher* Adhäsion zur Messspitze, und die Modulwerte der Echtzeitanalyse sind in solch einem Fall nicht verlässlich.

[168] Gemäß der von Bruker publizierten Fehlerrechnung ergibt sich bei korrekt durchgeführter Kalibration und einer zur Probensteifigkeit passenden Messsonde eine Unsicherheit im Modul von 15 % [245].

Zudem sind Abweichungen vom beim DMT-Modell angenommenen reibungslosen, reinen Kontakt zwischen Probe und Messspitze zu berücksichtigen. Konkret können *Kontaminationen bzw. Adsorbate*, *Kapillarkräfte* infolge von Wassermenisken und *Reibkräfte* die Wechselwirkungsverhältnisse merklich modifizieren (s. Kap. 5.7.2.4). Dies schlägt sich erwartungsgemäß nicht nur in der Abreißkraft nieder, sondern auch im ermittelten DMT-Modul, denn die zusätzlichen Wechselwirkungsbeiträge können – je nach Abhängigkeit vom Probe-Messspitze-Abstand – die Form der Kraft-Abstands-Kurven modifizieren[169]. Studien zum Einfluss auf den ermittelten DMT-Modul wurden diesbezüglich nicht gefunden. Bruker erwähnt lediglich, dass Kontaminationen die Genauigkeit quantitativer Messungen verringern können [153] und gibt einen Richtwert für die Abreißkraft seiner Messsonden auf Saphir an, welcher charakteristisch ist für eine unkontaminierte Messspitze [244]. Ansonsten existiert gemäß der Literaturrecherche nur eine Publikation [248] (PF-QNM an bainitischem Stahl), bei der von einer Spitzenkontamination berichtet und die Auswirkung auf das Modulsignal spezifiziert wird (starke Abnahme).

Ferner muss die Forderung des DMT-Modells beachtet werden, dass der Kontaktradius a deutlich kleiner sein muss als der Spitzenradius R, wobei die in Kap. 5.7.3 vermerkte Faustregel $a/R < 0{,}4$ gilt. Mit der Korrelation zwischen a und Eindringtiefe δ (Gl. 5.70 a)) ergibt sich z. B. für die in dieser Arbeit verwendeten Messsonden (R = 30 nm), dass das DMT-Modell für $\delta < 5$ nm geeignet ist. Die PeakForce und die Fitobergrenze zur Modulermittlung (anzugeben relativ zur maximalen Kraftdifferenz, s. Kap. 5.7.2.3) sind so anzupassen, dass dieser Maximalwert nicht überschritten wird[170].

Der maximale Fitbereich für die Modulermittlung wird zusätzlich durch die Forderung nach *linear* elastischem Materialverhalten begrenzt. Bei Polymeren ist die elastische Deformation früher oder später stark nichtlinear, d. h. die maximale Eindringtiefe im Versuch bzw. die Fitobergrenze muss so klein sein, dass die Deformation zumindest näherungsweise linear erfolgt[171].

Hinsichtlich der Anwendbarkeit des DMT-Modells ist ferner die *Voraussetzung von isotropem, homogenem Materialverhalten* zu berücksichtigen. Die aus der *oberflächennahen* Deformation erhaltenen Modulwerte sind, je nach Ausprägung von Interphasen und sonstigen Heterogenitäten, nicht repräsentativ für den Bulk bzw. stellen eine örtliche Mittelung dar. Selbst bei ausreichender *lateraler* Auflösung von Heterogenitäten ist zu beachten, dass Heterogenitäten in *tiefer* liegenden (weiter von der Oberfläche entfernten) Schichten merklich zur Materialantwort beitragen können.

[169] Es ist z. B. denkbar, dass Kapillarkräfte das Kraftminimum des Entlastungspfads zu größeren Probe-Messspitze-Abständen verschieben, wobei dieses Kraftminimum beim DMT-Fit dann fälschlicherweise mit dem Kontaktpunkt gleichgesetzt wird.

[170] Angesichts der Abhängigkeit vom Spitzenradius ist es nicht nachvollziehbar, dass Bruker *generische* Werte für eine optimale Eindringtiefe angibt: Letztere sollte laut Bruker [249] *mind.* 2 – 5 nm betragen und bei der relativen Kalibrationsmethode idealerweise 5 – 10 nm groß sein [244] (s. Kap. 5.7.4.1). Gemäß diesen Empfehlungen würde man für R = 30 nm die Faustregel $a/R < 0{,}4$ bereits verletzen.

[171] Auch vor diesem Hintergrund verwundert es, dass Bruker allgemeine Empfehlungen für die einzustellende Eindringtiefe bei der PF-QNM gibt. Abweichungen von der linearen Materialantwort werden (nach dem Wissen des Autors) als mögliche Fehlerquelle von Bruker nicht thematisiert.

Der für Polymere wohl wichtigste Aspekt bei der Modulermittlung ist ihre *Viskoelastizität*. Bei der PF-QNM, d. h. der Messung im kHz-Bereich bei Raumtemperatur, ist für die meisten Polymere infolge ihrer Viskoelastizität *nicht* mit einer Nichtgleichgewichtsantwort zu rechnen. Das DMT-Modell ist dann bestenfalls phänomenologisch anwendbar und ergibt *zeitlich effektive* Modulwerte bzw. *Hochfrequenz*moduli (keine Gleichgewichtswerte). Erstaunlicherweise wird dieser Sachverhalt, und allgemein die viskoelastizitätsbedingte Temperatur- und Ratenabhängigkeit, in der Literatur zur PF-QNM an Polymeren fast flächendeckend ignoriert. Das Benutzerhandbuch von Bruker [153] enthält z. B. keine Hinweise auf Viskoelastizität, obwohl der Anwendungsfokus seitens Bruker auf Polymere gelegt wird, und von Bruker bereitgestellte Zahlenbeispiele für Modulwerte von Polymeren [153, 220] sind nicht mit der zugehörigen Messfrequenz (oder -temperatur) versehen. Es wurden nur zwei Quellen von Bruker über die PF-QNM gefunden, welche die Viskoelastizität von Polymeren erwähnen [221, 245]. Bei den sonst zur PF-QNM an Polymeren gefundenen Arbeiten [226, 227, 250-258] ergibt sich ein ähnliches Bild: Die Viskoelastizität wird nur in einem Fall erwähnt bzw. bei der Dateninterpretation berücksichtigt [250].

Die Ratenabhängigkeit der Deformation von Polymeren kann über die Variation der Messfrequenz der PF-QNM und die Kombination mit Rampen im Hz-Bereich (‚Force Volume') studiert werden (z. B. Bruker [221]: Polyethylen und Polystyrol, Messfrequenz 0,5 Hz – 2 kHz). Der Vergleich der Daten verschiedener Messfrequenzen ist allerdings problematisch, da bei diesen Versuchen die *Indentierungsgeschwindigkeit nicht definiert* ist. Bei der PF-QNM liegt dies u. a. an der harmonischen Cantileverbewegung (vs. zeitlich linear bei Rampen), wobei nur ein Bruchteil der Oszillation in den Indentierungsversuch investiert wird und die Kontaktzeit nicht nur von der Oszillationsfrequenz, sondern auch von der Oszillationsamplitude abhängt. Sowohl bei der PF-QNM als auch bei den zeitlich linearen Rampen liegt zudem das grundlegende Problem vor, dass der Cantilever (gemäß der Natur der Messmethode) bei Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe ausgelenkt wird. Die Geschwindigkeit der Messspitze weicht dann – in Abhängigkeit von der Materialantwort der Probe – von jener der Canti-levereinspannung ab. Diese Problematik ist in Abb. 5.51 anhand eines Rampenversuchs mit 1 Hz und einer PF-Oszillation mit 1 kHz auf Körapur veranschaulicht: Während die z-Position des Canti-levers entsprechend ihrer Regelung zeitlich linear (Rampe) bzw. harmonisch (PF-QNM) ist (Abb. 5.51 oben links), weicht die Separation (Position der Messspitze ausgehend vom tiefsten Punkt) im Kontaktbereich vom zeitlich linearen bzw. harmonischen Verlauf ab (s. gelber Kasten in Abb. 5.51 oben rechts). Noch deutlicher wird dies anhand Abb. 5.51 unten: Die Geschwindigkeit der Messspitze unterscheidet sich im Kontaktbereich deutlich von jener des Cantilevers. Konkret ist sie im Gegensatz zur Cantilevergeschwindigkeit *nicht* konstant (Rampe) bzw. nicht harmonisch (PF-QNM) und im Mittel deutlich kleiner als die Cantilevergeschwindigkeit. Beziffert wird dies durch die Werte in Tab. 5.12. Letztere ergeben außerdem, dass sich die mittlere Indentierungsgeschwindigkeit der Rampe und der PF-QNM im Gegensatz zu den Messfrequenzen 1 Hz und 1 kHz *nicht* um drei Dekaden voneinander unterscheiden, sondern nur um ca.

2,5 Dekaden. Diese Diskrepanz liegt zum einen an der unterschiedlichen Regelung von *z* (stärkere Verlangsamung des Cantilevers am Umkehrpunkt im Fall der harmonischen Bewegung), zum anderen an der Materialantwort der Probe: Körapur reagiert bei 1 kHz deutlich steifer als bei 1 Hz (DMT-Modul ca. 0,5 GPa vs. 6 GPa) und ‚bremst' folglich die Messspitze stärker aus als bei 1 Hz.

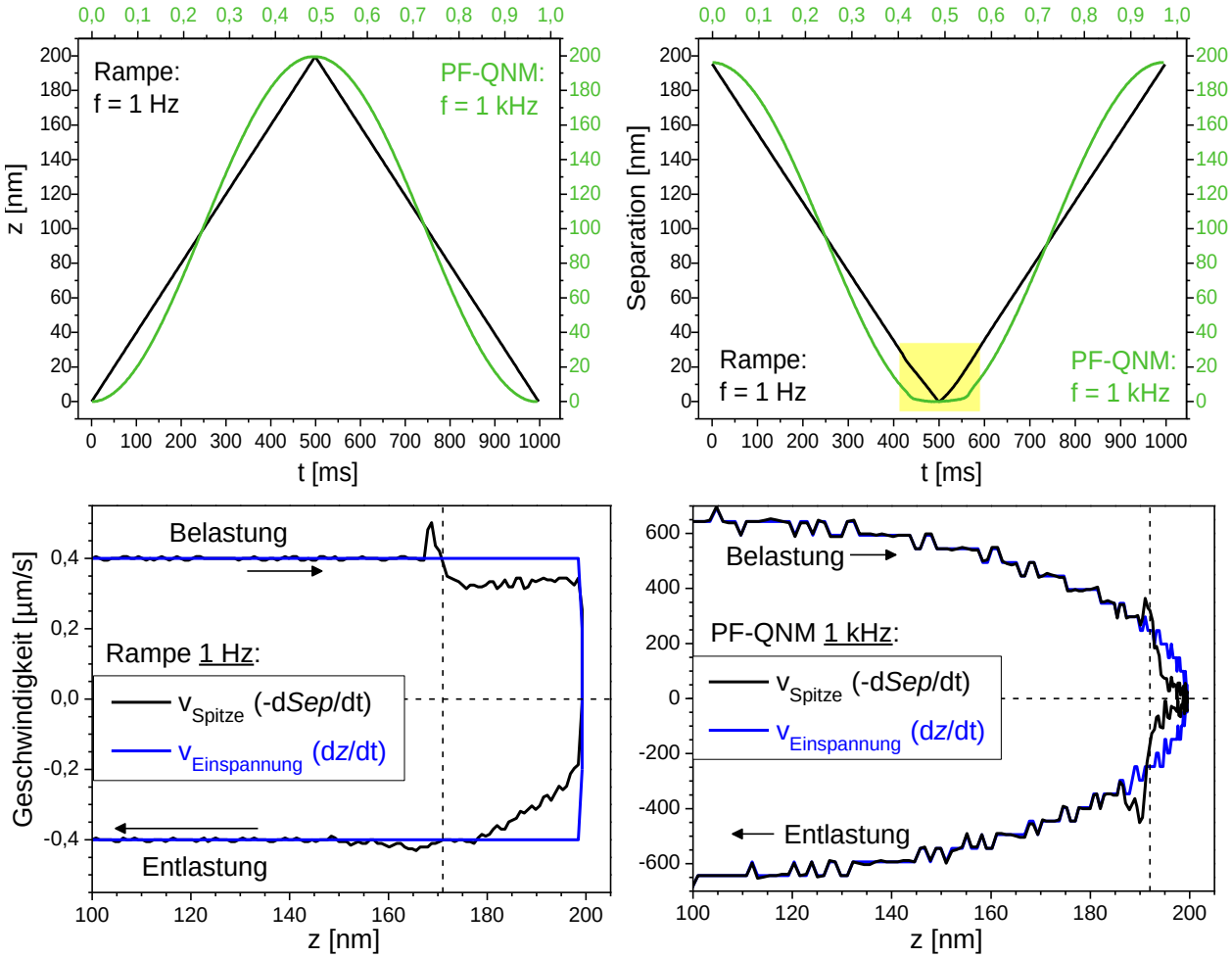


Abb. 5.51: Rampe mit 1 Hz sowie PeakForce QNM mit 1 kHz auf Körapur (Be- und Entlastung, maximaler Verfahrweg des Cantilevers jeweils 200 nm): vertikale Cantileverposition *z* (oben links) und Separation (oben rechts) als Funktion der Zeit sowie Cantilevergeschwindigkeit (d*z*/d*t*) im Vergleich zur Geschwindigkeit der Messspitze (-d*Sep*/d*t*) je als Funktion von z (unten, Rampe links, PF-QNM rechts). Die vertikalen Linien markieren das Kraftminimum des Belastungspfads.

Tab. 5.12: Mittlere Geschwindigkeit von Cantilevereinspannung und der Messspitze der in Abb. 5.51 gezeigten Indentierungsversuche an Körapur im Bereich der Wechselwirkung mit der Probe

	Rampe 1 Hz	**PF-QNM 1 kHz**
Kontaktbereich (ab Kraftminimum des Belastungspfads)	z = 171 – 200 nm Separation = 0 – 23 nm	z = 192 – 200 nm Separation = 0 – 3 nm
mittlere Geschwindigkeit der Cantilever-einspannung (d*z*/d*t*) im Kontaktbereich	0,40 µm/s (Belastung) -0,40 µm/s (Entlastung)	130 µm/s (Belastung) -125 µm/s (Entlastung)
mittlere Geschwindigkeit der Messspitze (-d*Sep*/d*t*) im Kontaktbereich (Indentierungsgeschwindigkeit)	0,32 µm/s (Belastung) -0,32 µm/s (Entlastung)	55 µm/s (Belastung) -40 µm/s (Entlastung)

Die letzte zu erwähnende Unsicherheit bzw. Besonderheit bei der Modulermittlung der PF-QNM ist die Festlegung des Kontakt- bzw. Abreißpunkts zur Zählung der Eindringtiefe δ. Wie in Abb. 5.52 gezeigt, kann eine nur kleine Variation einen erheblichen Einfluss auf den DMT-Fit bzw. den ermittelten Modul haben: Der im Auswerteprogramm implementierte Algorithmus ‚best estimate' definiert den Kontaktpunkt bei einem Separationswert von 4,78 nm, was einen schlechten Fit ergibt, d. h. eine systematische Abweichung zwischen Fit- und Messkurve (Abb. 5.52 oben). Eine geringfügige manuelle Variation des Kontaktpunkts (Abb. 5.52 unten) führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Fit- und Messkurve und einem höheren Korrelationsquadrat (0,98 vs. 0,95), wobei der resultierende Modulwert viel größer ist (+ 30 %) als jener des automatischen Fits (6,0 GPa vs. 4,7 GPa). Während der PeakForce QNM-Messung (Echtzeitanalyse) wird der Kontaktpunkt automatisch festgelegt, d. h. Abweichungen zwischen Fit- und Messdaten infolge eines suboptimalen Kontaktpunkts stellen eine nicht beeinflussbare Fehlerquelle beim Modulsignal dar. Zudem sei daran erinnert, dass beim DMT-Modell Kontakt- und Abreißpunkt gleich sind und dem Hertzschen Kontaktprofil entsprechen, d. h. die Probenoberfläche ist dann *eben*. Real kann hingegen im attraktiven Wechselwirkungsbereich Probenmaterial durch die Messspitze *über* das Niveau der *undeformierten* Oberfläche gezogen werden (Kalottenbildung, insb. bei nachgiebigen Proben), sodass die ausgehend vom Kraftminimum definierte Eindringtiefe δ größer ausfällt als die reale Eindringtiefe (zu zählen ab einem Abstand zwischen Messspitze und *undeformierter* Probenoberfläche von null). Demnach sollte man besser von einem *Referenzpunkt* anstatt einem Kontaktpunkt reden.

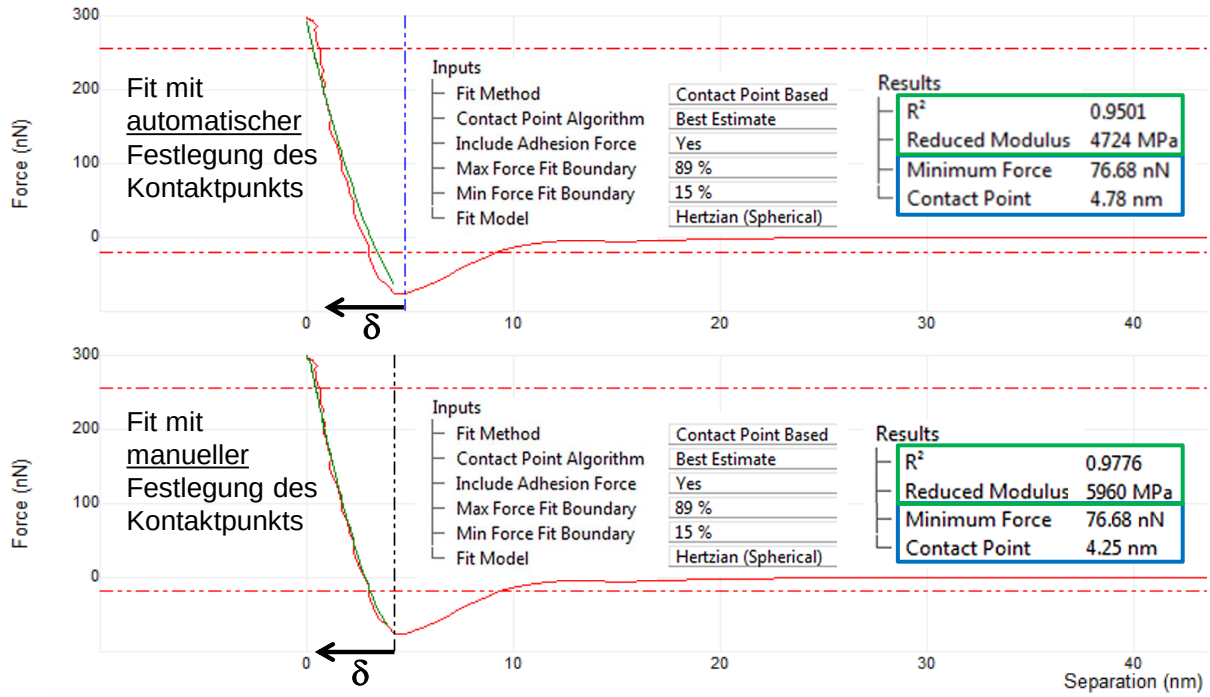


Abb. 5.52: Beispiel für den möglichen Einfluss des für das DMT-Modell verwendeten Kontaktpunkts: Fit einer Kraft-Separations-Kurve von Körapur in *NanoScope Analysis* mit *automatisch* (oben) bzw. *manuell* (unten) festgelegtem Kontaktpunkt. (Das DMT-Modell wird bei der manuellen Analyse in *NanoScope Analysis* als ‚Hertzian' mit ‚Include Adhesion Force' bezeichnet.)

5.7.6.3 ‚Quantitative Nanomechanik': vorläufiges Fazit

Die vorangegangenen Abschnitte verdeutlichen, dass die PF-QNM nur bei Erfüllung zahlreicher methodischer Voraussetzungen *quantitativ* sein kann. Neben den für alle SFM-Techniken relevanten Aspekten (z. B. Laserjustage, Wahl einer für die Probe geeigneten Messsonde, Vermeidung von Kontaminationen, planparallele Proben) betrifft dies die Kalibrationen der PF-QNM (Deflection Sensitivity, Sync Distance und Amplitude Sensitivity) sowie die Wahl sinnvoller Messparameter zum Erhalt sauberer Kraft-Abstands-Kurven und zur erfolgreichen Modulermittlung. Dass quantitative Messungen anspruchsvoll sind, wird durch folgende Angabe von Bruker zur Reproduzierbarkeit des Modulsignals deutlich [220]: Für Wiederholungsmessungen an homogenen Proben mit jeweils zehn gleichen, vorkalibrierten Messsonden (d. h. pro Sonde eigene Laserjustage und Kalibration) wird die maximale relative Standardabweichung mit einem recht großen Wert von 25 % beziffert (vs. maximale relative Standardabweichung pro Messsonde bzw. Kalibration: 6 %).

Bei der Modulermittlung ist die Anwendbarkeit des DMT-Modells essentiell, welche nur für bestimmte Material-Messspitze-Kombinationen und einen sinnvollen Fitbereich gegeben ist[172]. Bei Polymeren ist die Probenantwort viskoelastizitätsbedingt i. d. R. dynamisch und die Anwendbarkeit des DMT-Modells bestenfalls *phänomenologisch* (Ermittlung von *Hochfrequenz*moduli[173]). Da im Messprogramm keine Fitkurven oder Informationen zur Fitqualität einsehbar sind, kann die Verlässlichkeit der Modulwerte nur *manuell* über exportierte Kraft-Abstands-Kurven überprüft werden[174].

Als vorläufiges Fazit ergibt sich somit, dass quantitativ verlässliche Messungen mit der PF-QNM einer intensiven Einarbeitung bedürfen, insb. hinsichtlich der Abstimmung von Messsonde und -parametern auf das zu untersuchende Material. Die Einschätzung von Bruker, dass die Nutzung der PF-QNM ‚einfach' (engl. ‚easy to use') sei [220], mag im Fall einer *qualitativen* Materialcharakterisierung zutreffen (korrekte Detektion von Materialkontrasten); bzgl. *quantitativer* Messungen (insb. Modulmessung) ist diese Aussage hingegen nicht auf Anhieb nachvollziehbar.

[172] Es sei daran erinnert, dass die Vorgabe sinnvoller Fitgrenzen sehr umständlich ist, da diese nicht als Eindringtiefe (unabhängige Variable), sondern nur relativ zur maximalen *Kraftdifferenz* (abhängige Variable) angegeben werden können (s. Kap. 5.7.2.3). Der zugehörige *Eindringtiefen*bereich ist somit stets von der PeakForce *und* der Materialantwort abhängig; ferner ist seine Abhängigkeit vom Radius der Messspitze zu beachten.

[173] Wie in Abschnitt 5.7.6.2 erläutert, sind effektive Modulwerte verschiedener Messfrequenzen (infolge der nicht genau definierten Indentierungsgeschwindigkeit bzw. -rate) nicht gut miteinander vergleichbar. Zur Erforschung von Viskoelastizität hat Bruker inzwischen eine geeignetere SFM-Methode entwickelt, bei der die Probe an jedem Rasterpunkt durch den Cantilever mit einer Vorkraft belastet wird und dann – analog zur makroskopischen dynamisch-mechanischen Analyse – einer harmonischen Schwingung mit *definierter Frequenz* unterzogen wird (‚AFM-n-DMA', ‚n' für ‚nano', Vorstellung der Methode im Jahr 2019 [259]). Es ist jedoch zu beachten, dass weiterhin die *Cantilever*position und nicht die Position der *Messspitze* bzw. die Indentierungstiefe geregelt wird. Folglich hängt die Amplitude der Indentierungstiefenoszillation von der Probensteifigkeit ab und ist infolge der Cantileverauslenkung nach oben (repulsiver Wechselwirkungsbereich) stets kleiner als jene der Cantileveroszillation.

[174] Diesbezüglich ist es verwunderlich, dass in den gefundenen Arbeiten zur PF-QNM an Polymeren [226, 227, 250-258] weder die Fitqualität diskutiert (keine Darstellung von Mess- und Fitkurven oder Angaben zur statistischen Güte der Fits) noch der Fitbereich spezifiziert wird.

6 Ergebnisse: trockener Referenzzustand (Bulk)

Dieses Kapitel widmet sich primär der Frage, inwiefern sich der durch die Herstellung erzielte Ausgangszustand als Referenz für die gealterten Proben eignet. Konkret muss der Ausgangszustand stabil und reproduzierbar sein, um alterungsbedingte Veränderungen sicher identifizieren zu können. Der Begriff ‚Stabilität' bezieht sich auf die Eigenschaftskonstanz bei Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur; mit ‚Reproduzierbarkeit' ist Gleichheit verschiedener Proben und Reaktionsansätze im Rahmen der Messstreuung gemeint.

6.1 Basisklebstoff PU9010

6.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010)

Untenstehende ATR-Spektren (Abb. 6.1) geben den maximal vernetzten, trockenen Ausgangszustand von PU9010 wieder[175]. Der Vergleich zweier Ansätze und verschiedener Zeitpunkte nach der Vernetzung (Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) ergibt jeweils keine messbaren Unterschiede. Somit sind Stabilität und Reproduzierbarkeit des trockenen Ausgangszustands aus IR-spektroskopischer Sicht belegt. Dies betrifft nicht nur die Chemie, sondern auch die Morphologie im Sinne des Gleichgewichts von wasserstoffbrückengebundenen (‚H-geb.') und freien (d. h. nicht H-gebunden) Urethangruppen (s. Kap. 3.2): Die Form der aus freien und H-gebundenen Anteilen bestehenden Amin- und Carbonylstreckschwingungsbande (Amin: 3460 – 3210 cm^{-1}, Carbonyl: 1765 – 1650 cm^{-1}) ist jeweils konstant, d. h. es finden keine Umlagerungen statt[176]. Bei der Carbonylbande sei noch auf die fehlende Bande der stark H-gebundenen Harnstoff-Carbonyle (1645 cm^{-1} bis 1636 cm^{-1} [1, 84, 85, 88, 89]) verwiesen – Harnstoff (aus der Nebenreaktion von Isocyanat mit Wasser) ist also, wie erwünscht, *nicht* in einer nennenswerten Menge vorhanden.

Im Hinblick auf die Stabilität ist anzumerken, dass Spuren von nicht reagierten Isocyanatgruppen und Uretdion (dimerisiertes Isocyanat) nachweisbar sind: Bei 2270 cm^{-1} (ν_a-N=C=O) und 1780 cm^{-1} (ν-C=O von Uretdion) liegt die charakteristische Bande je knapp oberhalb der Auflösungsgrenze. Das nachgewiesene Uretdion stammt aus der Isocyanatkomponente (Kap. 4.1.1.2) und ist in trockenen Bedingungen bis ~120 °C stabil (s. Kap. 3.1.3). Zum Übrigbleiben von Isocyanat trotz ursprünglich stöchiometrischem Reaktionsansatz[177] und geeignetem Vernetzungsregime ist zu sagen, dass sterisch bedingt nicht alle Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen reagieren können

[175] Die Spektren sind repräsentativ für den Bulk, s. Kap. 5.4.7.

[176] Die COC-Banden (Ethergruppe der Ethersegmente bzw. Alkoxygruppe von Urethan) enthalten erwartungsgemäß ebenfalls Anteile von freien und H-gebundenen Spezies (s. Kap. 3.2). Diese sind allerdings, infolge der starken Überlagerung mehrerer Banden im interessierenden Wellenzahlbereich (Einhüllende bei 1180 – 1000 cm^{-1}), nicht diskriminierbar (s. auch Kap. 8.1.1).

[177] Einwaage- und Mischungsfehler bei der Probenherstellung sind im Licht der sehr guten Reproduzierbarkeit auszuschließen. Als herstellungsbedingte Fehlerquelle kommt ansonsten nur noch eine Fehlbestimmung der OH-Zahlen der Polyole durch Covestro infrage, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist.

(räumliches Nichterreichen)[178]. Ob die hier angedeuteten Mengen eine Rolle während der hygrothermalen Alterung spielen (Reaktion mit Wasser zu Harnstoff), wird in Kap. 8.1.1 untersucht.

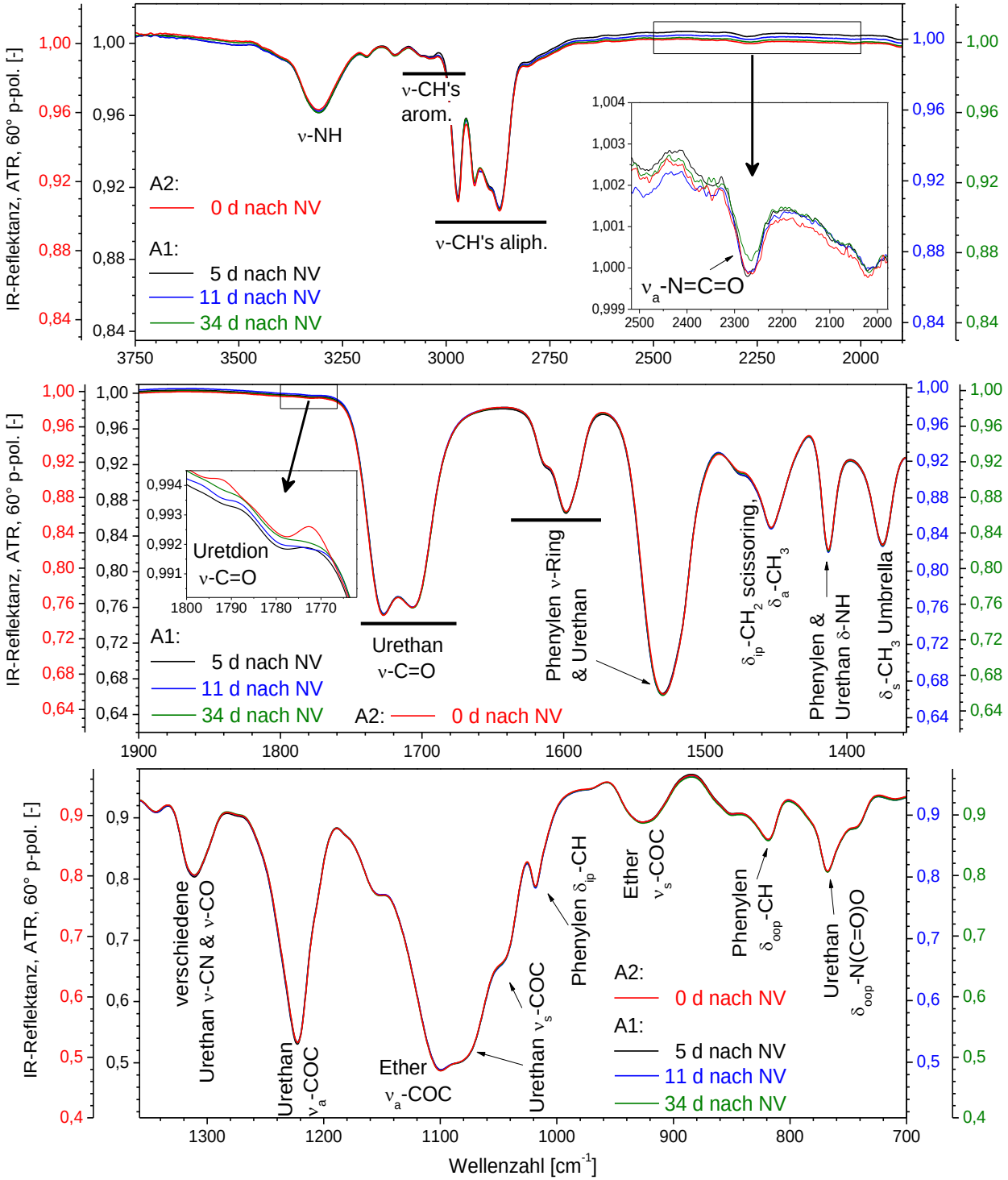


Abb. 6.1: ATR-Spektren von PU9010 im trockenen Referenzzustand für zwei Ansätze (A1 und A2) und und unterschiedliche Lagerdauern (Raumtemperatur, getrocknete Luft) nach der Nachvernetzung

[178] Gemäß dem chemischen Gleichgewicht *Isocyanat* + *Hydroxyl* ⇔ *Urethan* muss stets eine Restmenge an Isocyanat existieren. Eine nachweisbare Konzentration infolge des Gleichgewichts ist hier aber auszuschließen, da das Gleichgewicht erst ab etwa 120 °C messbar zur Isocyanatseite hin verschoben ist (s. Kap. 3.1.1).

6.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010)

In Abb. 6.2 sind die Heizläufe der DSC-Messung einer trockenen, ungealterten Probe gezeigt. Das einzig sichtbare thermische Ereignis ist ein Glasübergang, d. h. es liegen keinerlei Hinweise auf Kristallinität oder Mehrphasigkeit vor. Dieser Befund entspricht den Voraussagen, welche auf Basis der Zusammensetzung des Basis-PU getroffen werden können: Es liegt keine klassische Hart-Weich-Segmentierung vor (keine Hartsegmente aus einem kurzkettigen Diol und MDI, s. Abschnitte 3.2 und 4.1.1), sodass eine Mehrphasigkeit im Sinne von Hart- und Weichdomänen auszuschließen ist. Kristallinität ist somit ebenfalls unwahrscheinlich, da als kristallisierfähige Strukturen nur die Hartdomänen infrage kommen. (Die Polyethersegmente sind stets amorph [46, 55].)

Der Glasübergang im ersten Heizlauf ist, im Gegensatz zum jeweiligen Glasübergang der nachfolgenden Heizläufe, durch einen endothermen Überschwinger (bei ~38 °C), also eine Enthalpieretardation, überlagert. Demnach verfügt ein kleiner Anteil des amorphen PU-Netzwerks im trockenen Referenzzustand über eine gegenüber dem Gros des Netzwerks stärker behinderte kooperative Beweglichkeit. Angesichts des Fehlens der Enthalpieretardation in den Folgeheizläufen kann gefolgert werden, dass der besagte kleine Anteil weiter vom Gleichgewicht entfernt war als das Gros des Netzwerks, und dass der erste Heiz-Kühl-Zyklus diesen Unterschied aus der thermischen Vorgeschichte[179] ‚löscht'.

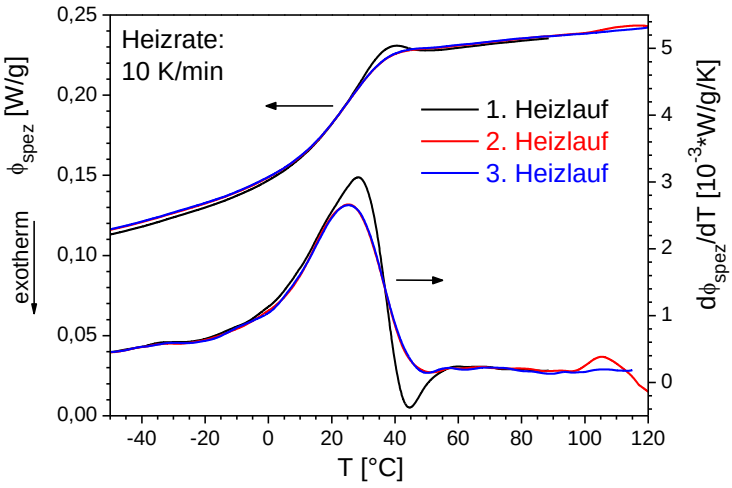


Abb. 6.2: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen 1. Ableitung nach der Temperatur) einer exemplarischen Messung von PU9010 im trockenen Referenzzustand: Vergleich von erstem, zweitem und drittem Heizlauf (Haltezeit bei 125 °C bzw. -75 °C: 10 min, Kühlrate -10 K/min)

Zweiter und dritter Heizlauf unterscheiden sich nicht voneinander; durch die thermische Konditionierung des ersten Zyklus wird also ein definierter Zustand erreicht. Dieser eignet sich somit als Referenz für die DSC-Kurven wasserhaltiger Proben in Kap. 8.1.2. Angesichts der Deckungsgleichheit von Heizlauf 2 und 3 wird im Folgenden der zweite Heizlauf nicht mehr diskutiert und stellvertretend

[179] Bei den hier betrachteten ungealterten Proben handelt es sich bei der thermischen (oder genauer: thermochemischen) Vorgeschichte um das Abkühlen von 60 °C (Ofen im Handschuhkasten) auf Raumtemperatur (getrocknete Luft im Handschuhkasten) bei Abschluss der Nachvernetzung.

nur der dritte betrachtet. (Das Niveau des Wärmestroms im ersten Heizlauf weicht insgesamt nur leicht von jenem der nachfolgenden ab. Das ‚Löschen' der thermischen Vorgeschichte hat demnach kaum Auswirkungen auf die isobare Wärmekapazität im Glas bzw. im viskoelastischen Zustand.)

Die Beurteilung von Stabilität und Reproduzierbarkeit erfolgt nun ausgehend von DSC-Kurven für verschiedene Ansätze und Lagerungszeitpunkte nach der Vernetzung (Abb. 6.3). Die Messkurven der ersten bzw. dritten Heizläufe (Abb. 6.3 oben) sind im Rahmen der Messgenauigkeit jeweils nicht voneinander unterscheidbar. Die Kalorik bestätigt somit, wie auch die IR-Spektroskopie, die sehr gute Reproduzierbarkeit der Probenherstellung.

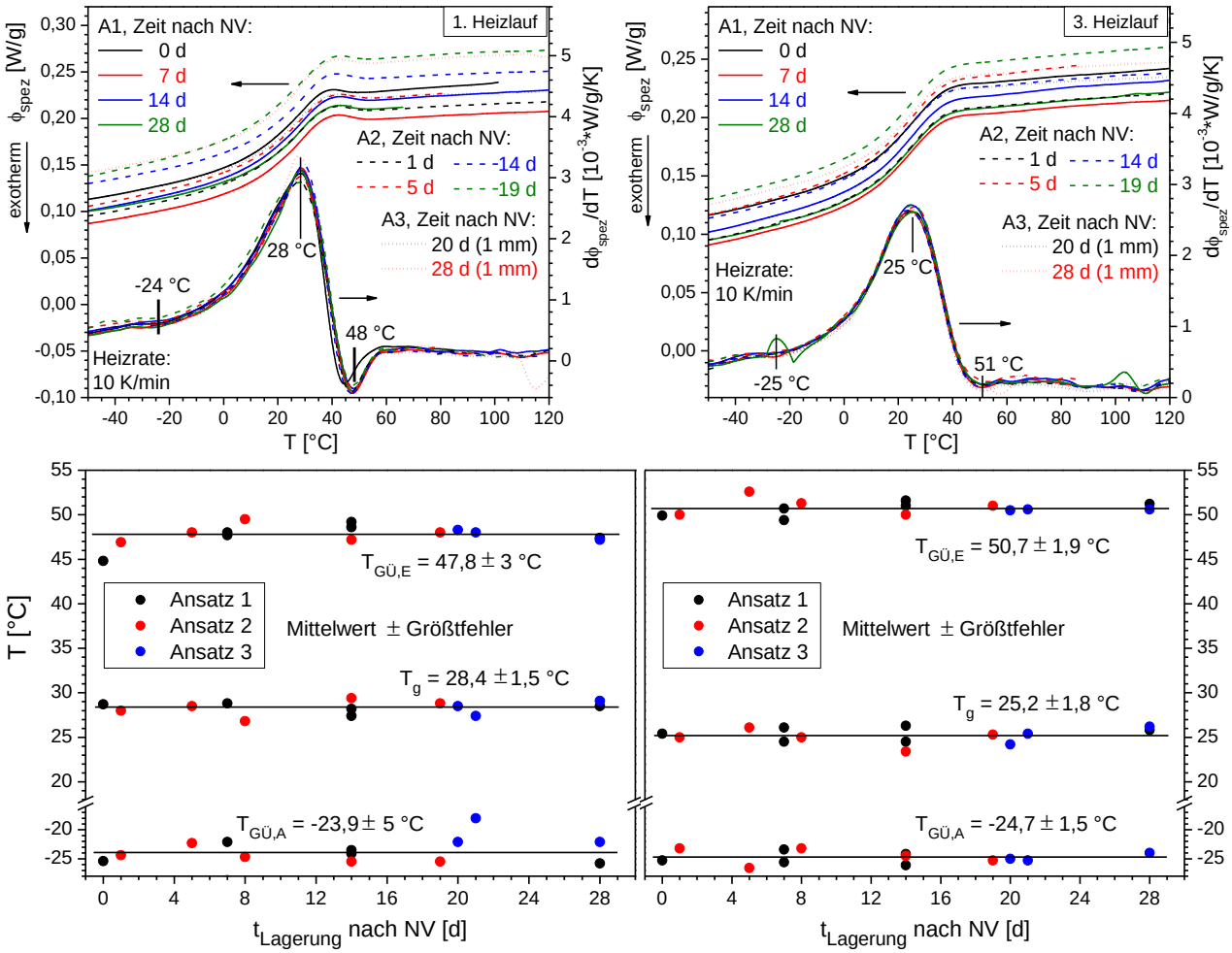


Abb. 6.3: Oben: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur) von PU9010 für drei Ansätze und verschiedene Zeiten der Lagerung (Raumtemperatur, getrocknete Luft) nach der Nachvernetzung: erster Heizlauf (links) und dritter Heizlauf (rechts)
Unten: charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs von PU9010 für drei Ansätze und verschiedene Zeiten nach Nachvernetzung (Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft): erster Heizlauf (links) und dritter Heizlauf (rechts)

Des Weiteren ist durch die zeitliche Konstanz von Messkurven und charakteristischen Temperaturen des Glasübergangs (Anfangs- und Endtemperatur, Glasübergangstemperatur) – s. Abb. 6.3 – die Stabilität des trockenen Ausgangszustands aus kalorischer Sicht belegt. Dies gilt auch für den

ersten Heizlauf, d. h. den Zustand vor ‚Löschen' der thermischen Vorgeschichte: Es ist lediglich eine geringfügige Verschiebung im Bereich der Enthalpieretardation bis 1 d Lagerung nach der Nachvernetzung zu verzeichnen, und danach ist der erste Heizlauf konstant.

Insgesamt erstreckt sich der kalorische Glasübergang (3. Heizlauf) über ein großes Temperaturintervalls von ca. -25 °C bis 50 °C, was auf ein breites Spektrum an kooperativer Beweglichkeit hinweist[180]. Die Glasübergangstemperatur beträgt ca. 25 °C und liegt somit *nicht in der Mitte* des Intervalls. Der kalorische Glasübergang ist also leicht asymmetrisch mit einer verbreiterten Niedertemperaturflanke[181]. Hinsichtlich der mechanischen Charakterisierung ist bei T_g ein stark viskoelastisches Verhalten zu erwarten, insofern die Beanspruchungsfrequenz bzw. –rate hinreichend niedrig ist. Zur Betrachtung von Viskoelastizität wird deswegen bei 26 °C (voraussichtlich maximal viskoelastisch) und bei 40 °C (voraussichtlich schwach viskoelastisch) gemessen. Oberhalb des kalorischen Glasübergangs (> 51 °C) sind infolge der dann hohen kooperativen Beweglichkeit maximal nur geringe bzw. keine messbaren Nichtgleichgewichtsspannungen zu erwarten. Die Untersuchung von Entropieelastizität erfolgt dementsprechend bei 60 °C (= Alterungstemperatur).

Abschließend sind in Abb. 6.4 die charakteristischen Temperaturen des Glasübergangs (Heizlauf 3) für 16 Probenansätze dargestellt. Die gute Reproduzierbarkeit der Probenherstellung wird erneut bestätigt, und somit auch die Eignung der Proben für die Alterungsuntersuchungen. Im Vergleich zu den Werten in Abb. 6.3 rechts unten ist lediglich der Größtfehler der Anfangstemperatur deutlich höher (9 K vs. 1,5 K). Grund hierfür ist, dass der Beginn der *weit auslaufenden* Niedrigtemperaturflanke in manchen Fällen nicht sicher identifiziert werden kann.

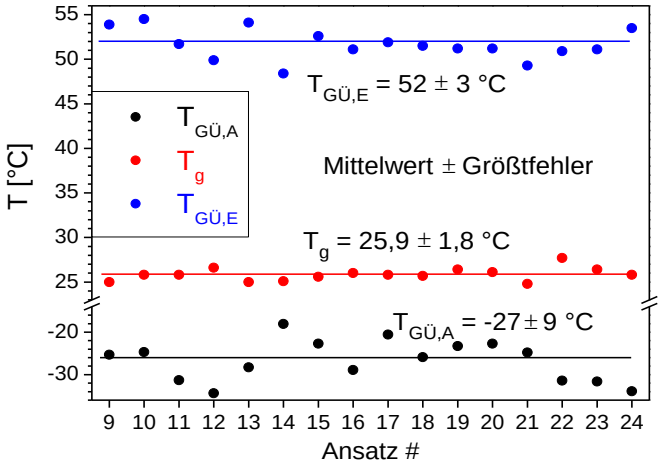


Abb. 6.4: Charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs im dritten Heizlauf aus Einzelmessungen von 16 Probenansätzen

[180] Selbstverständlich ist die Breite des kalorischen Glasübergangs hier nicht nur durch die kooperative Dynamik im *Gleichgewicht* bedingt, sondern ebenfalls durch die Messkinetik.

[181] Analoges gilt für den Glasübergang des *ersten* Heizlaufs (s. Abb. 6.3). Hinsichtlich der kooperativen Beweglichkeit sind die Glasübergänge von Heizlauf 1 und 3 nicht näher miteinander vergleichbar, da die abgelesenen T_g und $T_{GÜ,E}$ in Heizlauf 1 infolge der Überlagerung mit der Enthalpieretardation womöglich korrumpiert sind. (Diesbezüglich stellt Körapur ein Extrembeispiel dar, s. Abb. 6.36 und Abb. 6.37 in Kap. 6.2.2.)

6.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010)

Die mechanische Charakterisierung des trockenen Referenzzustands beinhaltet neben der Untersuchung hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Stabilität (Abschnitt 6.1.3.1) und einer Übersicht zur Temperatur- und Ratenabhängigkeit (Abschnitt 6.1.3.2) auch Betrachtungen zur Ermittlung des mechanischen Moduls (Abschnitte 6.1.3.3 bis 6.1.3.5) sowie zur rheologischen Modellierung der Viskoelastizität (Abschnitt 6.1.3.6).

Hinsichtlich der Modulermittlung ist anzumerken, dass es sich bei PU9010 um ein homogenes Material handelt (Nachweis für den trockenen Referenzzustand s. Kap. 6.1.4, Ausnahme: wassergesättigter Zustand während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F., s. Kap. 9.1) und die kontinuumsmechanische Behandlung physikalische Materialkennwerte (vs. Effektivwerte eines homogenen Ersatzmediums) liefert. Zur Ermittlung des Moduls werden als Materialgesetze das Hookesche und das Neo-Hookesche Gesetz in Erwägung gezogen. Zunächst werden Mehrfachzugversuche zur Ermittlung eines schädigungsfreien Deformationsbereichs vorgestellt (Abschnitt 6.1.3.3). Danach wird die Kompressibilität von PU9010 untersucht (Abschnitt 6.1.3.4), um zwischen der inkompressiblen bzw. der kompressiblen Version des Neo-Hookeschen Gesetzes zu entscheiden. Anschließend wird die Eignung bzw. der Anwendbarkeitsbereich des Hookeschen sowie des Neo-Hookeschen Gesetzes eruiert (Abschnitt 6.1.3.5).

6.1.3.1 Stabilität und Reproduzierbarkeit

Zur Beurteilung von Stabilität und Reproduzierbarkeit des trockenen Referenzzustands dienen Zugversuche bei 26 °C, d. h. bei der kalorischen Glasübergangstemperatur und einer erwartungsgemäß starken Ratenabhängigkeit. Letztere wird in den folgenden Unterkapiteln (6.1.3.2 und 6.1.3.5) belegt und bedeutet für die nun vorgestellten Messungen, dass die Spannungsantwort für die gegebene Dehnrate einen großen Anteil an Nichtgleichgewichtsbeiträgen enthält. Die Wahl von 26 °C als Messtemperatur hat somit zwei Gründe. Erstens sollten durch die Nichtgleichgewichtsantwort eventuell ablaufende Strukturrelaxationen (hier: nach der Nachvernetzung bei Lagerung an Raumtemperatur) besonders gut detektiert werden können, da die so abgetastete Polymerdynamik i. d. R. sensibel gegenüber Strukturänderungen ist. Zweitens verhindert die Charakterisierung bei 26 °C (Messtemperatur = Lagerungstemperatur), dass die während der Lagerung eventuell ablaufenden Strukturrelaxationen während des Zugversuchs unzulässig beschleunigt werden (bei zu hoher Messtemperatur) und die Versuchsergebnisse somit nicht mehr eventuelle Instabilitäten des Ausgangszustands nach der Vernetzung widerspiegeln.

Untenstehende Abbildung zeigt Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Zeitpunkte nach der Nachvernetzung eines ausgewählten Ansatzes (Abb. 6.5 links, Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft) sowie für drei Ansätze je nach 1 Monat Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft (Abb. 6.5 rechts). Es sind keine Unterschiede zwischen verschiedenen Zeitpunkten

bzw. verschiedenen Ansätzen zu verzeichnen. Somit sind Stabilität und Reproduzierbarkeit des trockenen Referenzzustands nicht nur IR-spektroskopisch und kalorisch, sondern auch mechanisch belegt. Der durch die Probenherstellung erzielte Ausgangszustand weist also keine messbaren Relaxationen nach der Nachvernetzung auf, und seine Eignung als Referenz zu alterungsbedingten Veränderungen ist bewiesen.

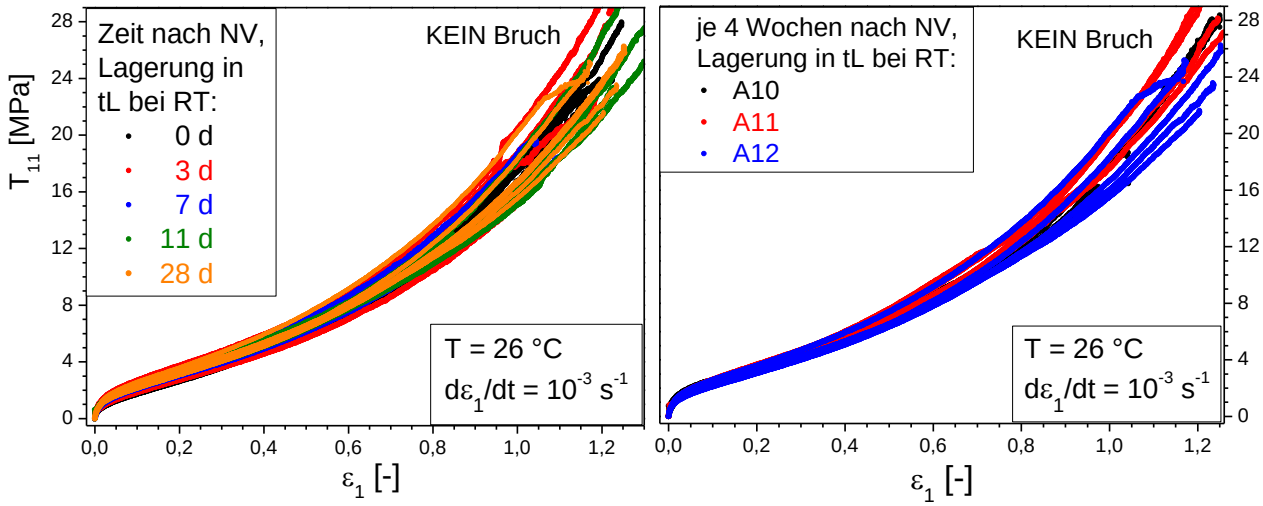


Abb. 6.5: Spannungs-Dehnungs-Kurven von PU9010 für verschiedene Zeitpunkte nach der Nachvernetzung (Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, links) und für drei Ansätze (A10/A11/A12, rechts) für uniaxialen Zug bei 26 °C mit einer Dehnrate von 10^{-3} s^{-1} (Sollwert ab ε_1 = 0,002 erreicht)

6.1.3.2 Deformationsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Dehnrate – Übersicht

Zur Untersuchung des temperatur- und dehnratenabhängigen Deformationsverhaltens des trockenen Referenzzustands sind in Abb. 6.6 je repräsentative Einzelmessungen (1 pro Temperatur-Raten-Kombination) miteinander verglichen[182]. Neben der Auftragung der wahren Spannung gegen die Längsdehnung (Abb. 6.6 links) ist vorgreifend auch die Auftragung gemäß dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz (Abb. 6.6 rechts, Diskussion s. Abschnitt 6.2.3.5) dargestellt. In beiden Auftragungen ist eine starke Dehnratenabhängigkeit bei 26 °C (= kalorische Glasübergangstemperatur) zu erkennen. Insbesondere fällt die Spannungsantwort bei der höheren Dehnrate stärker aus, was auf den erhöhten Anteil an Nichtgleichgewichtsspannungen zurückzuführen ist. Dieser Befund bestätigt die Einschätzung, dass bei der kalorischen Glasübergangstemperatur eine stark ausgeprägte Viskoelastizität bzw. allgemein eine deutliche Dehnratenabhängigkeit vorliegt (s. Kap. 6.1.2). Für die Messtemperaturen von 40 °C und 60 °C zeigen die Kurven augenscheinlich keine Steifigkeitsunterschiede. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem kalorischen Glasübergang, der für 40 °C (Ende der Hochtemperaturflanke) bzw. 60 °C (> $T_{GÜ,Ende}$) auf eine hohe kooperative Beweglichkeit und somit auf eine nur schwache Viskoelastizität bzw. auf Entropieelastizität hinweist. Dass

[182] Wenn nicht anders im Graph vermerkt, wurde bis zum Bruch gemessen. Der Messbereich bei Messungen ohne Bruch ist methodisch bedingt auf eine Längsdehnung von etwa 100 % beschränkt.

bei 60 °C *entropie*elastisches Verhalten und bei 40 °C nahezu entropieelastisches Verhalten vorliegt, wird in Abschnitt 6.1.3.5 bewiesen. Zur Einschätzung der Ratenabhängigkeit auf Basis des kalorischen Glasübergangs ist anzumerken, dass sie nur für den *elastischen* Deformationsbereich gilt, denn die Messkurven bei 40 °C und 60 °C zeigen klar, dass der Probenbruch dehnratenabhängig ist (Abnahme von Bruchspannung und -dehnung mit steigender Temperatur und abnehmender Dehnrate, detaillierte Diskussion des Bruchverhaltens s. Kap. 8.1.3). Die Temperaturabhängigkeit im elastischen Deformationsbereich wird in Abschnitt 6.1.3.5 genauer untersucht. Zuletzt sei erwähnt, dass die S-Form der Kurven bei 26 °C nicht im Sinne von Hyperelastizität interpretiert werden darf, denn es handelt sich *nicht* um die Gleichgewichtsantwort (s. o.). Zudem müsste nachgewiesen werden, dass der *gesamte* Bereich frei von Schädigung und anderen nicht zu Hyperelastizität gehörenden Vorgängen ist.

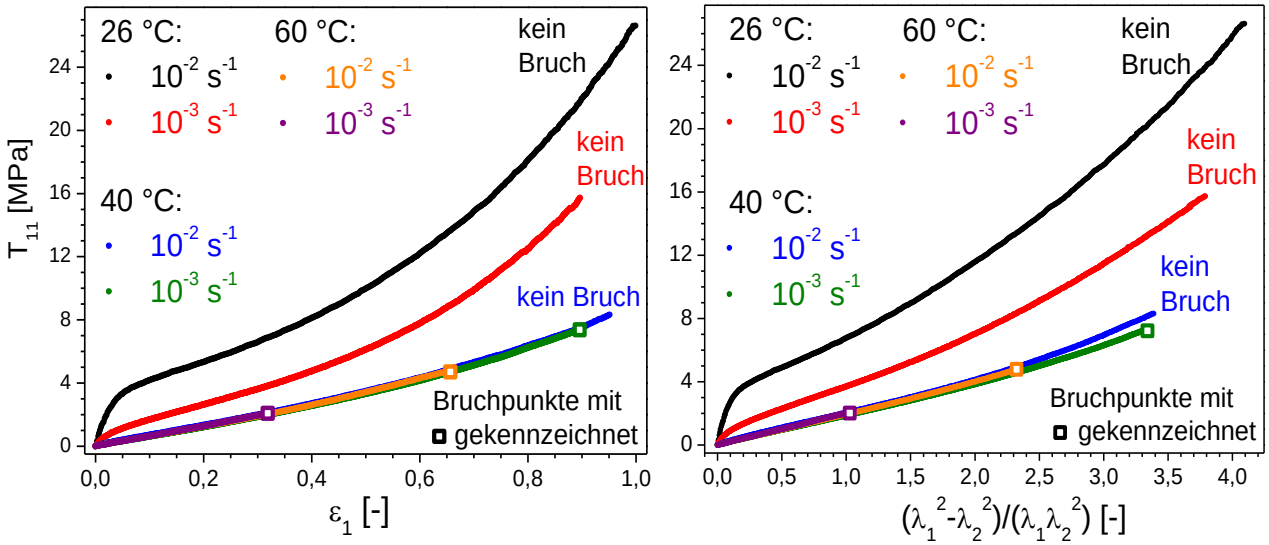


Abb. 6.6: Spannungs-Dehnungs-Kurven (links) und Auftragung der wahren Spannung gemäß kompressiblem Neo-Hookeschen Gesetz (rechts) für PU9010 im trockenen Referenzzustand für uniaxialen Zug bei 26/40/60 °C mit den Dehnraten 10^{-2} s^{-1} bzw. 10^{-3} s^{-1} (Rohdaten aus [177]). Der Sollwert der Dehnrate ist ab ε_1 = 0,01 bzw. 0,002 erreicht (s. auch Kap. 5.6.4.1).

6.1.3.3 Ermittlung des schädigungsfreien Deformationsbereichs

In diesem Abschnitt wird ein schädigungsfreier und somit grundsätzlich zur Anwendung (visko-) elastischer Materialgesetze geeigneter Deformationsbereich definiert. Hierzu dienen fünf aufeinanderfolgende Zugversuche bei 60 °C (d. h. im entropieelastischen Temperaturbereich, s. voriger Abschnitt und Abschnitt 6.1.3.5) mit 10^{-2} s^{-1} bis einer Dehnung von ε_1 = 40 %, wobei nach Erreichen dieser Dehnung bis zur eingestellten Vorkraft entlastet (Zurückfahren der Traverse mit der Standardgeschwindigkeit der Prüfmaschine) und nach 15 min Wartezeit[183] erneut belastet wird. Die so generierten Daten sind in Abb. 6.7 gezeigt, sowohl in Form von Spannungs-Dehnungs-Kurven

[183] Im Rahmen der Messgenauigkeit relaxiert die Spannung bei 60 °C im Zugversuch instantan. Die Wartezeit wird aber trotzdem eingehalten, um nichtdetektierte Relaxationen zu ermöglichen.

(links) als auch als Auftragung gemäß dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz (rechts). Für beide Darstellungsvarianten ist eine leichte Veränderung zwischen dem ersten und zweiten Zyklus erkennbar, nicht aber zwischen dem zweiten und den nachfolgenden. Gemäß der Spannungs-Dehnungs-Auftragung scheint es, als ob die Spannung zwischen dem ersten und zweiten Durchgang im mittleren Kurvenbereich leicht zunimmt. Diese Tendenz ist in der Neo-Hookeschen Auftragung allerdings nicht vorhanden – hier zeigt sich die Veränderung phänomenologisch als geringfügige Spannungszunahme kurz vor Kurvenende. Die Diskrepanz zwischen den Tendenzen der beiden Auftragungsvarianten zeigt, dass es sich nicht um eine Veränderung der Spannungsantwort handeln kann: Der Neo-Hookesche Deformationsterm steigt stets monoton mit der Längsdehnung und müsste somit ebenfalls eine Spannungszunahme im *mittleren* Wertebereich des Deformationsterms ergeben. Vielmehr liegt die Ursache bei der videoextensometrischen Erfassung der Dehnungen (s. Kap. 5.6.4.2), welche bei den beiden Auftragungen unterschiedlich auf der Abszisse berücksichtigt werden: Die Abhängigkeit des Neo-Hookeschen Deformationsterms von der Längsdehnung im

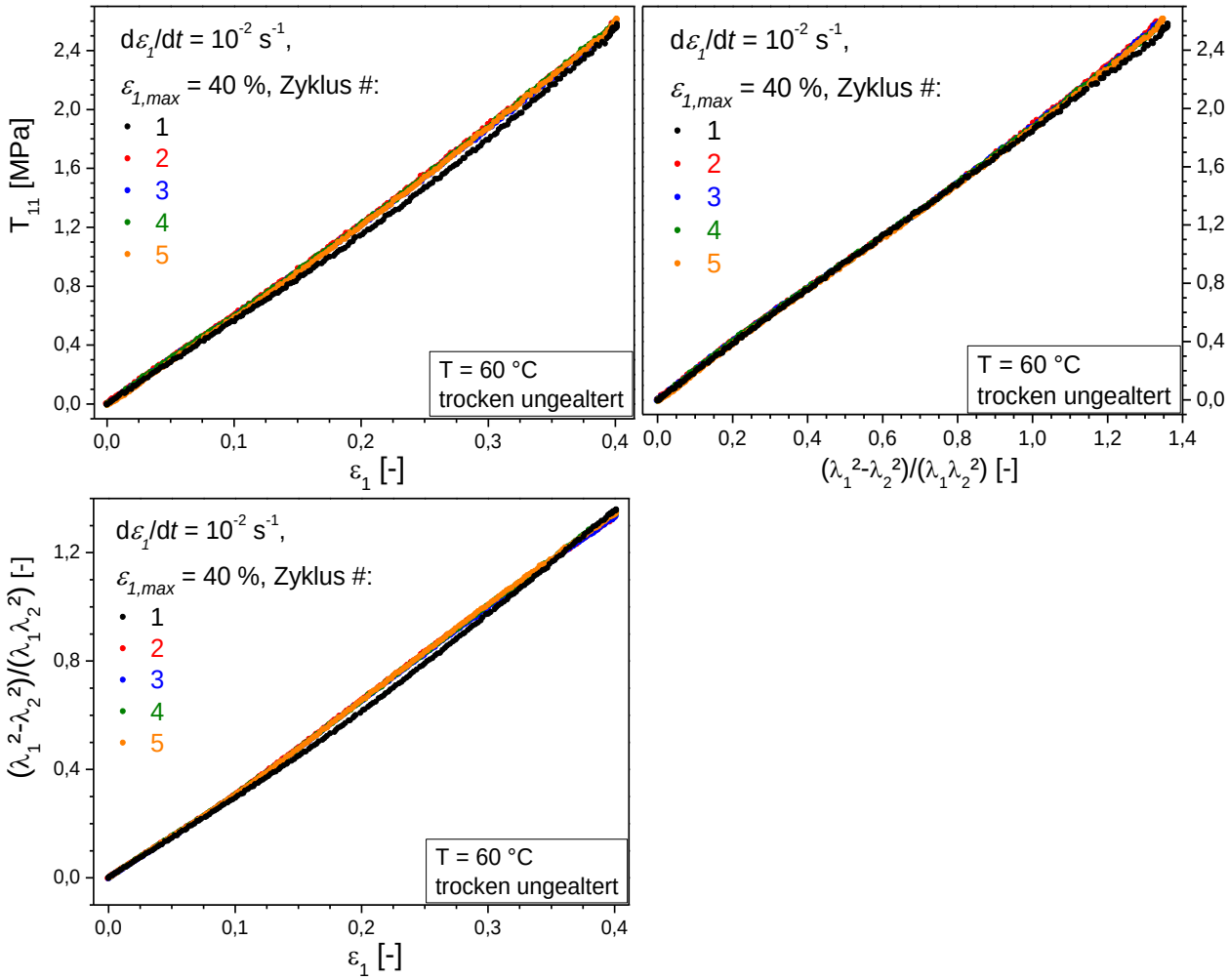


Abb. 6.7: Oben: Spannungs-Dehnungs-Kurven von PU9010 im trockenen Referenzzustand für Mehrfachzugversuche bei 60 °C mit 10^{-2} s^{-1} (Vorgehen s. Text) bis zur Längsdehnung ε_1 = 40 % (links) sowie zugehörige Auftragung gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (rechts)
Unten: Neo-Hookescher Deformationsterm als Funktion der Längsdehnung für die fünf Zyklen

ersten Zyklus ist anders als jene der nachfolgenden Versuche (Abb. 6.7 unten), da die Ausrichtung der Zugprobe (bzgl. der Bildebene der Videoextensometrie) nach dem ersten Zug-Entlastungs-Zyklus leicht verändert ist gegenüber davor. Dies betrifft auch die Orientierung der vier Messmarken (leichte Rotation) und somit auch das Verhältnis der gemessenen Längs- und Querdehnung.

Gemäß obiger Diskussion zeigt PU9010 für uniaxialen Zug bei 60 °C mit 10^{-2} s^{-1} keine Schädigung (oder sonstige deformationsbedingte, permanente Strukturänderungen) bis zu einer Längsdehnung von mind. 40 %. Da die Schädigungsentwicklung bei Polymeren Zeit beansprucht, ist dieser Wert nicht ohne Weiteres auf andere Temperatur-Dehnrate-Kombinationen übertragbar. Mit den in Kap. 8.1.3.5 eruierten Tendenzen der Bruchpunkte folgt jedoch, dass die Schädigung bei den kleineren Messtemperaturen (26/40 °C, beide Dehnraten) noch *später* einsetzt, d. h. die Schädigungsfreiheit ist bis ε_1 = 40 % gewährleistet und voraussichtlich auch für deutlich größere Deformationen noch gegeben. Lediglich im Fall der Zugversuche bei 60 °C mit 10^{-3} s^{-1} setzt die Schädigung früher ein, denn der Bruch erfolgt hier im Durchschnitt bereits bei ε_1 = 35 % (s. Kap. 8.1.3.5).

6.1.3.4 Kompressibilität, Poisson-Zahl

Nachfolgende Betrachtung widmet sich der Einschätzung der Kompressibilität von PU9010 und beantwortet somit die Frage, ob die inkompressible Version des Neo-Hookeschen Gesetzes prinzipiell verwendet werden kann oder ob die kompressible Version erforderlich ist.

Zur Diskussion der Kompressibilität soll zunächst die Auftragung der negativen Querdehnung gegen die Längsdehnung in Abb. 6.8 oben links betrachtet werden. Die resultierenden Kurven bieten eine graphische Abschätzung der Kompressibilität, denn ihre Anfangssteigung ist gleich der Poisson-Zahl (Definition s. Gl. 5.52 b) in Kap. 5.6.3.1). Auf Anhieb lassen die gezeigten Verläufe keine temperatur- und dehnratenbedingten Unterschiede erkennen, weder hinsichtlich der Anfangssteigung noch für Längsdehnungen größer null. Bis zu einer Längsdehnung von ca. 25 % scheinen die Daten um die Kurve für inkompressibles Verhalten zu streuen (in grün, berechnet aus der Inkompressibilitätsbedingung $\lambda_1 \cdot \lambda_2^2 = 1$, s. Kap. 5.6.3), und für größere Dehnungen liegen sie fast ausnahmslos oberhalb derselben. Letztere Tendenz ist mithilfe der alternativen Darstellung der Dehnungsdaten in Abb. 6.8 oben rechts bewertbar, nämlich über die Jacobi-Determinante $\lambda_1 \cdot \lambda_2^2$, welches das relative Volumen (V/V_0) wiedergibt (s. Kap. 5.6.3). Deren Verlauf in Abhängigkeit von der Längsdehnung deutet ebenfalls auf inkompressibles Verhalten bis $\varepsilon_1 \approx 25$ % hin (Streuung der Kurven um 1, d. h. Volumenkonstanz), und für größere ε_1 scheint das Volumen tendenziell abzunehmen[184]. Polymerphysikalisch ist dies damit zu erklären, dass es ab einer gewissen Längsdehnung zu einer dichteren Packung der Kettensegmente im PU-Netzwerk kommt (Kompaktierung), wenn

[184] Zudem fällt auf, dass die Messstreuung ab $\varepsilon_1 \approx 25$ % deutlich zunimmt. Dies ist primär auf das Verblassen der Messmarken der Videoextensometrie infolge der Probendehnung zurückzuführen. Der damit einhergehende Kontrastverlust führt in einigen Fällen dazu, dass sich das Zentrum der Messmarken etwas verschiebt.

letztere eine Vorzugsorientierung in Zugrichtung einnehmen (Ausbildung von Anisotropie[185]). Gemäß dieser Interpretation ist also davon auszugehen, dass die für *isotrope* Materialien formulierten Gleichungen des Hookeschen und Neo-Hookeschen Gesetzes ab Längsdehnungen von ≥ 25 % nicht mehr geeignet sind.

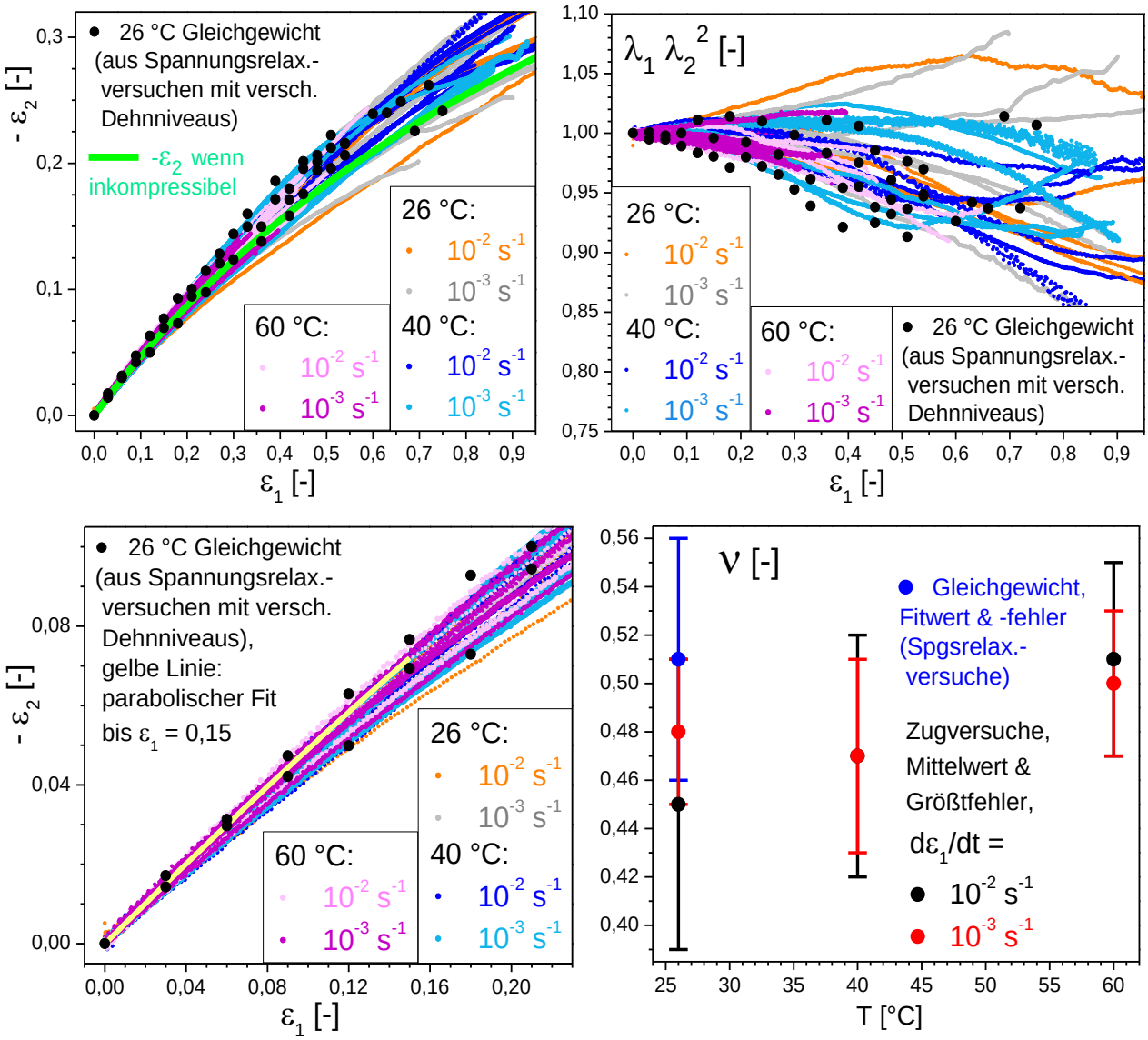


Abb. 6.8: Uniaxiale Zugversuche (Rohdaten aus [177]) an PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26/40/60 °C bzw. Spannungsrelaxationsversuche bei 26 °C (Rohdaten aus [214]): negative Querdehnung (links oben und unten) und relatives Volumen $\lambda_1\lambda_2^2$ je als Funktion der Längsdehnung (oben rechts) sowie Poisson-Zahl als Funktion der Temperatur (unten rechts)

Für Längsdehnungen < 25 % scheint sich PU9010, gemäß der optischen Beurteilung der diskutierten Verläufe, für alle Temperaturen und Dehnraten inkompressibel zu verhalten. Zur genaueren

[185] Die hier gemeinte Anisotropie betrifft Unterschiede in den Eigenschaften in Zugrichtung (1) einerseits und die beiden dazu senkrechten Richtungen (2, 3) andererseits. Die für den uniaxialen Zug getroffene Annahme $\lambda_2 = \lambda_3$ und somit auch die Interpretierbarkeit von $\lambda_1 \cdot \lambda_2^2$ als relatives Volumen bleiben davon also unberührt.

Beurteilung der Kompressibilität bei kleinen Deformationen wird nun die Anfangssteigung der Querdehnungs-Längsdehnungs-Auftragung, d. h. die Poisson-Zahl, quantitativ ausgewertet. Eine Begutachtung der Daten ergab, dass dies über eine parabolische Anpassung bis zu einer Längsdehnung von ε_1 = 15 % erfolgreich ist, denn die Fitresiduen sind hierfür statistisch verteilt und die Datenpunkte zahlreich genug[186]. In Abb. 6.8 unten links ist exemplarisch die Fitkurve für die Deformation bei 26 °C im Gleichgewicht (zusammen mit allen Messdaten im zugehörigen Fitbereich) gezeigt. Die erhaltenen Werte der Poisson-Zahl sind in Abb. 6.8 unten rechts als Funktion der Temperatur dargestellt. Für die Verformung im Gleichgewicht (26 °C: Spannungsrelaxationsversuche, 60 °C: Zug im entropieelastischen Temperaturbereich) wird der optische Eindruck der Inkompressibilität bestätigt, denn in diesen Fällen beträgt die Poisson-Zahl im Rahmen der Wertestreuung 0,50 (26 °C: 0,51 ± 0,06, 60 °C: 0,51 ± 0,04 bzw. 0,50 ± 0,03). Für Zug im Nichtgleichgewicht bei 26 °C ist sie mit 0,48 ± 0,03 (10^{-3} s^{-1}) bzw. 0,45 ± 0,06 (10^{-2} s^{-1}) tendenziell kleiner als 0,5 und weist somit auf eine leichte Kompressibilität hin. Dieser Befund deckt sich mit einer vorangegangenen Arbeit [201], in der die Kompressibilität im dynamischen Fall[187] bei einer ähnlichen Temperatur (30 °C) nachgewiesen wurde. Insgesamt ist eine Abnahme der Poisson-Zahl bei Abkühlen in den Glasübergangsbereich (ausgehend vom entropieelastischen Zustand bei 60 °C) einerseits und bei Erhöhung der Dehnrate (s. Werte bei 26 °C für das Gleichgewicht und die Dehnraten von 10^{-3} s^{-1} und 10^{-2} s^{-1}) andererseits angedeutet. Dieser Effekt ist ebenfalls in der Literatur wiederzufinden: Für Epoxide wird z. B. gesehen, dass im viskoelastischen Regime die Poisson-Zahl mit sinkender Temperatur (ausgehend von ν = 0,5 im entropieelastischen Regime) und mit steigender Dehnrate je abnimmt [260, 261]. Eine Modellvorstellung hierzu ist, dass die bei Zugbelastung generierten freien Volumina zunehmend nicht mehr ‚gefüllt' werden können, wenn die Kettenbeweglichkeit (durch Temperaturerniedrigung) abnimmt bzw. die zur Materialantwort verfügbare Zeit (durch Dehnratenerhöhung) abnimmt. Im entropieelastischen Zustand sind die Kettensegmente hingegen ausreichend beweglich bzw. schnell, um durch Umlagerungen die freien Volumina zu füllen.

Obige Diskussion ergibt, dass PU9010 bei den durchgeführten Zugversuchen für viele Kombinationen aus Temperatur, Rate und Dehnung kompressibel reagiert. Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit die *kompressible* Version des Neo-Hookeschen Gesetzes verwendet[188].

[186] Die Fitgleichung lautet $-\varepsilon_2 = A + B\cdot\varepsilon_1 + C\cdot\varepsilon_1^2$, wobei B die Poisson-Zahl ist (Wert der ersten Ableitung für $\varepsilon_1 = 0$). A gleicht leichte Offsets der Messdaten aus und schwankt geringfügig um 0 (um max. 0,001). Zur Eignungskontrolle der Fitgleichung wurde der Verlauf für inkompressibles Verhalten ebenfalls bis ε_1 = 15 % angepasst. Dies ergibt eine Poisson-Zahl von 0,4976 und somit den Sollwert (0,5) mit einer hier völlig ausreichenden relativen Genauigkeit von 0,5 %. Auch eine lineare Anpassung in einem etwas kleineren Fitbereich (bis $\varepsilon_1 \approx$ 12 %) wurde durchgeführt. Sie liefert ähnliche Werte wie der Parabelfit, ist aber infolge der geringeren Ordnung ungenauer, was sich auch durch systematische Abweichungen zu den Messdaten äußert.

[187] Die Zugverformung erfolgte weggeregelt mit einer Maschinengeschwindigkeit von 0,1 mm/s, was gemäß dem angegebenen Zusammenhang zwischen Maschinenweg und lokaler Dehnung in der Probenmitte (Gl. 3.4 in [201]) einer Dehnrate von ca. $3\cdot10^{-3}$ s^{-1} entspricht.

[188] Der Fehler durch eine Vernachlässigung der Kompressibilität bei der Schermodulermittlung ist recht klein. Eine Betrachtung hierzu ist im Anhang (Kap. 13.5) zu finden.

6.1.3.5 Anwendbarkeit und Gültigkeitsbereich des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes, Temperatur- und Ratenabhängigkeit des Schermoduls

Die Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes wird zunächst für die Verformung im *Gleichgewicht* bei 26 °C (Gleichgewichtsspannungen aus den in Kap. 6.1.3.6 diskutierten Relaxationsversuchen) und 60 °C (entropieelastischer Temperaturbereich) diskutiert. Die Neo-Hookesche Auftragung der wahren Spannung (Abb. 6.9 rechts) ergibt für beide Messtemperaturen eine Gerade bis zu einer Längsdehnung von ca. 45 % (Verifikation über das Fitresiduum der linearen Anpassung in diesem Bereich), d. h. bis zu diesem Wert ist das Neo-Hookesche Gesetz formal anwendbar. Diese Obergrenze ist kompatibel mit dem in Abschnitt 6.1.3.3 ermittelten schädigungsfreien Deformationsbereich, denn dieser reicht bis *mindestens* ε_1 = 40 %.

Für größere Längsdehnungen, also ε_1 > 45 %, weicht die wahre Spannung nach *oben* vom Neo-Hookeschen Gesetz ab. Eine derartige Tendenz, also formal gesehen eine Verfestigung, ist durch eine dann vorliegende Anisotropie erklärbar, wobei letztere durch die bei hohen Längsdehnungen eingeprägte Vorzugsorientierung der Kettensegmente entsteht[189]. Gestützt wird diese Interpretation durch die in Abschnitt 6.1.3.4 konstatierte Kompaktierungstendenz ab $\varepsilon_1 \approx$ 25 %, welche ebenfalls durch die Vorzugsorientierung und damit verbundene Aneinanderlagerung von Kettensegmenten erklärbar ist.

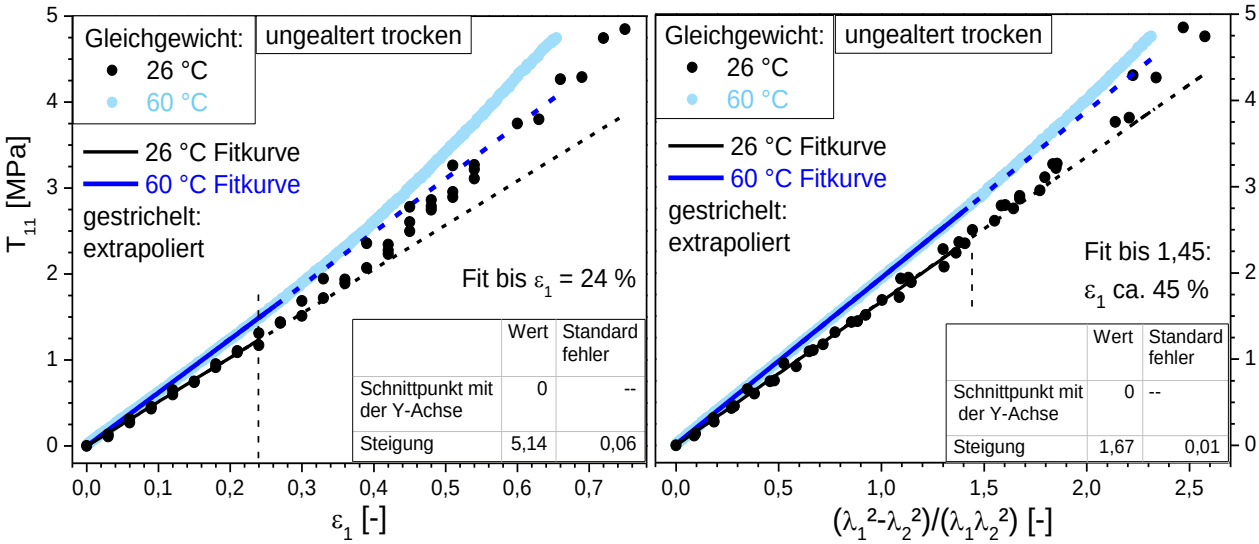


Abb. 6.9: Auftragung der wahren Spannung gemäß Hookeschem Gesetz (links) und gemäß kompressiblem Neo-Hookeschen Gesetz (rechts) für die Gleichgewichtswerte bei 26 °C und für eine Messkurve für Zug im Gleichgewicht bei 60 °C: Fits im jeweils linearen Bereich der Auftragung zur Ermittlung der Grundelastizität E_0 (= ‚Steigung' [MPa], links) bzw. des Gleichgewichtsschermoduls (= ‚Steigung' [MPa], rechts). Der jeweils lineare Bereich, d. h. der Gültigkeitsbereich des Hookeschen bzw. des Neo-Hookeschen Gesetzes, ist durch die vertikalen gestrichelten Linien markiert.

[189] Die hier gemeinte Anisotropie betrifft Unterschiede von Eigenschaften in Zugrichtung einerseits und in die beiden dazu senkrechten Richtungen andererseits (s. auch Fußnote 185 in Abschnitt 6.1.3.4). Konkret versagt dann das dem Neo-Hookeschen Gesetz zugrunde gelegte Modell des Gauß-Netzwerks, weil die Verteilung des End-zu-End-Vektors dann nicht mehr gaußsch ist (s. Kap. 5.6.2.1).

Im Gegensatz zum kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz kann das Hookesche Gesetz die Messdaten bis zu einer Längsdehnung von nur ~25 % (vs. 45 %) wiedergeben (s. Messdaten, Fitkurven und Fitparameterwert der linearen Anpassung in Abb. 6.9 links). Das Neo-Hookesche Gesetz ist also nicht nur physikalisch motiviert (basierend auf einem Netzwerkmodell für Entropieelastizität), sondern zeichnet sich auch durch einen gegenüber dem Hookeschen Gesetz deutlich größeren Anwendbarkeitsbereich aus[190].

Zusätzlich zur Gleichgewichtsantwort werden nun auch die *Nichtgleichgewicht*skurven gemäß der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung betrachtet (im oben identifizierten Anwendbarkeitsbereich, d. h. Neo-Hookescher Deformationsterm bis max. 1,45). Die Mess- und zugehörigen Fitkurven für Zugversuche aller Temperatur-Ratenkombinationen sind in Abb. 6.10 dargestellt.

Bei *60 °C* (Abb. 6.10 oben rechts) wird im Fall der größeren Dehnrate (10^{-2} s^{-1}) erneut die Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes bis zu einer Längsdehnung von ~45 % (Deformationsterm ca. 1,4) illustriert. Im Fall der kleineren Dehnrate (10^{-3} s^{-1}) setzt der Bruch früher ein (hier: Bruchdehnung ca. 32 %, Deformationsterm ca. 1), was die in Abschnitt 6.1.3.3 bereits erwähnte Rolle des Faktors ‚Zeit' beim Bruch widerspiegelt. Die Kurve für 60 °C, 10^{-3} s^{-1} zeigt dabei, dass sich eine dem Bruch vorausgehende Materialschädigung nicht sichtbar auf die Kurvensteigung und somit auf den Schermodul auswirkt. Dementsprechend ist die gesamte Kurve bis zum Bruch mit dem Neo-Hookeschen Gesetz anpassbar.

Bei *40 °C* ist noch eine leichte Dehnratenabhängigkeit erkennbar (Abb. 6.10 oben links) in Form einer leichten anfänglichen Rechtskrümmung im Fall der höheren Dehnrate 10^{-2} s^{-1}. Diese ist im Fall von 10^{-3} s^{-1} nicht mehr vorhanden (linearer Verlauf bis zu einem Deformationsterm von ~1,2 bzw. $\varepsilon_1 \approx 40$ %), d. h. die Spannungsantwort für 10^{-3} s^{-1} entspricht dem Gleichgewicht.

Für *26 °C* weisen die Kurven (Abb. 6.10 oben links) für beide Dehnraten eine starke Anfangskrümmung auf, die auf die im dynamischen Glasübergang stark ausgeprägte Viskoelastizität zurückzuführen ist. Ihre Krümmung klingt mit wachsender Deformation jeweils ab und mündet bei einem Wert für den Deformationsterm von ~0,4 in einen linearen Verlauf. Gemäß der Lösung des Wiechert-Modells für uniaxialen Zug mit konstanter Rate liegt die Erklärung eines solchen Linearwerdens darin, dass die Nichtgleichgewichtsspannung nach unendlich langer Zeit konstant wird (Abklingen der Exponentialterme in Gl. 5.60 a) auf null, s. Kap. 5.6.2.2). Die Spannungsantwort ist dann stationär, und der Spannungsanstieg mit zunehmender Längsdehnung rührt dann nur noch

[190] Ferner ist erwähnenswert, dass die für auf der linearen Elastizitätstheorie beruhende Beziehung zwischen E-Modul E, Schermodul μ und Poisson-Zahl ν ($E = 2(1+\nu)\mu$, Gl. 5.58, Kap. 5.6.3.2) bei PU9010 nur näherungsweise besteht. Im Rahmen der Streuung zwischen verschiedenen Proben überlappen die Werte des Hookeschen E-Moduls und des mithilfe der Poisson-Zahl und des Neo-Hookeschen Schermoduls berechneten Werts zwar; tendenziell fallen die berechneten Werte aber kleiner aus. Für das Gleichgewicht bei 26 °C zum Beispiel ist E = 5,14 ± 0,06 MPa (s. Tabelle in Abb. 6.9 links), während $2(1+\nu)\mu$ mit dem Neo-Hookesch ermittelten Schermodul (1,67 ± 0,01 MPa, s. Tabelle in Abb. 6.9 rechts) und der passenden Poisson-Zahl (0,51, Abschnitt 6.1.3.4) zu 5,04 ± 0,03 MPa berechnet wird.

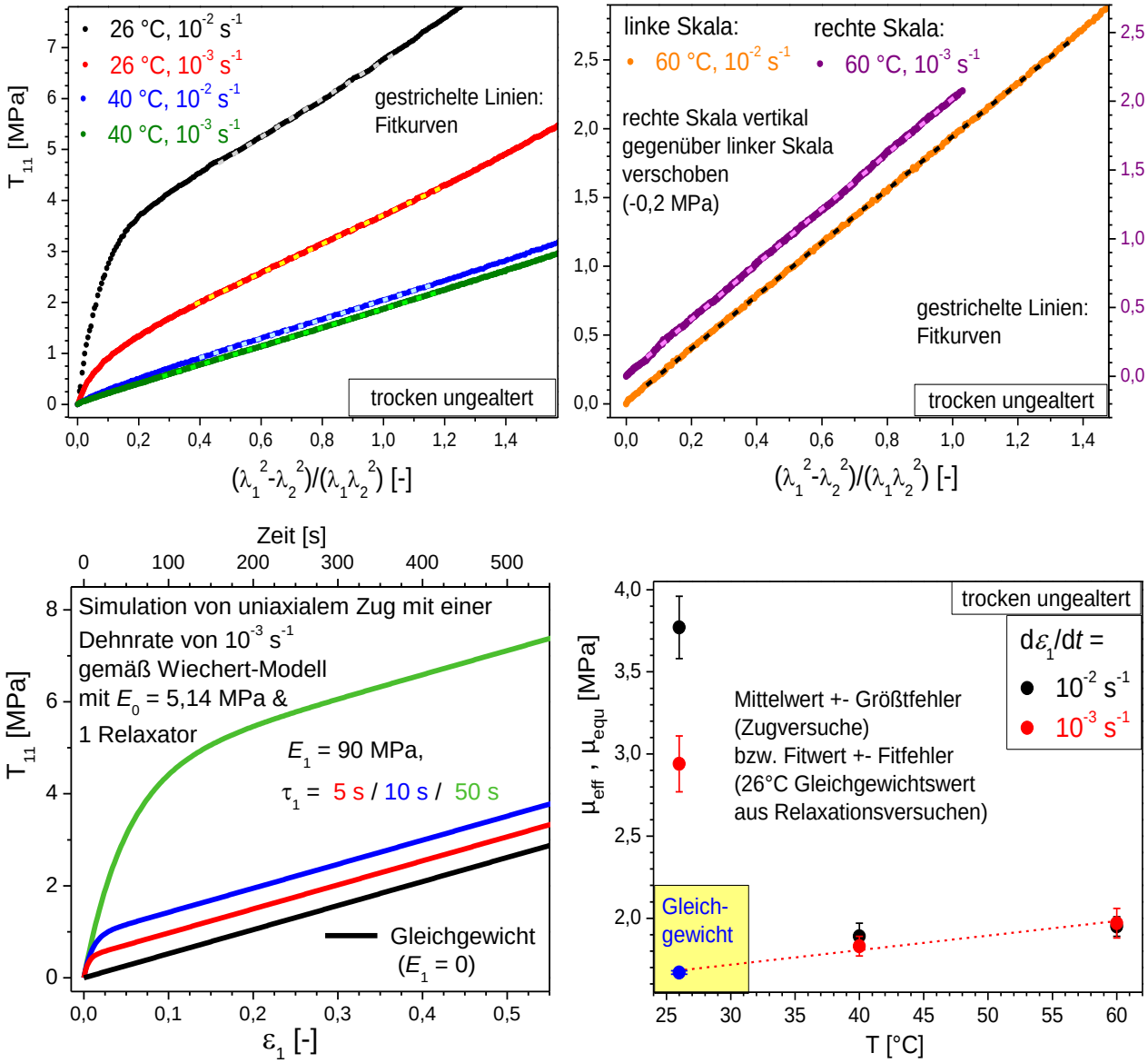


Abb. 6.10: Oben: Auftragung der wahren Spannung gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz für ungealtertes PU9010 im Bereich des linearen Fits zur Schermodulermittlung: exemplarische Messkurven uniaxialer Zugversuche (Daten aus [177]) samt Neo-Hookescher Fitkurven
Unten: Simulation der Spannung für uniaxialen Zug mit 10^{-3} s^{-1} gemäß dem Wiechert-Modell mit einem einzigen Maxwell-Element (links) und Schermodul von ungealtertem PU9010 als Funktion der Temperatur (rechts, *effektiver* Schermodul μ_{eff} für 26 °C, 10^{-3}/10^{-2} s^{-1} und für 40 °C, 10^{-2} s^{-1}, *Gleichgewicht*swerte μ_{equ} für 26 °C gemäß Relaxationsversuchen, für 40 °C gemäß uniaxialem Zug mit 10^{-3} s^{-1} und für 60 °C gemäß uniaxialem Zug mit 10^{-3}/10^{-2} s^{-1}

von der Grundelastizität her. Dies kann anhand der in Abb. 6.10 unten links veranschaulichten Simulation nachvollzogen werden, bei der für das Wiechert-Modell mit einem einzigen Relaxator die Relaxationszeit variiert wurde: Bei ausreichend großer Versuchszeit, im Beispiel ab ~200 s, sind alle Kurven parallel zueinander, und ihre Steigung entspricht der Grundelastizität (E-Modul der Gleichgewichtsfeder des Wiechert-Modells). Analog dazu müssten die beiden Neo-Hookeschen Zugversuchskurven für 26 °C (Abb. 6.10 oben links) im linearen Bereich (Neo-Hookescher Deformationsterm etwa zwischen 0,4 und 1,0) die gleiche Steigung haben, welche dem Schermodul im

Gleichgewicht entspricht. Bereits die optische Inspektion der Kurven zeigt allerdings, dass dies nicht der Fall ist, denn die Steigung der Kurve für 10^{-2} s^{-1} ist größer als jene für 10^{-3} s^{-1} (genaue Werte s. u.). Offenbar können die Nichtgleichgewichtsbeiträge der im Material ablaufenden Relaxationen derart überlagern, dass die Spannungsantwort stationär erscheint. Wertet man den Schermodul in solchen Bereichen als Kurvensteigung aus, erhält man also einen *effektiven* Steifigkeitskennwert, der die Gleichgewichts- und viskoelastischen Spannungsbeiträge für eine gegebene konstante Dehnrate zusammenfasst und somit stets größer ist als der Gleichgewichtswert.

Derart ermittelte *effektive* Schermoduli sollen nun, zusammen mit den *Gleichgewicht*swerten, in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden (jeweils lineare Anpassung der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung, Steigung = Schermodul, s. Gl. 5.55 c), Fitgrenzen im Anhang, Kap. 13.8.1). Der entsprechende Graph ist in Abb. 6.10 unten rechts zu finden. Die Schermoduli bei *26 °C* (= kalorische Glasübergangstemperatur) verdeutlichen, dass die viskoelastizitätsbedingten Nichtgleichgewichtsspannungen im Glasübergangsbereich einen erheblichen Einfluss auf die Steifigkeit haben: Im Vergleich zum Gleichgewichtsmodul (1,67 ± 0,01 MPa, s. Anfang dieses Unterkapitels) sind die Werte des effektiven Schermoduls für Zug mit 10^{-2} s^{-1} bzw. mit 10^{-3} s^{-1} etwas mehr bzw. etwas weniger als doppelt so groß (10^{-2} s^{-1}: 3,77 ± 0,19 MPa, 10^{-3} s^{-1}: 2,94 ± 0,17 MPa). Bei 40 °C hingegen ist die Viskoelastizität so schwach ausprägt, dass keine Dehnratenabhängigkeit mehr auflösbar ist (10^{-2} s^{-1}: 1,89 ± 0,09 MPa, 10^{-3} s^{-1}: 1,83 ± 0,06 MPa). Bei 60 °C sind die Modulwerte für beide Dehnraten identisch (insg.: 1,95 ± 0,09 MPa)[191] und zeigen somit, dass die Verformung im Gleichgewicht stattfindet.

Zum Gleichgewichtsmodul kann noch folgende interessante Beobachtung gemacht werden: Seine Werte steigen linear mit der Temperatur und zeigen somit den für Entropieelastizität typischen Verlauf (s. Gl. 5.41 b) in Kap. 5.6.2.1). Gemäß dem kalorischen Glasübergang ist ungealtertes PU9010 bei 26 °C bereits ansatzweise verglast. Dieses Verhalten, d. h. der lineare Verlauf des Gleichgewichtsmoduls für Temperaturen oberhalb des kalorischen Glasübergangs *sowie im* kalorischen Glasübergang, liegt ebenfalls für ein strukturell ähnliches PU (lediglich geringere Vernetzungsdichte) vor [206]. Dass die Gleichgewichtselastizität auch im Glasübergang entropisch bestimmt ist[192], lässt vermuten, dass Gleiches auch für noch tiefere Temperaturen gilt. Polymerphysikalisch ist dies sinnvoll, denn auch im Glas sind Potentialbarrieren überwindbar (Übergangswahrscheinlichkeit > 0) und somit alle verfügbaren Makrokonformationen – wenn auch erst nach sehr langer Zeit – einnehmbar. Der temperaturabhängige Verlauf des Gleichgewichtsmoduls müsste sich demnach linear nach unten fortsetzen und am absoluten Nullpunkt den Wert null ergeben, da die Entropie dann null ist. Tatsächlich sind die Messpunkte gut linear auf 0 MPa bei 0 K extrapolierbar (s. Abb. 6.11: kleine

[191] Die Werte stimmen dabei sehr gut mit vorigen Arbeiten (2,03 ± 0,07 MPa, [45]) überein.

[192] Die Entropiedominanz bezieht sich hier auf Dehnungen im Gültigkeitsbereich des Neo-Hookeschen Gesetzes. Gemäß der Kompaktierungstendenz von PU9010 (s. o. und Abschnitt 6.1.3.4) gewinnen bei größeren Dehnungen die enthalpischen Beiträge (innere Energie *und* Volumen) zunehmend an Bedeutung.

Fitresiduen, hohes Korrelationsquadrat). Zur Bestätigung dieser Tendenz sollten entsprechende weitere Gleichgewichtswerte (für T < 26 °C) ermittelt werden.

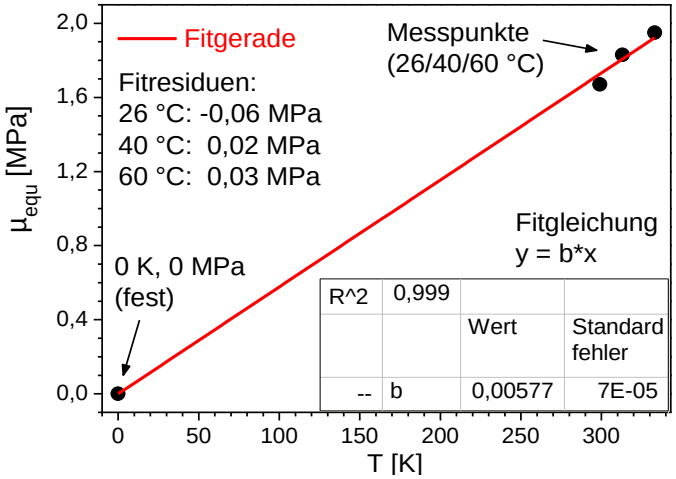


Abb. 6.11: Lineare Extrapolation des Gleichgewichtsschermoduls von ungealtertem PU9010 auf 0 K

6.1.3.6 Modellierung von Viskoelastizität: Anwendbarkeit des Wiechert-Modells

Zur Modellierung der Viskoelastizität von PU9010 (konkret: bei 26 °C) bietet sich grundsätzlich das Wiechert-Modell an, und zwar, gemäß der in Abschnitt 6.1.3.5 ermittelten Anwendbarkeitsgrenze des Hookeschen Gesetzes, bis zu einer Längsdehnung von 25 %. Eine mögliche Verbesserung der viskoelastischen Modellierung liegt im Austausch der Hookeschen Gleichgewichtsfeder durch eine Neo-Hookesche, denn das kompressible Neo-Hookesche Gesetz ist in einem deutlich größeren Dehnungsbereich, d. h. bis zu einer Längsdehnung von 45 %, anwendbar (Abschnitt 6.1.3.5). Ein derart modifiziertes Wiechert-Modell wird, zusammen mit dem klassischen Wiechert-Modell, in diesem Kapitelabschnitt hinsichtlich seiner Eignung untersucht[193].

Zunächst wird das Relaxationsverhalten von PU9010 bei 26 °C mithilfe der *Spannungsrelaxationsversuche* (Anfahren versch. Dehnniveaus mit $3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} und $\Delta\varepsilon_1$ = 6 %, dann Halten des jeweiligen Dehnniveaus, s. Kap. 5.6.6) analysiert. Die Relaxationsphase wird mithilfe des Wiechert-Modells (Gl. 5.60 b) in Kap. 5.6.5) beschrieben. Dabei ist zu betonen, dass die so erhaltenen Parameterwerte der Maxwell-Elemente *unabhängig* sind von der (weiter unten diskutierten) Wahl des Materialgesetzes für die Gleichgewichtsfeder. Grund hierfür ist die Konstanz der Gleichgewichtsspannung ab Erreichen des Dehnniveaus. Sie könnte also auch *direkt als Fitparameter* angesetzt werden, und jegliches Materialgesetz für die Gleichgewichtsspannung bewirkt lediglich die Berechnung eines

[193] Eine analoge Modifikation der Maxwell-Elemente, d. h. die Einführung *nicht*linearer Nichtgleichgewichtsfedern, wurde nicht erwogen, da sich die Nichtgleichgewichtsspannung stets sehr gut mit Maxwell-Elementen modellieren lässt (s. nachfolgende Diskussion). Zudem existieren keine physikalischen Argumente für ein (mit nichtlinearen Feder-Dämpfer-Elementen einhergehendes) *nichtexponentielles* Abklingverhalten, weder bei molekularen Prozessen (für die i. d. R. gegebene lineare Antwort) noch bei der hier betrachteten makroskopischen Relaxation (= gewichtete Linearkombination der molekularen Prozesse, s. auch Kap. 5.6.2.2).

Moduls, welcher zu ihrem Optimalwert führt. Bei den durchgeführten Fits der Spannungsrelaxationsdaten wurde die Gleichgewichtsspannung am Ende der Relaxationsphase abgelesen und dann als Fitparameter fest vorgegeben. In Abb. 6.12 sind drei exemplarische Fits der Spannungsrelaxationsphase visualisiert: Zum einen werden für Fits der *Variante a)* (Relaxationszeiten $\tau_i = 1 – 10^4$ s, s. Kap. 5.6.5) ein ‚kleines' (15 %) und ein ‚großes' (54 %) Längsdehnungsniveau miteinander verglichen, und zusätzlich ist für $\varepsilon_1 = 15$ % das Fitergebnis für *Variante b)* ($\tau_i = 0{,}5 – 5{\cdot}10^3$ s, s. Kap. 5.6.5) dargestellt. Der Verlauf des Fitresiduums (Abb. 6.12 unten) ist in allen Fällen ähnlich: Das Fitresiduum oszilliert um das Nullniveau mit dem höchsten Ausschlag zu Anfang der Spannungsrelaxation und einem anschließenden Abklingen der Oszillation. Diese systematischen Abweichungen zwischen Fit- und Messdaten sind kein Hinweis auf die Nichteignung des Fitmodells, sondern lediglich eine mathematische Konsequenz der erforderlichen Abstände der gewählten Relaxationszeiten (dekadisch, s. Abschnitt 5.6.5). Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Oszillationen bei den Fits mit $\tau_i = 0{,}5 – 5{\cdot}10^3$ s zeitlich leicht verschoben sind gegenüber jener der Fits mit $\tau_i = 1 – 10^4$ s.

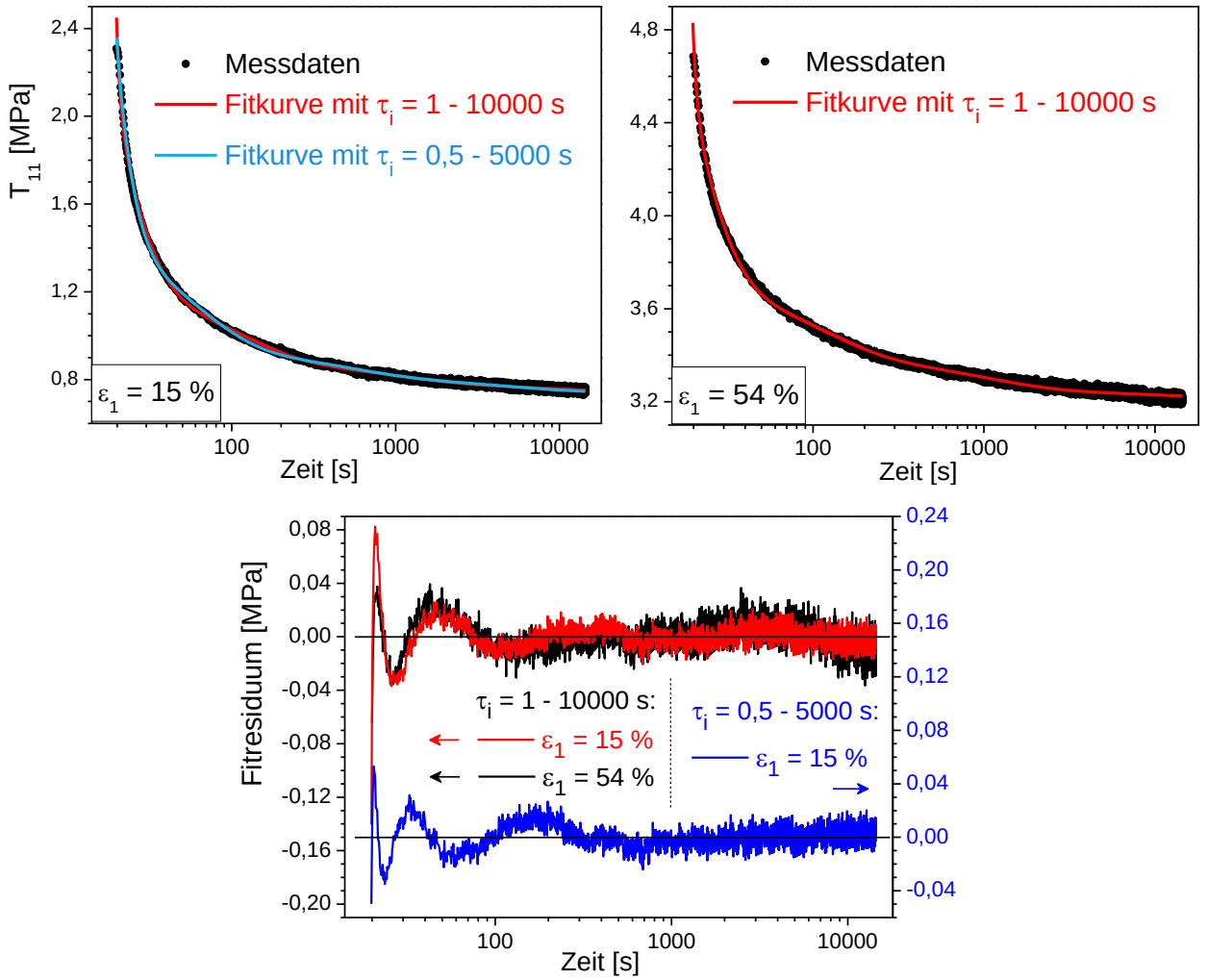


Abb. 6.12: Oben: Messkurven der Spannungsrelaxation von PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26 °C nach Fahren auf eine Längsdehnung von 15 % bzw. 54 % (Rohdaten aus [214]) samt Fitkurven gemäß Wiechert-Modell (Gl. 5.60 b)) mit 5 Relaxatoren, $\tau_i = 1 – 10^4$ s bzw. $0{,}5 – 5{\cdot}10^3$ s Unten: zugehörige Verläufe des Fitresiduums

Theoretisch würden die Oszillationen bei unendlich vielen Relaxatoren (unendlich viele Exponentialterme) verschwinden. Außerdem ist der Fitfehler stets klein: Die maximale prozentuale Abweichung, welche zu Anfang der Relaxation auftritt, beträgt ca. 5 %. Nach ~400 s (3 % der Gesamtmesszeit) weichen die Fitdaten bis Ende der Messung sogar nur um max. 1 % von den Messdaten ab. Dass der größte Fehler zu Anfang der Relaxation vorliegt, ist methodisch bedingt. Zum einen kann das Dehnniveau genau genommen nicht mit einer konstanten Dehnrate angefahren werden (stattdessen graduelle Entschleunigung bis auf null kurz vor Erreichen des gewünschten Dehnniveaus); zum anderen wird die reale Maximalspannung wegen der diskreten Datenspeicherung (alle 0,2 s) i. d. R. nicht erfasst.

Die Parameter des Wiechert-Modells sind für die Fits der Variante a) (τ_i = 1 – 10^4 s) in Abb. 6.13 gegen die Längsdehnung aufgetragen. Die Fitfehler sind dabei stets kleiner als die Symbole der Messpunkte.

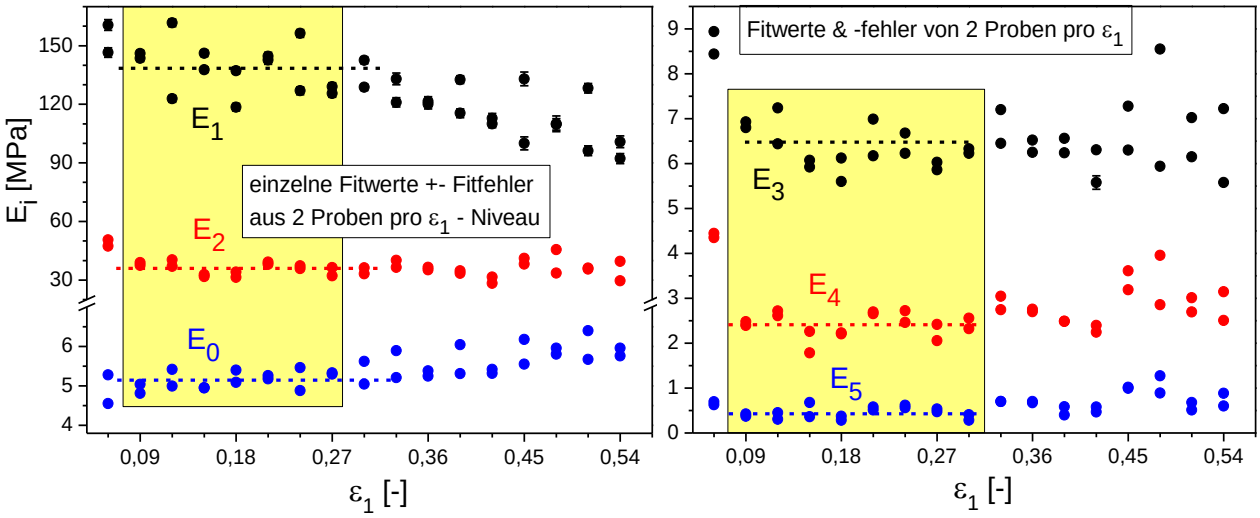


Abb. 6.13: Fitparameter des Wiechert-Modells mit fünf Maxwell-Elementen ($\tau_{1/2/3/4/5}$= 1/10/10^2/10^3/10^4 s) gemäß der Relaxationsversuche an PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26 °C für Längsdehnungsniveaus von 6 % bis 54 % (je zwei Proben, Rohdaten aus [214])

Es zeigt sich, dass im Längsdehnungsbereich ε_1 = 9 – 27 % alle Federsteifigkeiten konstant sind. Der Mittelwert der Grundelastizität E_0 (5,15 ± 0,34 MPa) ist dabei konsistent mit jenem, der als Steigung der (Gleichgewichts-)Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt wurde (5,14 ± 0,06 MPa, Abschnitt 6.1.3.5). Die kleinste ausgewertete Dehnstufe (6 %) weicht hinsichtlich der Nichtgleichgewichtsfedern (E_1 bis E_5) von den Werten für ε_1 = 9 – 27 % teils deutlich ab. Der Grund hierfür ist methodischer Natur, nämlich dass der Anfahrvorgang ausgehend vom ungedehnten Ausgangszustand nicht stabil genug ist. Gelegentlich kommt es hier zu einem Ruckeln der Probe und somit zu einer Verfälschung des zeitlichen Dehnungsverlaufs im Vergleich zu den Versuchen ohne Ruckeln.

Für Dehnniveaus > 27 % steigt die auf Basis der jeweiligen Gleichgewichtsspannung errechnete Grundelastizität E_0 an. Dies spiegelt den in Abschnitt 6.1.3.5 konstatierten Sachverhalt wider, dass

der linear elastische Bereich bei einer Längsdehnung von ca. 25 % endet und die Gleichgewichtsspannung ab dann nach oben von der Hookeschen Geraden abweicht. Auch bei den Nichtgleichgewichtsfedern, und zwar für E_1, E_4 und E_5, kommt es zu einer systematischen Veränderung ab einer ε_1 = 27 %, was auf ein verändertes Relaxationsverhalten hinweist[194].

Letzteres soll nun anhand von Relaxationszeitspektren diskutiert werden. Hierfür wurde aus den Mittelwerten der E_i's im Längsdehnungsbereich von 9 – 27 % einerseits und für das höchste Dehnniveau von 54 % andererseits das diskrete Relaxationszeitspektrum $H(\tau_i)$ gemäß Gl. 5.51 berechnet. $H(\tau)$ für Längsdehnungen von 9 % bis 27 % ist in Abb. 6.14 links dargestellt. Die Daten der beiden Fitvarianten (τ_i = 1 – 10^4 s bzw. 0,5 – 5000 s) ergänzen sich und deuten insg. eine glockenförmige Kurve mit einem Maximum bei ca. 1,4 s an, welche zu kleinen (experimentell nicht mehr erfassbaren) Relaxationszeiten hin abgeschnitten ist. Das gegenseitige Ergänzen der Werte der zwei Fitvarianten zeigt, dass in beiden Fällen die gewählten Relaxationszeiten geeignet sind.

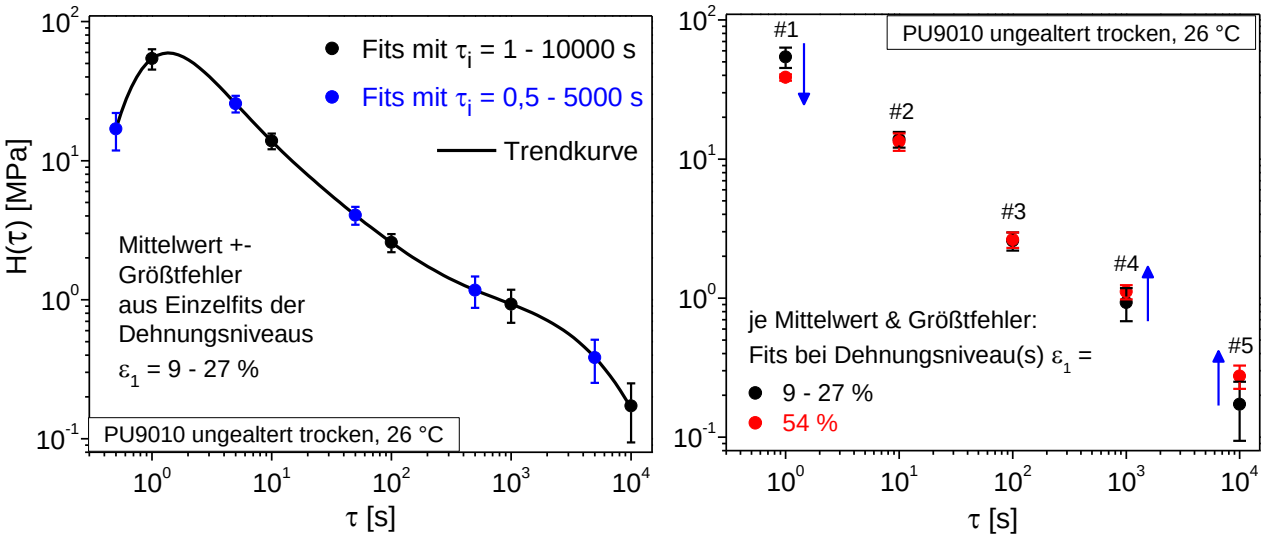


Abb. 6.14: Diskretes Relaxationszeitspektrum gemäß den E_i's von Wiechert-Fits mit τ_i = 1 – 10^4 s (Fitparameter s. Abb. 6.13) sowie gemäß jenen mit τ_i = 0,5 – $5 \cdot 10^3$ s im Längsdehnungsbereich von ε_1 = 9 – 27 % (links) und Vergleich des Relaxationszeitspektrums gemäß den Wiechert-Fits mit τ_i = 1 – 10^4 s für den Dehnniveaubereich ε_1 = 9 % – 27 % mit jenem für ε_1 = 54 % (rechts)

Die Werte der je langsamsten Maxwell-Elemente (τ_5 = 10^4 s bzw. 5000 s) weisen großen relative Fehler (45 % bzw. 34 %) auf. Experimentell liegt dies darin begründet, dass die Spannungsänderung gegen Versuchsende (d. h. im ‚Zuständigkeitsbereich' des jeweils langsamsten Maxwell-Elements) sehr klein ist und sich der methodischen Auflösungsgrenze annähert. Der Verlauf des erstellten Relaxationszeitspektrums bei großen τ ist jedoch auch mit dieser Messunsicherheit physikalisch richtig: Der angedeutete Abfall auf null bei einer *endlichen* Relaxationszeit passt zur Tatsache, dass es im Material einen langsamsten Relaxator geben muss.

[194] Eine mangelhafte Datenanpassung ab > 27 % ist ausgeschlossen, da auch bei den hohen Dehnungen die Fitkurven sauber sind bzw. die Fitfehler nicht wesentlich größer als bei kleinen Dehnungen (vgl. Abb. 6.12).

Die Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens von der Vordehnung kann mithilfe des in Abb. 6.14 rechts gezeigten Vergleichs des Relaxationszeitspektrums für ε_1 = 9 – 27 % mit jenem der höchsten Dehnstufe (54 %) beurteilt werden. Wie im Kontext der Federsteifigkeiten angemerkt, sind Relaxatoren #1, #4 und #5 von Änderungen betroffen, während Relaxatoren #2 und #3 über den gesamten abgetasteten Dehnungsbereich konstant sind. Konkret nimmt bei Erhöhung der Vordehnung von 9 – 27 % auf 54 % die Gewichtung der langsamen Relaxatoren (#4, #5) zu, und jene des schnellsten erfassten Relaxators (#1) nimmt ab. Diese Tendenz ist konsistent mit der in Abschnitt 6.1.3.4 gesehenen Kompaktierung ab $\varepsilon_1 \approx$ 25 % und wie folgt erklärbar (s. auch Diskussion der Ausbildung von Anisotropie in Abschnitt 6.1.3.5): Auf mikroskopischer Ebene kommt es zu einer erhöhten Packungsdichte der Netzwerkketten und somit sehr wahrscheinlich zu einer Verstärkung interchenarer Wechselwirkungen. Letztere führt allgemein zu einer Verlangsamung von Kettensegmenten und hier konkret zu einer stärkeren Gewichtung von langsamen Segmentbewegungen (Relaxatoren #4, #5) und einer geringeren Gewichtung von schnellen Bewegungen (Relaxator #1).

Die für $\varepsilon_1 \leq$ 27 % gewonnenen Parameter des Wiechert-Modells werden abschließend durch einen Vergleich simulierter Zugversuche (Gl. 5.60 a) mit den Mittelwerten der E_i 's für ε_1 = 9 – 27 %, s. o.) mit entsprechenden Messdaten überprüft[195]. Untenstehende Abbildung stellt die Ergebnisse für die beiden Dehnraten dar. Die beiden Fitvarianten (τ_i = 1 – 10^4 s bzw. 0,5 – 5000 s) ergeben fast identische Kurven und sind dementsprechend als gleichwertig anzusehen.

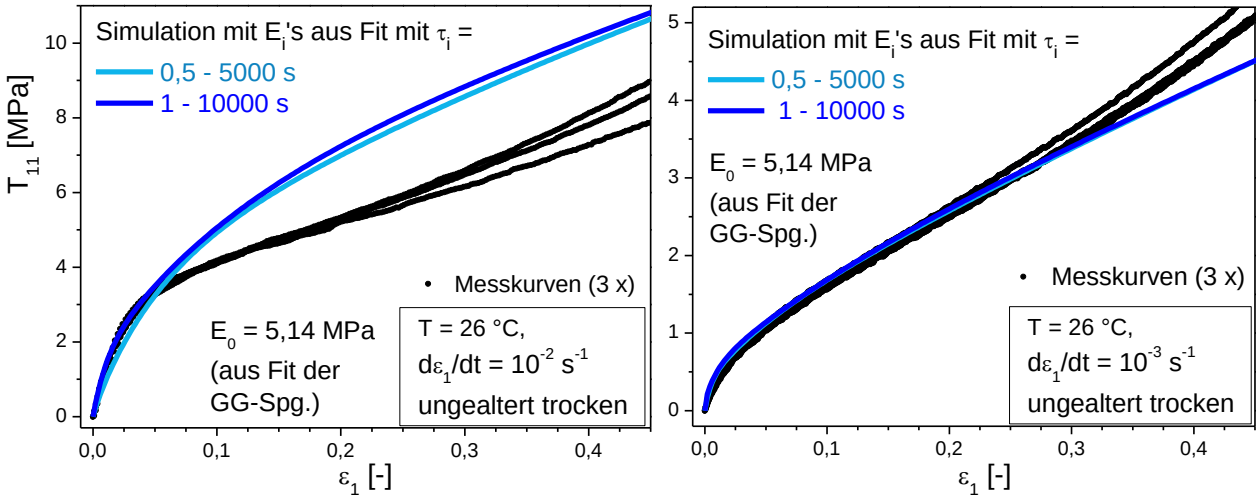


Abb. 6.15: Uniaxialer Zugversuch an PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26 °C: Messkurven (Daten aus [177]) verglichen mit simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven gemäß dem Wiechert-Modell (5 Maxwell-Elemente, E_1 bis E_5 = Mittelwerte der Fitparameter der Spannungsrelaxationsversuche im Dehnbereich ε_1 = 9 – 27 %) für die konstanten Dehnraten 10^{-2} s^{-1} (links) und 10^{-3} s^{-1} (rechts)

Bei der *kleineren Dehnrate* (10^{-3} s^{-1}) liegt eine nahezu perfekte Übereinstimmung von Simulation und Versuch bis $\varepsilon_1 \approx$ 25 % vor, d. h. gerade in dem Deformationsbereich, der als linear elastisch

[195] Eine Überprüfung der für höhere ε_1 ermittelten, *dehnungsabhängigen* E_i's entfällt, da für Zugversuche keine analytische Lösung des Wiechert-Modells mit dehnungsabhängigen Federsteifigkeiten vorliegt.

angenommen werden kann (s. Abschnitt 6.1.3.5) und in welchem das Relaxationsverhalten noch dehnungsunabhängig ist. Die ab 25 % einsetzende Unterschätzung der Messdaten ist also dem Versagen des für die Gleichgewichtsfeder angenommenen Hookeschen Gesetzes und/oder der Vernachlässigung der Veränderung im Relaxationsverhalten geschuldet. Die Rolle dieser beiden Faktoren wird weiter unten untersucht. Bei der *größeren Dehnrate* (10^{-2} s^{-1}) werden die Messdaten ab $\varepsilon_1 \approx 5$ % durch die Simulation deutlich überschätzt. Durch Betrachtung der Dehnrate des Anfahrvorgangs der Spannungsrelaxationsversuche ($3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}, d. h. < 10^{-2} s^{-1}) und des diskreten Relaxationszeitspektrums (Abb. 6.14) wird der Hauptgrund für das Versagen der Simulation für die größere Dehnrate deutlich: Die schnelleren Relaxatoren im Material werden beim Spannungsrelaxationsversuch nicht hinreichend angeregt und/oder sind zu Beginn der Relaxationsphase schon weitgehend abgeklungen, und das diskrete Relaxationszeitspektrum ist, wie oben bereits erwähnt, zu kleinen Relaxationszeiten hin abgeschnitten. Insgesamt gehen also die schnellen Relaxatoren zu wenig in das ermittelte Relaxationszeitspektrum ein, und im Gegenzug werden die langsameren Relaxatoren zu stark gewichtet. Für Längsdehnungen < 5 % werden die Daten für 10^{-2} s^{-1} durch die Simulation gemäß Fitvariante b) *unter*schätzt. Hier ist anzumerken, dass der Beschleunigungsvorgang bei der höheren Dehnrate bis $\varepsilon_1 \approx 1$ % (s. Abschnitt 5.6.4.1) andauert und erst danach die Solldehnrate erreicht ist. Während der Beschleunigung werden die Relaxatoren stärker angeregt als für eine Beschleunigung von null (konstante Rate), d. h. in diesem Bereich sind die realen Nichtgleichgewichtsspannungen größer als jene der Simulation mit konstanter Rate. Zur vollständigen, akkuraten Erfassung des Relaxationszeitspektrums (s. Abb. 6.14: mind. eine weitere Dekade, also bis mind. 10^{-1} s) müssten höhere Dehnraten beim Anfahrvorgang der Spannungsrelaxationsversuche umgesetzt werden, was hier methodisch bedingt nicht möglich war. Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Anpassung von Zugversuchsdaten bei der höheren Dehnrate durch das Wiechert-Modell mit zusätzlichen Maxwell-Elementen mit noch kleineren Relaxationszeiten (z. B. insg. von 10^{-3} bis 10^{4} s) *unter Berücksichtigung des anfänglichen Beschleunigungsvorgangs*[196].

Für ausreichend kleine Dehnraten (hier: 10^{-3} s^{-1}) ist die Modellierung uniaxialer Zugversuche mit dem Wiechert-Modell also in einem recht großen Deformationsbereich von $\varepsilon_1 = 0$ % bis $\varepsilon_1 \approx 25$ % erfolgreich. Abschließend soll die Frage geklärt werden, ob die Modifikation des Wiechert-Modells in Form einer Neo-Hookeschen Gleichgewichtsfeder den modellierbaren Deformationsbereich erweitert, oder ob die Abweichung primär durch die Veränderung des Relaxationsverhaltens bedingt ist. Hierzu wurde der Zugversuch für die Dehnrate 10^{-3} s^{-1} mit dem modifizierten Wiechert-Modell simuliert, d. h. mit den für $\varepsilon_1 = 9 – 27$ % erhaltenen Maxwell-Elementen (Fitvariante a)) und einer *Neo-Hookeschen* Gleichgewichtsfeder (gemäß Gl. 5.55) mit einem Schermodul μ_0 von 1,67 MPa

[196] Der Fit gemäß der Lösung mit *konstanter* Dehnrate an die Zugversuchsdaten der Solldehnrate 10^{-2} s^{-1} liefert keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse (nicht kompatibel mit den Messdaten für die kleinere Dehnrate 10^{-3} s^{-1}). Der Anfahrvorgang muss also definitiv explizit berücksichtigt werden, entweder numerisch oder (pro Messkurve) analytisch durch Approximation mit einer Funktion, mit der die Differentialgleichung weiterhin analytisch lösbar ist. Von diesen Optionen wurde aus Zeitgründen abgesehen.

(Ermittlung des Werts s. Abschnitt 6.1.3.5). Wie durch Abb. 6.16 deutlich wird, weicht auch in diesem Fall die Simulation ab $\varepsilon_1 \approx 25$ % (nach unten) von der Messung ab, d. h. eine Neo-Hookesche Gleichgewichtsfeder verbessert die viskoelastische Modellierung nicht. Das Versagen der Simulation für höhere Dehnungen ist also primär durch die Änderung des Relaxationsverhaltens bedingt. Konkret ist die *Unter*schätzung der Messdaten dadurch zu erklären, dass das Stärkerwerden der langsamen Relaxatoren (im Relaxationszeitspektrum: #4 und #5, s. o.) nicht berücksichtigt wird.

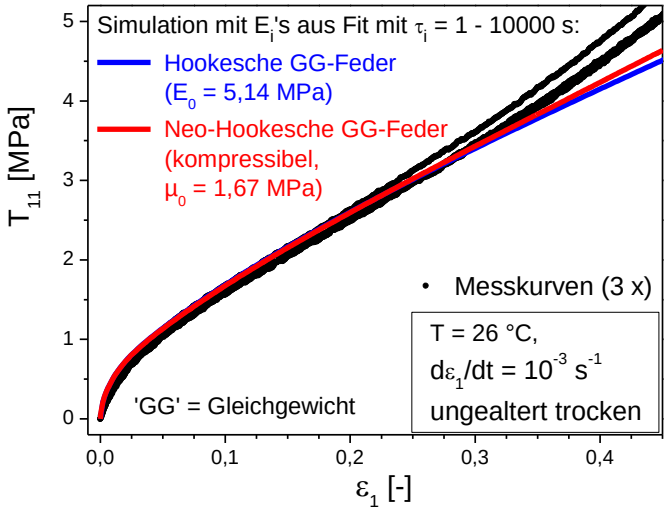


Abb. 6.16: Uniaxialer Zug an PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26 °C mit der Dehnrate 10^{-3} s^{-1}: Messkurven (Daten aus [177]) verglichen mit simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven gemäß a) dem klassischen Wiechert-Modell: 5 Maxwell-Elemente (E_1 bis E_5 = Mittelwerte der Fitparameter der Relaxationsversuche im Bereich $\varepsilon_1 = 9 – 27$ %, s. o.) und Hookesche Gleichgewichtsfeder b) dem modifizierten Wiechert-Modell, d. h. mit den gleichen 5 Maxwell-Elementen, aber einer Neo-Hookeschen Gleichgewichtsfeder (gemäß Gl. 5.55) anstelle der Hookeschen

Ein alternativer Beweis hierfür kann durch die direkte Anpassung einer Zugversuchskurve (26 °C, Dehnrate 10^{-3} s^{-1}) mit dem klassischen Wiechert-Modell (Gl. 5.60 a) in Kap. 5.6.5) und seiner modifizierten Version erbracht werden. Nachfolgende Abbildung und Tabelle zeigen, dass die Anpassung bis $\varepsilon_1 \approx 25$ % für beide Modellversionen die gleichen Ergebnisse (Fitkurve und -residuum, gleiche Werte für die E_i's im Rahmen des Fitfehlers[197]) liefert. Eine Anpassung mit dem modifizierten Wiechert-Modell bis $\varepsilon_1 \approx 40$ % ergibt hingegen abweichende Fitwerte sowie ein andersartiges Fitresiduum. Da die Neo-Hookesche Gleichgewichtsfeder auch bis $\varepsilon_1 \approx 40$ % die Gleichgewichtsspannung verlässlich beschreibt (kompressibles Neo-Hookesches Gesetz anwendbar bis $\varepsilon_1 \approx 40$ %, s. Abschnitt 6.1.3.5), muss die beobachtete Abweichung alleinig von der Veränderungen des Relaxationsverhaltens ab $\varepsilon_1 \approx 25$ % kommen. Letztere bedingt auch, dass der Fit bis $\varepsilon_1 \approx 40$ % eine geringere Qualität besitzt als jene bis 25 % (größeres Fitresiduum, kleineres Korrelationsquadrat).

[197] Die aus der Anpassung der Zugversuchskurven erhaltenen Parameter stimmen mit jenen der Spannungsrelaxationsversuche überein. Der einzige Unterschied betrifft den schnellsten Relaxator (#1), dessen Federsteifigkeit im Fall der Zugversuche auf null läuft. Grund hierfür ist die im Vergleich zum Anfahrvorgang der Relaxationsversuche dreimal kleinere Dehnrate, bei der schnelle Relaxatoren keinen Beitrag zur Nichtgleichgewichtsspannung liefern. Nähere Erläuterungen zu den Fitparametern (inkl. ihrer Tabellierung) finden sich im Kontext der Kurzzeitalterung, Kap. 8.1.3.3.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Viskoelastizität von PU9010 bei 26 °C bis zu einer Längsdehnung von ca. 25 % mit dem klassischen Wiechert-Modell modellierbar ist, und dass ein Austausch der Hookeschen Gleichgewichtsfeder mit einer Neo-Hookeschen keine Vorteile bringt. Vor diesem Hintergrund wird bei der Untersuchung des Wassereinflusses auf die Viskoelastizität (Kap. 8.1.3.3) weiterhin auf die klassische Version des Wiechert-Modells zurückgegriffen.

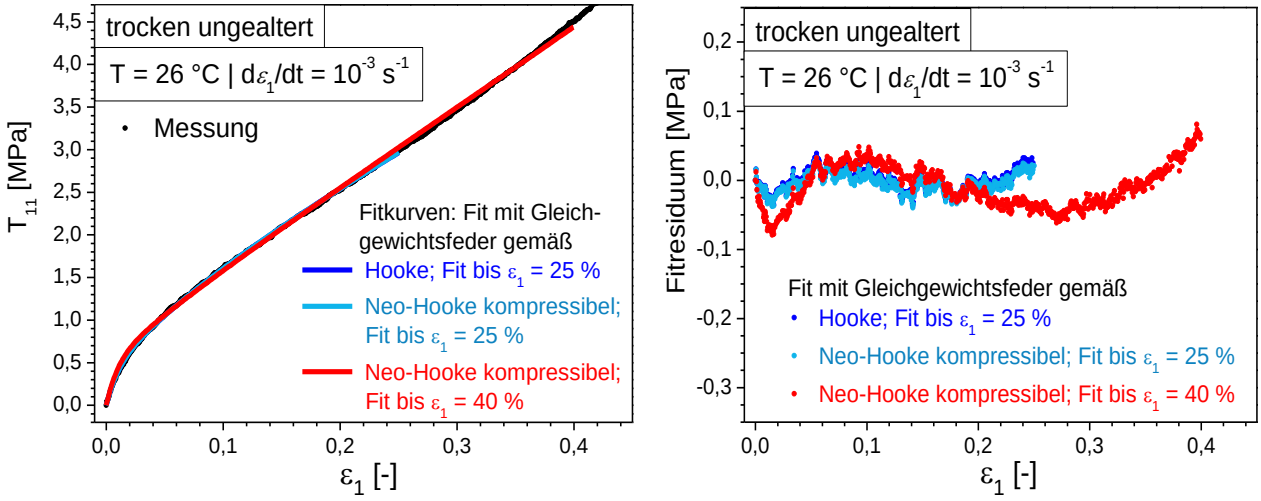


Abb. 6.17: Uniaxialer Zug an PU9010 im trockenen Referenzzustand bei 26 °C mit der Dehnrate 10^{-3} s^{-1}: gemessene Spannungs-Dehnungs-Kurve (Daten aus [177]) und zugehörige Fitkurven der Datenanpassung mit dem klassischen (Hookesche Gleichgewichtsfeder) bzw. dem modifizierten (Neo-Hookesche Gleichgewichtsfeder) Wiechert-Modell bis ε_1 = 25 % bzw. 40 % (links) sowie zugehörige Fitresiduen (rechts). Die Kurven des Wiechert-Modells werden größtenteils von jenen des modifizierten Wiechert-Modells (Fit bis 25 %) verdeckt, da die Fitergebnisse sehr ähnlich sind.

Tab. 6.1: Fitwert, -fehler und Korrelationsquadrat der in Abb. 6.17 illustrierten Fits mit dem klassischen sowie dem modifizierten Wiechert-Modell (Hookesche vs. Neo-Hookesche Gleichgewichtsfeder)

	Wiechert-Modell klassisch			**Wiechert-Modell modifiziert (Neo-Hooke GG-Feder)**					
Fit-parameter	Fit bis ε_1 = 25 %			Fit bis ε_1 = 25 %			Fit bis ε_1 = 40 %		
	Fitwert [MPa]	Fitfehler [MPa]	R^2	Fitwert [MPa]	Fitfehler [MPa]	R^2	Fitwert [MPa]	Fitfehler [MPa]	R^2
E_0 (fest)	5,14	/	1,000	/	/	1,000	/	/	0,999
μ_0 (fest)	/	/		1,67	/		1,67	/	
E_1 (τ = 1 s)	0	7,27		0	6,71		0	13,75	
E_2 (τ = 10 s)	40,52	1,28		39,77	1,18		49,90	2,03	
E_3 (τ = 10^2 s)	6,12	0,79		6,85	0,73		2,93	0,51	
E_4 (τ = 10^3 s)	1,99	2,84		1,94	2,62		0,71	1,12	
E_5 (τ = 10^4 s)	1,09	2,28		0,88	2,11		3,27	0,85	

6.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010)

Nachfolgende Diskussion der Ergebnisse der PF-QNM für den trockenen Referenzzustand widmet sich zunächst der Beurteilung der Güte der Probenoberfläche (Topographie, Höhensignal) im Hinblick auf Reproduzierbarkeit und Eignung zur nanomechanischen Charakterisierung. Danach werden die sonstigen Messsignale der PF-QNM (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) qualitativ und quantitativ beurteilt. Bei der quantitativen Analyse geht es neben der Reproduzierbarkeit insb. um die Frage, inwieweit das im Messprogramm (*NanoScope*, Bruker) implementierte DMT-Modell zur Modulermittlung verwendbar ist. Alle Ergebnisse stammen von Messungen an Raumluft (konkrete Angaben für Temperatur und Luftfeuchte in Abb. 6.26 und Abb. 6.31, Abschnitt 6.1.4.3).

6.1.4.1 Topographie (Höhensignal)

Die Probentopographie kann qualitativ anhand der 2D- oder 3D-Darstellung des Höhensignals und quantitativ anhand dessen Häufigkeitsdichte beurteilt werden. Hierfür sind zwei exemplarische dreidimensionale Karten des Höhensignals (Scangröße 5 x 2,5 µm^2, Topographiekarten weiterer Scans bzw. Messstellen s. Anhang, Kap. 13.10.1) sowie seine Häufigkeitsdichte für verschiedene Messtage, Messstellen und -frequenzen in Abb. 6.18 zusammengetragen.

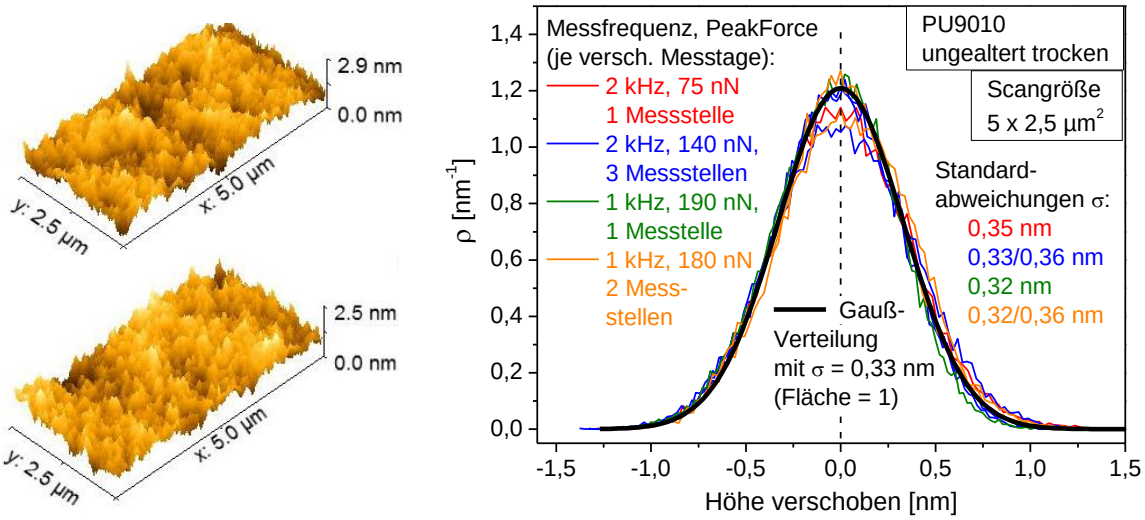


Abb. 6.18: PF-QNM an ungealtertem PU9010: zwei repräsentative 3D-Darstellungen des Höhensignals (links) und Häufigkeitsdichte des Höhensignals (zentriert auf einen Höhenwert von null zwecks Vergleichbarkeit verschiedener Kurven, rechts) für verschiedene Messtage, Messstellen (Größe 5 x 2,5 µm^2) und -parameter (Messfrequenz, PeakForce)

Wie anhand der 3D-Darstellung des Höhensignals deutlich wird, weist die Topographie des ungealterten PU9010s stets eine schwach ausgeprägte nodulare Struktur auf. Der Vergleich der Häufigkeitsdichten verschiedener Messtage, -stellen und -parameter (Messfrequenz, PeakForce) ergibt eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Höhensignals. Die gemessenen Proben bzw. Messstellen

unterscheiden sich topographisch also nicht, und das Topographie-Messsignal hängt nicht von Messfrequenz und PeakForce ab – wie es sein muss.

Die Messwerte sind stets gaußsch verteilt, was exemplarisch anhand der in Abb. 6.18 rechts eingefügten Gauß-Kurve (Standardabweichung σ = 0,33 nm) nachvollziehbar ist. Letztere wurde in *OriginPro* mit der Funktion ‚*Gauss*' berechnet und besitzt folgende Form:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma}\cdot\exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (6.1)$$

mit
- y_0 Offset (im Bsp. von Abb. 6.18 rechts: = 0, da Verteilungen = Wahrscheinlichkeitsdichten)
- A Peakfläche (im Bsp. von Abb. 6.18 rechts: = 1, da Verteilungen = Wahrscheinlichkeitsdichten)
- σ Standardabweichung (im Beispiel von Abb. 6.18 rechts: = 0,33 nm)
- μ Mittelwert (im Bsp. von Abb. 6.18 rechts: = 0 nm, da Höhensignal stets um 0 zentriert)

Dank seiner gaußschen Werteverteilung kann aus dem Höhensignal die Rauigkeit direkt über die Standardabweichung von Fits gemäß Gl. 6.1 quantifiziert werden, denn letztere entspricht dann gerade der *rms-Rauigkeit*. Die so ermittelten Rauigkeitswerte belaufen sich für die in Abb. 6.18 rechts gezeigten Kurven auf nur 0,32 – 0,36 nm. Die Oberfläche von ungealtertem PU9010 ist also sehr glatt und die *vertikale* Größenordnung der topographischen Strukturen (Noduli, s. o.) viel kleiner als der Spitzenradius (30 nm). Auch ihre *laterale* Ausdehnung ist deutlich größer als die maximale Kontaktfläche, was anhand der Linienprofile in Abb. 6.19 wird: Die Noduli erstrecken sich über einige 100 nm (Bsp. siehe blaue Pfeile), während der Kontaktdurchmesser maximal nur ca. 20 nm (s. Abschnitt 6.1.4.3) beträgt. Aus topographischer Sicht liegen also beste Voraussetzungen vor für die erfolgreiche Ermittlung der restlichen Messsignale der PF-QNM, d. h. es sind keine topographiebedingten Messartefakte zu erwarten (Bestätigung s. nächster Abschnitt).

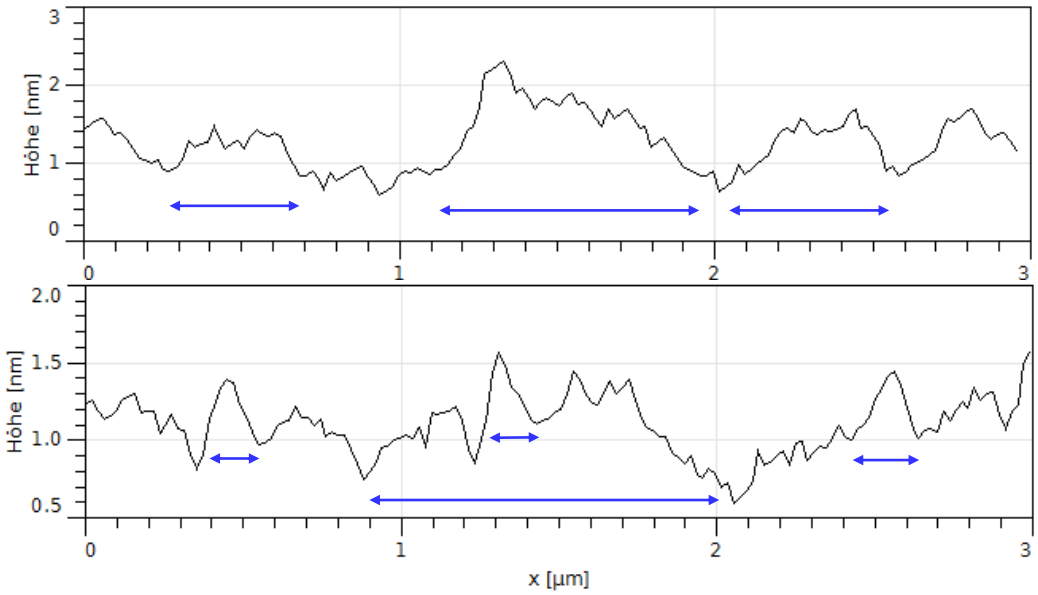


Abb. 6.19: Profile des Höhensignals von PU9010 im trockenen Referenzzustand entlang einer 3 µm langen Strecke für die in Abb. 6.18 gezeigten Signalkarten

6.1.4.2 Andere Messsignale – qualitative Betrachtung

Grundbedingung für belastbare Messsignale der PF-QNM sind saubere, artefaktfreie Messkurven (s. auch Kap. 5.7.4). Vor diesem Hintergrund sollen vor der Diskussion der 2D-Karten der Messsignale die aus der Echtzeitansicht während der Messung stammenden Kraft-Zeit- bzw. Kraft-z-Kurven in Abb. 6.20 betrachtet werden. Diese belegen die Eignung der Kurven zur Analyse und somit die Eignung des gewählten Sondentyps und der gewählten Messparameter (s. Kap. 5.7.5.1): Die Basislinie ist wie erwünscht horizontal und liegt beim korrekten Kraftwert von null, und Be- und Entlastungspfad werden korrekt voneinander getrennt (am Punkt der PeakForce). Letzteres ist der Fall bei einer korrekt kalibrierten Sync Distance (s. Kap. 5.7.4.1).

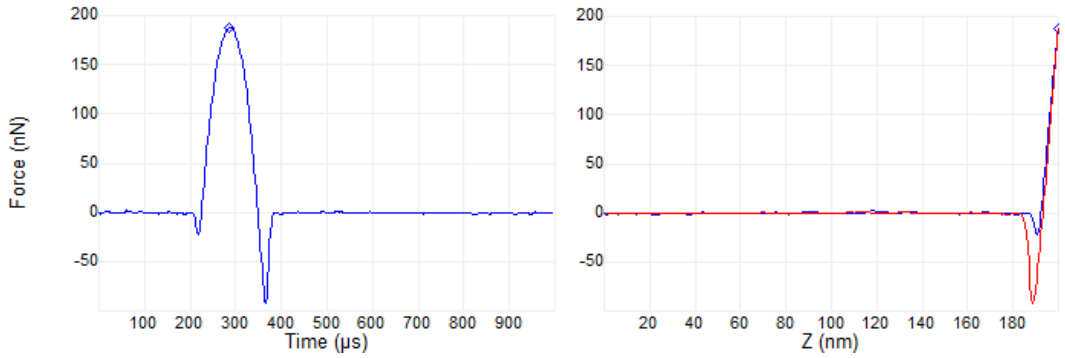


Abb. 6.20: Exemplarische Kraft-Zeit- (links) und Kraft-*z*-Kurven (rechts, blau: Belastung, rot: Entlastung) der Echtzeitansicht der PF-QNM auf ungealtertem PU9010 (Bildschirmfoto in *NanoScope*)

Qualitativ repräsentative Signalkarten der PF-QNM (Scangröße 5 x 2,5 µm^2, Messtag c)[198]) für ungealtertes PU9010 sind in Abb. 6.21 gezeigt. Wie in Abschnitt 6.1.4.1 auf Basis der geringen Rauigkeit prognostiziert, weisen die Messsignale (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) keine topographiebedingten Messartefakte auf.

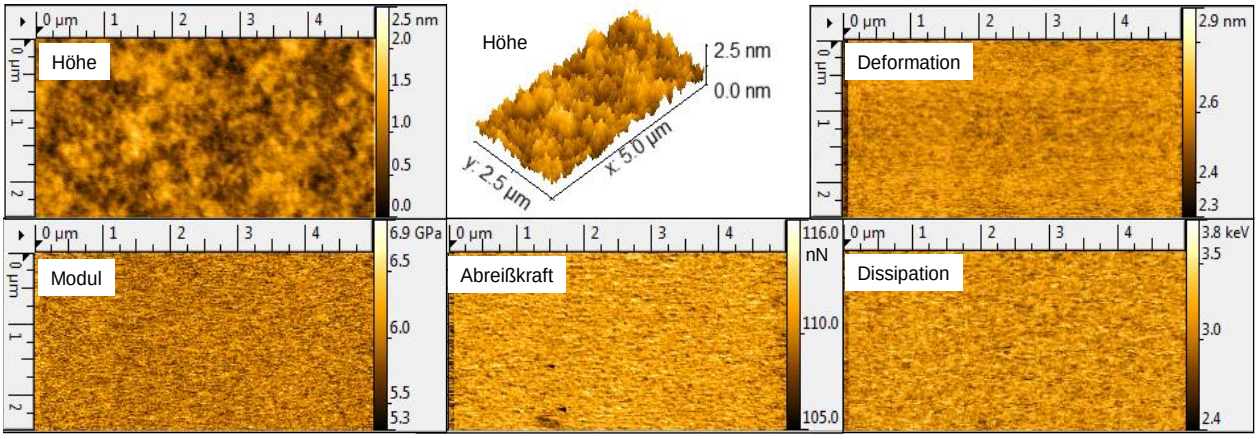


Abb. 6.21: Karten der Messsignale der PF-QNM mit 1 kHz (Scangröße 5 x 2,5 µm^2) einer qualitativ repräsentativen Messung von ungealtertem PU9010 (Messtag c), Messstelle 1, PeakForce 200 nN)[198]

[198] Weitere Signalkarten, d. h. jene der in diesem Kapitel für ungealtertes PU9010 vorgestellten Messstellen sowie jene der Alterungsmessungen, sind im Anhang (Kap. 13.10.1) zu finden.

Die Signalkarten geben keine Hinweise auf eine Heterogenität; es sind lediglich unsystematische Wertevariationen zu erkennen. Dieser Befund wird durch die Häufigkeitsdichten der Messsignale untermauert, welche stets gaußsch sind. Entsprechende Beispiele (samt Fitkurven gemäß Gauß-Verteilung, Gl. 6.1, für die Messung von Abb. 6.21) sind in Abb. 6.22 gegeben[199]. PU9010 weist im trockenen Ausgangszustand also lediglich statistische Eigenschaftsfluktuationen auf. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass sich die Häufigkeitsdichten verschiedener Messstellen desselben Messtags nicht wesentlich unterscheiden (s. Abschnitt 6.1.4.3, Kap. 8.1.4.2, Kap. 9.1.4.2 und Anhang, Kap. 13.10.1). Die *makroskopische* Homogenität von PU9010 im trockenen Ausgangszustand (und somit auch seine Eignung als Basisklebstoff, insb. für die kontinuumsmechanische Behandlung) ist dank der PF-QNM also explizit bewiesen[200].

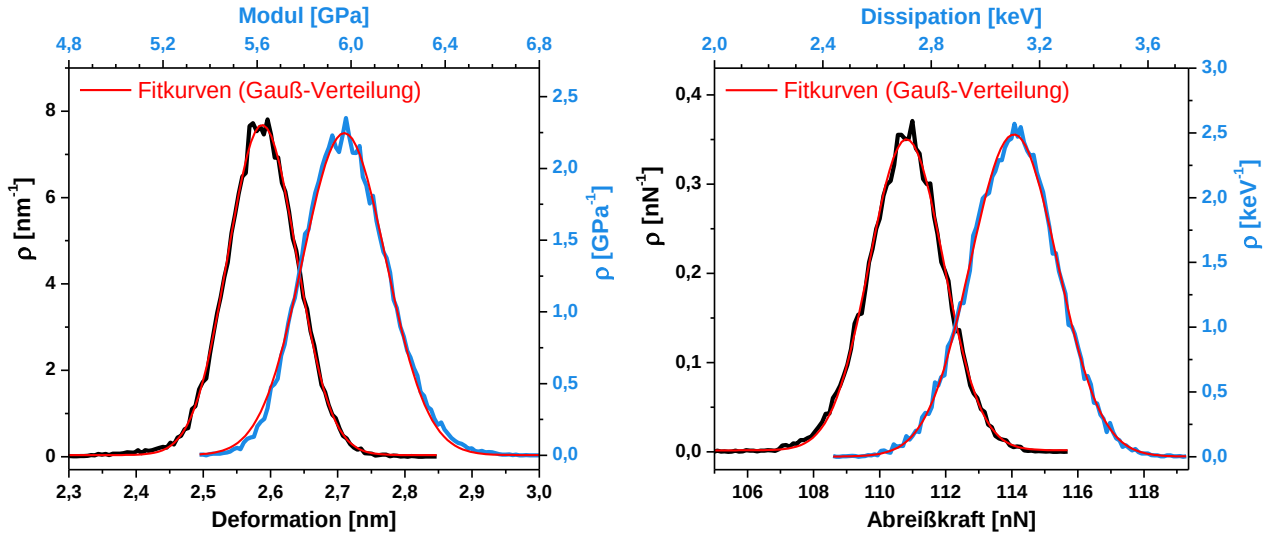


Abb. 6.22: Qualitativ repräsentative Häufigkeitsdichten des Deformations-, Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignals von ungealtertem PU9010 gemäß PF-QNM mit 1 kHz (Messtag c), Stelle 1, PeakForce 200 nN[199]) samt Fitkurven gemäß Gauß-Verteilung (Gl. 6.1)

Gemäß den exemplarischen Profillinien (Deformations- und Modulsignal) in Abb. 6.23 haben die Eigenschaftsfluktuationen eine laterale Ausdehnung von ca. 50 – 100 nm. Sie sind somit kleiner als die Noduli (laterale Ausdehnung > 100 nm, s. Abschnitt 6.1.4.1), und die Profillinien unterscheiden sich insgesamt deutlich von jenen der Topographie (Abb. 6.19). Somit wird neben den Signalkarten in Abb. 6.21 auch durch die Profillinien bestätigt, dass die Topographie keine Messartefakte in den anderen Messsignalen der PF-QNM verursacht.

[199] Weitere Häufigkeitsdichten, d. h. jene der in diesem Kapitel vorgestellten Messstellen von ungealtertem PU9010 sowie jene der Alterungsmessungen sind im Anhang (Kap. 13.10.1) zu finden.

[200] Die Homogenität von PU9010 im trockenen Ausgangszustand konnte ansonsten lediglich (auf Basis der Kalorik, s. Abschnitt 6.1.2) *vermutet* werden.

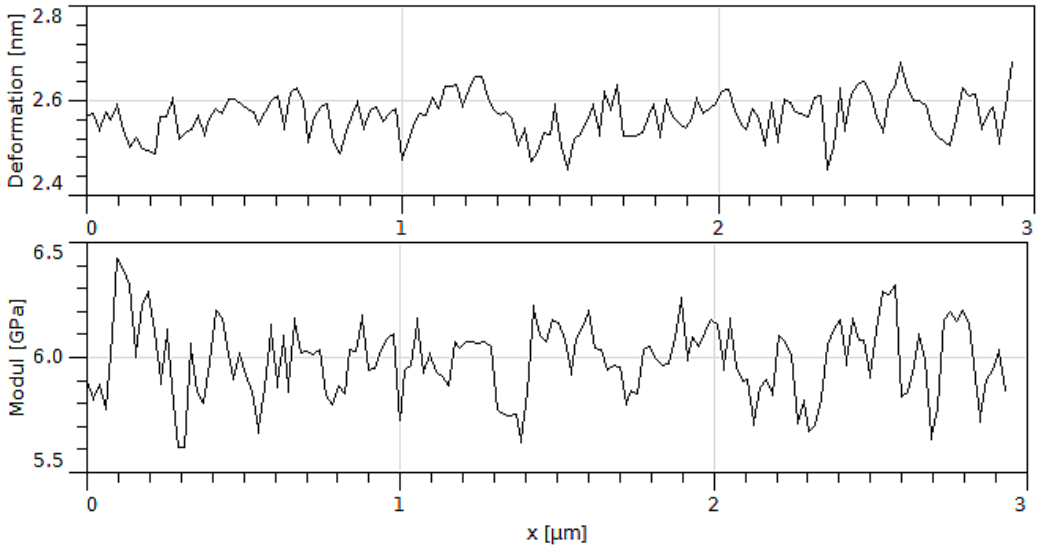


Abb. 6.23: Profile des Deformations- und des Modulsignals von ungealtertem PU9010 entlang einer 3 µm langen Strecke für die in Abb. 6.21 gezeigten Signalkarten

6.1.4.3 Andere Messsignale – quantitative Betrachtung

Referenzmessungen auf Polystyrol

Für die quantitative Diskussion der Messsignale müssen die absolute Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der PF-QNM (unabhängig vom Probenmaterial) beurteilt werden können. Insbesondere zwischen *verschiedenen Messtagen* sind Messunterschiede zu erwarten, da nach jedem Messsondeneinbau die in Kap. 5.7.4 beschriebenen *Kalibrationen* durchgeführt werden müssen. Zur Beurteilung dienen die nun vorgestellten Messungen von Polystyrol. Konkret wurden hierfür Probenstücke (ca. 1 x 1 cm^2) aus jenen Polystyrol-Schachteln präpariert, welche als Substrat zur Herstellung der Körapur-Proben dienen (s. Kap. 5.7.5.2). Die Wahl von Polystyrol als Referenzmaterial hat mehrere Gründe: Erstens besitzt es einen ähnlichen Hochfrequenzmodul wie PU9010 und Körapur und kann folglich mit dem gleichen Sondentyp (RTESPA-300-30) gemessen werden (Empfehlung von Bruker [153]), zweitens ist das DMT-Modell phänomenologisch anwendbar (s. u.), und drittens liegen einige Literaturwerte für seinen E-Modul gemäß der PF-QNM (sowie für andere Versuche, s. u.) zum Vergleich vor.

Gemäß der in Abb. 6.24 oben gezeigten Echtzeitansicht führen der verwendete Messsondentyp und die gewählten Messparameter (PeakForce und Amplitude s. u., sonstige Parameter s. Kap. 5.7.5.1) zu sauberen, auswertbaren Messkurven (horizontale Basislinie bei null, korrekte Trennung von Be- und Entlastungspfad). Zudem sind die aus der Echtzeitanalyse resultierenden Messsignale (s. 2D-Karten in Abb. 6.24 unten) unauffällig bzgl. methodisch bedingter Artefakte wie bspw. Rauschen. Es kommt lediglich zu *topographiebedingten* Artefakten. Beim Deformations-, Abreißkraft- und Dissipationssignal sind sie nur vereinzelt vorhanden und schwach ausgeprägt (s. Kreise in Abb. 6.24 unten). Beim Modulsignal sind die topographiebedingten Kontraste deutlicher, offenbar

infolge der Abweichung von der bei der Modulermittlung vorausgesetzten Planarität der Oberfläche: Die streifenförmigen ‚Täler' und ‚Hügel' der Topographie (s. Höhenkarten) führen zu ‚Hell-Dunkel'-Modulationen in der Modulkarte.

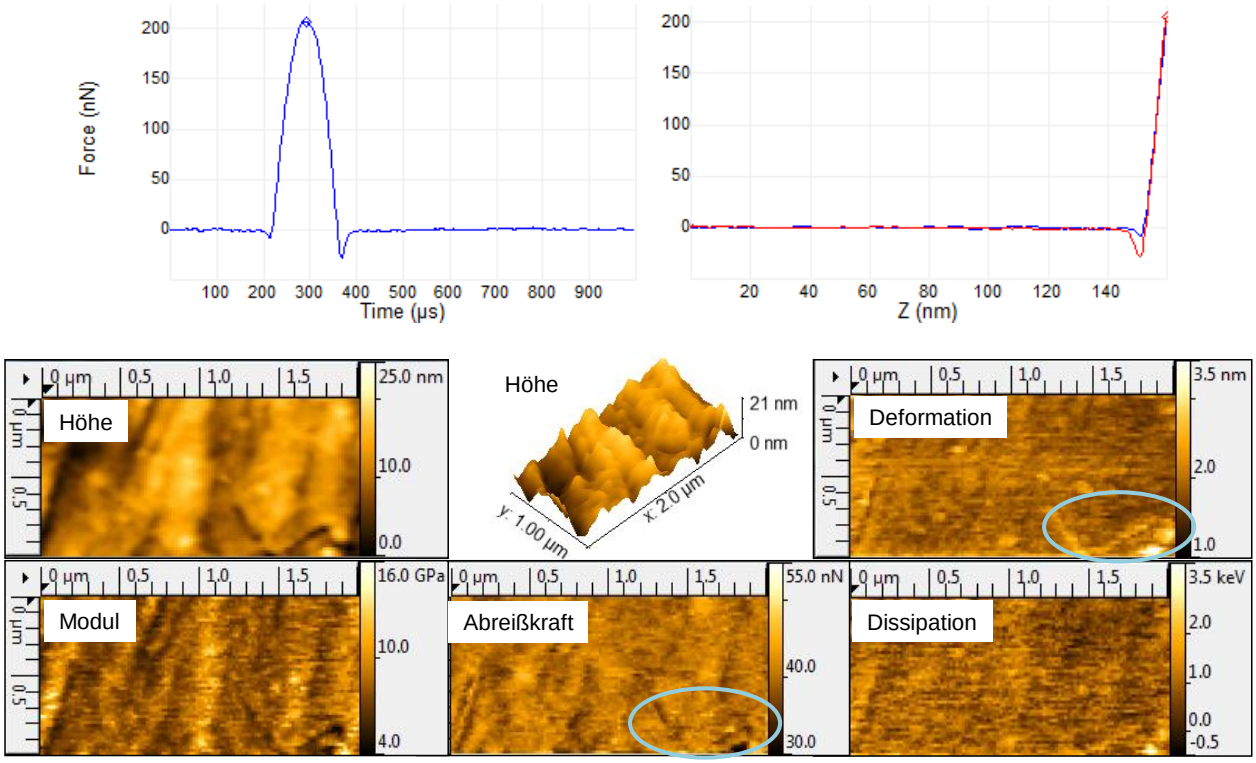


Abb. 6.24: Oben: exemplarische Kraft-Zeit- (links) und Kraft-*z*-Kurven (rechts, blau: Belastungspfad, rot: Entlastungspfad) der PF-QNM Messungen auf Polystyrol (Bildschirmfoto in *NanoScope*) Unten: exemplarische Karten der Messsignale (Ausschnitt von 2 x 1 µm^2)

Für die Modulermittlung sollten also nur Rasterpunkte in möglichst planaren Bereichen analysiert werden. Hierzu wurden Kraft-Separations-Kurven von solchen Bereichen exportiert (je 6 – 7 Kurven zufällig gewählte Rasterpunkte), sowohl für die PF-QNM mit *1 kHz* als auch für Rampenversuche mit *1 Hz* (‚Force Volume'). Zunächst soll die Eignung des DMT-Modells mithilfe manueller Fits (Gl. 5.66) überprüft werden. Die Eignung ist bestenfalls *phänomenologisch*, da Polystyrol bei Raumtemperatur im Glas vorliegt (s. auch Diskussion des kalorischen Glasübergangs zu Abb. 6.28) und folglich die schnelle Verformung im Versuch *nicht* im Gleichgewicht erfolgen kann. Eine Auswahl an Kurven mit 1 Hz und 1 kHz (ausgelassene Daten: 1 Hz-Kurven von Tag b) sowie 1 Hz- und 1 kHz-Kurven der zweiten Messstelle von Tag d)) ist in Abb. 6.25 samt Fitkurven dargestellt. Die ungefähre Lage des für die Fits festgelegten Referenzpunkts für die Eindringtiefe δ ist durch ‚Sep_0' und ‚$F_{pull\text{-}off}$' (gemäß Terminologie in Gl. 5.66) gekennzeichnet[201]. Für beide Messfrequenzen liegt

[201] Es sei daran erinnert, dass der Referenzpunkt nicht unbedingt dem Punkt entspricht, bei dem der Abstand zwischen Messspitze und *undeformierter* Probenoberfläche null ist bzw. dass die auf den Referenzpunkt bezogenen δ-Werte die wahre Eindringtiefe überschätzen können (s. Kap. 5.7.6.2).

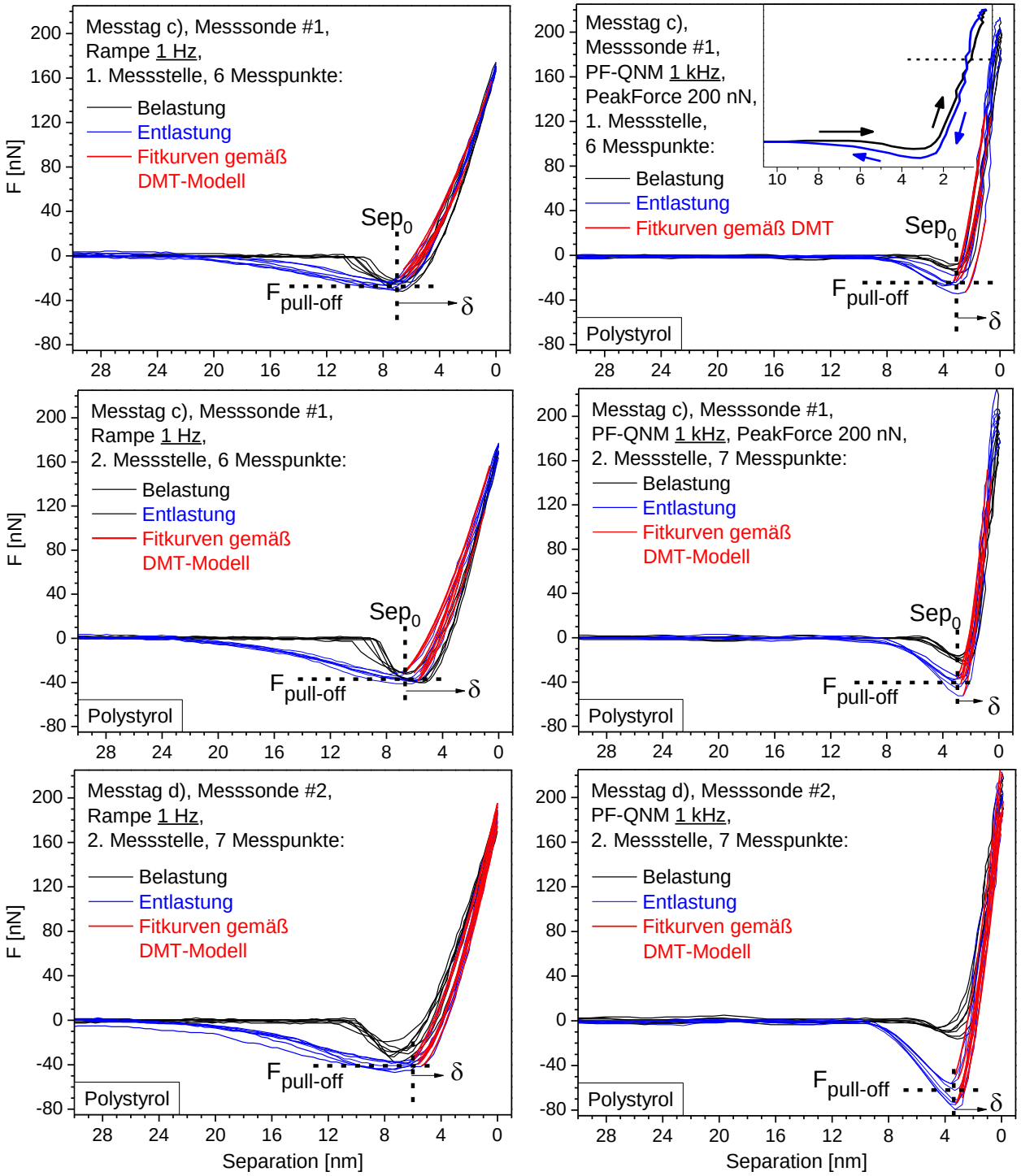


Abb. 6.25: Kraft-Separations-Kurven für je 6 – 7 zufällig ausgewählte Rasterpunkte auf Polystyrol auf je glatten Bereichen von Messstellen à 5 x 2,5 µm^2 oder 5 x 5 µm^2 samt zugehöriger Fitkurven gemäß DMT-Modell (Gl. 5.66 und 5.67 b), Fit der Entlastungskurve): Rampen mit 1 Hz (links) und PF-QNM mit 1 kHz (rechts) an Messtag c) (oben und Mitte) bzw. Messtag d) (unten)

eine sehr gute Übereinstimmung der Fitkurven mit den Messdaten (Entlastungspfade) für $\delta \approx 0$ bis 6 nm (1 Hz) bzw. $\delta \approx 0 – 3$ nm (1 kHz) vor, wobei die gute Fitqualität durch ein überwiegend hohes Korrelationsquadrat (0,97 – 1,00) und statistisch verteilte Fitresiduen bestätigt wird. Eine Ausnahme stellen die 1 kHz-Kurven von Tag c) dar. Wie anhand der Nahansicht in Abb. 6.25 oben rechts zu

sehen ist, haben die Entlastungskurven für Separationswerte von 1 nm bis 0 nm ($\delta \approx 3 – 4$ nm) einen unphysikalischen Verlauf (inkl. negativer Dissipation). Grund hierfür ist offenbar eine suboptimale Sync Distance, welche die Kurven leicht verzerrt. Folglich wurde der Fitbereich bei der manuellen Analyse auf $\delta \approx 0 – 2$ nm reduziert, wobei die Residuen trotzdem noch leichte Tendenzen aufweisen und das Korrelationsquadrat mit 0,89 – 1,00 insg. kleiner ist als bei den anderen Fits. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Auswirkungen einer leicht fehlerhaften Sync Distance *während der Messung* nur schwer feststellbar sind wegen der groben Skalierung der Echtzeitansicht (vgl. Abb. 6.24). Eine Nahansicht *und* das *Einblenden der Fitkurven* wäre hier sehr hilfreich. Die Fitobergrenzen von ~6 nm (1 Hz) bzw. 3 nm (1 kHz) sind kompatibel mit dem für das DMT-Modell zu erwartenden Gültigkeitsbereich bzgl. der maximalen Kontaktfläche ($\delta_{max} \approx 5$ nm für R = 30 nm, s. Kap. 5.7.3.3). Dass die Eignung des DMT-Modells lediglich phänomenologisch ist, wird durch die Ratenabhängigkeit gezeigt: Für 1 kHz verlaufen die Kurven im repulsiven Bereich merklich steiler als für 1 Hz (gleiche Skalierung), d. h. Polystyrol reagiert bei 1 kHz infolge seiner Viskoelastizität steifer als bei 1 Hz. Beziffert wird dies durch die in Abb. 6.26 dargestellten Modulwerte aus den Fits[202]: Für 1 Hz liegen sie bei 2 GPa, während sie für 1 kHz ca. dreimal höher sind[203].

Zur Bewertung der *Reproduzierbarkeit der PF-QNM und Rampenversuche* wurde neben dem DMT-Modul auch die Abreißkraft und Dissipation[204] manuell ermittelt (Abb. 6.26). Die erhaltenen Werte liegen für 1 kHz im Wertebereich der Echtzeitsignale der PF-QNM (je für gesamte Messstelle, s. gelbe Flächen in Abb. 6.26) und bestätigen so die *Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse*[205]. Lediglich bei Messstelle 1 von Tag c) zeichnen sich Unterschiede ab (Werte der manuellen Analyse teils kleiner als Minimum der Echtzeitanalyse), was mit den unterschiedlichen Fitgrenzen erklärbar ist: Wie oben erklärt, wurde der Fitbereich wegen des ab $\delta \approx 3$ nm korrumpierten Kurvenverlaufs auf $\delta \approx 0 – 2$ nm reduziert, während die Echtzeitanalyse mit $\delta \approx 1 – 2{,}5$ nm (15 – 90 % der maximalen Kraftdifferenz) Teile des für den Fit nicht geeigneten Kurvenbereichs verwendet[206].

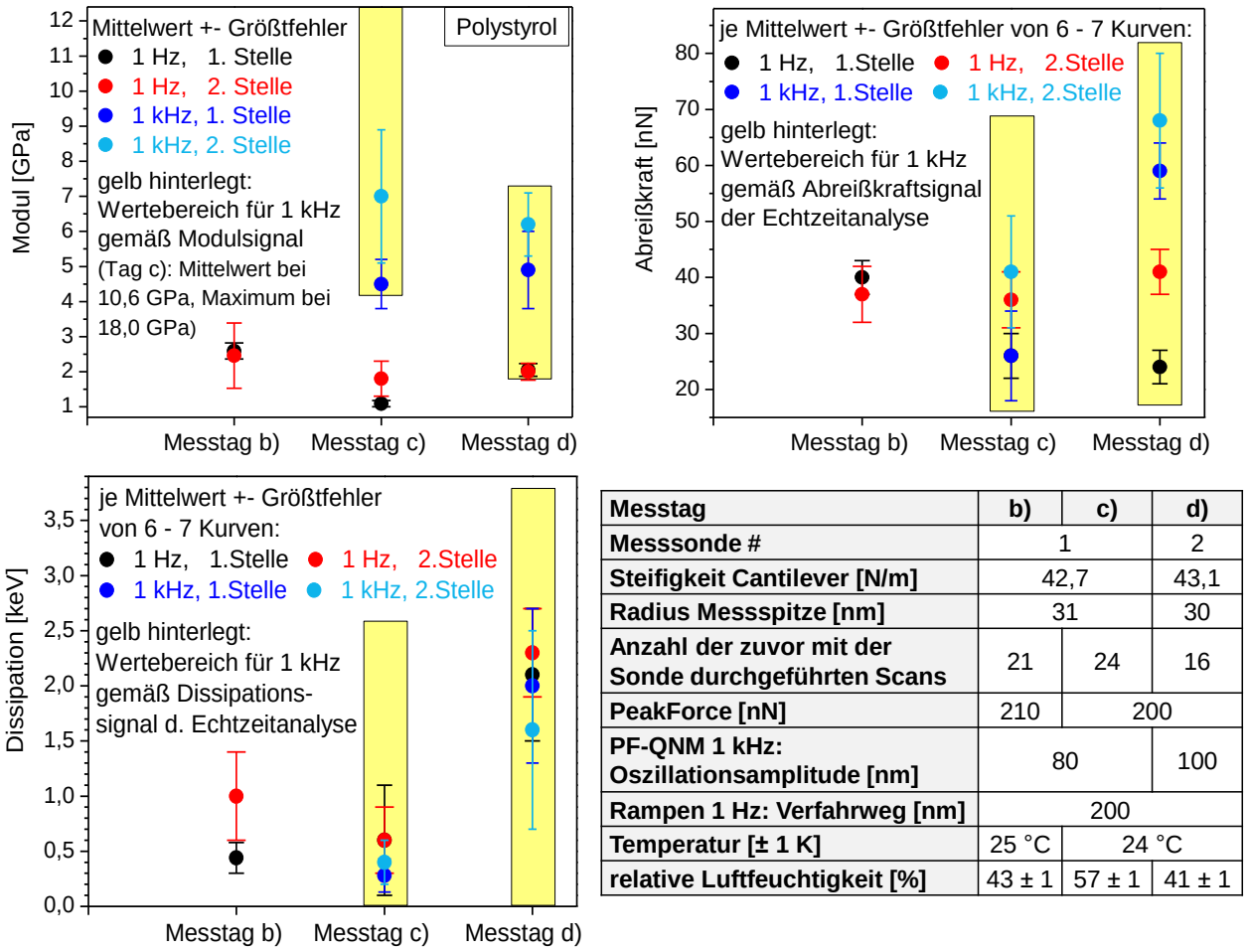
[202] Bei der Modulberechnung wurde eine Poisson-Zahl von $\nu = 0{,}3$ für Polystyrol gewählt, da dieser Wert auch von Bruker verwendet wird [153]. Die Wahl von ν hat nur einen geringen Einfluss: Gemäß Gl. 5.67 b) bewirkt z. B. eine Erhöhung von 0,3 auf 0,4 (vgl. [250]: ν dort 0,38) eine Modulerniedrigung um ~8 %.

[203] Im Einklang damit ist die maximale Eindringtiefe für 1 kHz deutlich kleiner als für 1 Hz (s. Werte für Sep_0 in Abb. 6.25): Für 1 kHz beträgt sie 3 – 4 nm bei 200 nN und für 1 Hz bei 180 nN ist sie mit 6 – 7 nm doppelt groß. (Die bei den Rampen etwas kleinere Indentierungskraft ist dadurch bedingt, dass sie im Messprogramm als Cantileverauslenkung in nm vorzugeben ist und diese irrtümlicherweise nicht justiert wurde.)

[204] Die Dissipation, also die Fläche der Hysterese von Be- und Entlastungspfad, wurde manuell in *OriginPro* ermittelt. Gemäß dem in Abb. 6.25 jeweils erkennbaren Wechselwirkungsbereich wurde von 0 nm Separation bis 23 nm (Messtage b) & c)) bzw. 28 nm (Tag d)) für 1 Hz integriert und bis 10 nm für 1 kHz. Die Einheit ist keV, da sich so handliche Zahlen ergeben und da die Echtzeitanalyse die Werte ebenfalls in keV ausgibt.

[205] Gleiches gilt für das Deformationssignal (Separationswert bei Kraftschwelle von 15 % der Maximalkraft).

[206] Dies bestätigt die in Kap. 5.7.6.2 erläuterte Relevanz der im Messprogramm vorzugebenden *relativen Kraftfitgrenzen*. Deren Optimierung ist aufwändig wegen der Abhängigkeit der zugehörigen *Eindringtiefen* von den Messparametern (insb. PeakForce) und der Materialantwort (s. auch Analyse für PU9010 weiter unten).



Messtag	b)	c)	d)
Messsonde #	1		2
Steifigkeit Cantilever [N/m]	42,7		43,1
Radius Messspitze [nm]	31		30
Anzahl der zuvor mit der Sonde durchgeführten Scans	21	24	16
PeakForce [nN]	210	200	
PF-QNM 1 kHz: Oszillationsamplitude [nm]	80		100
Rampen 1 Hz: Verfahrweg [nm]	200		
Temperatur [± 1 K]	25 °C	24 °C	
relative Luftfeuchtigkeit [%]	43 ± 1	57 ± 1	41 ± 1

Abb. 6.26: Manuelle Analyse der für Polystyrol exportierten Kraft-Separations-Kurven (Rampen mit 1 Hz und PF-QNM mit 1 kHz, je 6 – 8 Rasterpunkte von Messstellen à 5 x 2,5 µm^2 bzw. 5 x 2,5 µm^2) von drei Messtagen: E-Modul gemäß DMT-Fits (Gl. 5.66, Fitbeispiele s. Abb. 6.25), Abreißkraft, Dissipation und Informationen zu den Messbedingungen und -parametern der Messtage

Die Werte für Modul, Abreißkraft und Dissipation zeigen keine signifikanten Abweichungen zwischen Messstellen desselben Messtags, also eine gute Reproduzierbarkeit für eine gegebene *Kalibration, Messspitze und Luftfeuchtigkeit*. Die einzige Ausnahme davon besteht in der an Tag d) für die 1 Hz-Rampen der zweiten Messstelle erhöhten Abreißkraft. Grund hierfür ist eine Kontamination der Messspitze, welche in Form einer während des Rasterns im Mittel zunehmenden Abreißkraft bemerkt wurde und offenbar keinen signifikanten Einfluss auf die anderen Messsignale hat.

Auch die Wiederholgenauigkeit für *verschiedene Messtage* kann anhand der Daten bewertet werden. Hier ist zunächst anzumerken, dass an Tag d) irrtümlicherweise eine etwas höhere Oszillationsamplitude für die PF-QNM gewählt wurde als an Tag c) (100 nm statt 80 nm, s. Tabelle in Abb. 6.26). Grundsätzlich führt eine höhere Amplitude bei gleicher PeakForce und Oszillationsfrequenz zu einer im Mittel höheren Messspitzengeschwindigkeit. Im vorliegenden Fall ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar (s. Abb. 6.27): Die Geschwindigkeit der Messspitze im wechselwirkungsfreien Bereich ist fast gleich, wobei die mittlere Geschwindigkeit für Tag c) 0,34 ± 0,05 mm/s und für Tag d) 0,39 ± 0,06 mm/s beträgt (Belastungsast, Separationswerte von 28 nm bis 6 nm).

Im Fall des manuell ermittelten *Moduls* sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen verschiedenen Messtagen zu verzeichnen. Kalibrationsbedingte Unterschiede sind demnach als marginal einzustufen[207].

Bei der *Abreißkraft* und *Dissipation* fallen hingegen Abweichungen zwischen Messtagen c) und d) auf, nämlich höhere Werte bei Tag d) für die Dissipation sowie für die Abreißkraft bei 1 kHz. Zur Beurteilung dieser Unterschiede müssen die Kraft-Separations-Kurven inspiziert werden, insb. wegen der zahlreichen Quellen für Energiedissipation. Hinsichtlich der Dissipation wird anhand von Abb. 6.25 klar, dass für alle Messtage und -frequenzen im repulsiven Bereich bzw. bei der Indentierung kaum Energie dissipiert wird und die Dissipationswerte folglich durch Verluste beim Annähern bzw. Abreißen der Messspitze dominiert werden. Die Unterschiede zwischen Messtagen c) und d) sind also unterschiedlichen *attraktiven* Wechselwirkungen zuzuschreiben. Die zugrunde liegenden Dissipationsprozesse sind dabei, gemäß der Form der Hysteresen für 1 Hz und 1 kHz und ihrer deutlich unterschiedlichen Breite im attraktiven Wechselwirkungsbereich (1 Hz: 22 – 28 nm, 1 kHz: 8 – 10 nm), stark ratenabhängig[208]. Die Ratenabhängigkeit erklärt auch, warum bei den Kurven von Messtag d) für *beide* Messfrequenzen mehr Energie dissipiert wird als bei den Kurven von Tag c), während die Abreißkraft *nur für 1 kHz* höher ist: Für 1 Hz besteht die erhöhte Dissipation bei Tag d) primär in einer im attraktiven Wechselwirkungsbereich *breiteren* Hysterese (Tag c): 22 – 23 nm, Tag d): 24 – 28 nm); für 1 kHz kommen die höheren Dissipationswerte hingegen durch größere attraktive Kräfte (inkl. Abreißkraft) bei *gleicher Hysteresebreite* zustande. Die Betrachtung der Geschwindigkeit der Messspitze gibt dabei noch einen Hinweis auf die unterschiedliche Zusammensetzung von Dissipationsmechanismen (Abb. 6.27): Im Fall von Tag d) wird bei 1 kHz die Messspitze beim Abreißen stark beschleunigt (s. steiler betragsmäßiger Anstieg der Geschwindigkeit ab der hellblauen Vertikalen, Separation > 3 nm), was bei Tag c) nicht der Fall ist. Bei den 1 kHz-Kurven von Tag d) liegt also im Gegensatz zu Tag c) eine ausgeprägte Instabilität vor, die zu einer größeren mechanischen Hysterese (s. Kap. 5.7.2.5) führt. Ansonsten ergibt die Betrachtung der Spitzengeschwindigkeit keine nennenswerten Unterschiede zwischen Tag c) und d). Interessant ist, dass die Messspitze beim *Annähern* an die Probe im Fall von 1 kHz nicht merklich beschleunigt wird, wohingegen für 1 Hz eine starke Beschleunigung bei Eintreten in den attraktiven Bereich, also ein ausgeprägter Snap-In, vorliegt (s. grüne Vertikalen).

Über die physikalischen Ursachen der besagten Unterschiede im attraktiven Wechselwirkungsbereich zwischen Tag c) und d) kann nur spekuliert werden. Grundsätzlich kommen bei den vorliegenden Messungen ein anderer Kontaminationszustand der bei Tag d) verwendeten Messspitze und die geringere Luftfeuchtigkeit infrage (s. Tabelle in Abb. 6.26), da sowohl Kontaminationen als

[207] Die maximale Wertestreuung erscheint mit bis zu 36 % recht groß. Kalibrationsbedingte Unterschiede machen sich womöglich bei Proben mit geringerer Streuung bemerkbar.

[208] Die Dissipationswerte sind hingegen für 1 Hz und 1 kHz *zufällig* gleich. Die alleinige Betrachtung dieser Werte hätte also zum Trugschluss geführt, dass die Ratenvariation keinen messbaren Einfluss auf die dissipativen Prozesse hat.

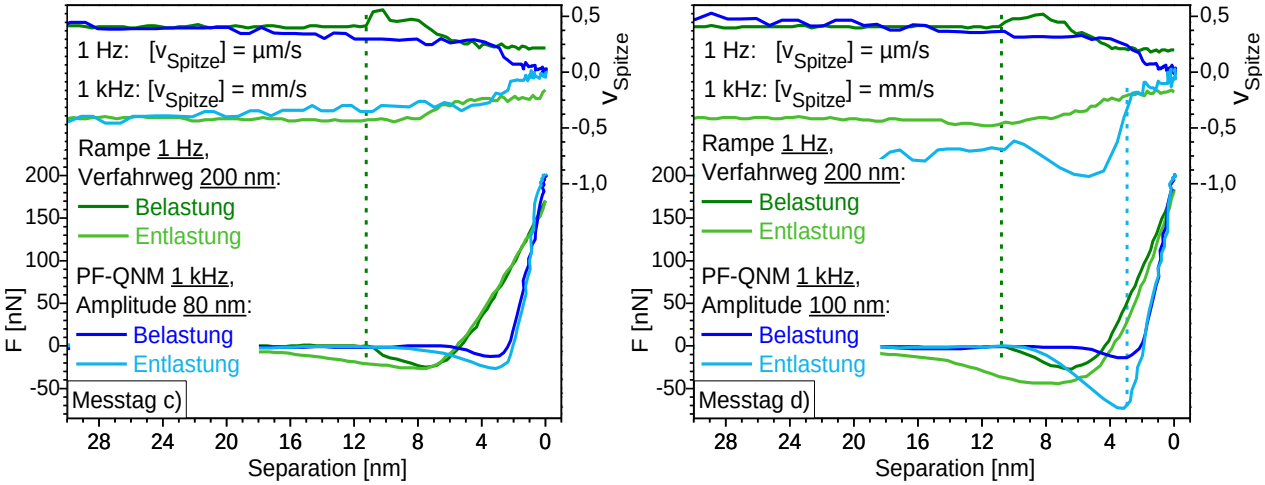


Abb. 6.27: Exemplarische Kraft-Separations-Kurven für Polystyrol von Messtag c) (links) bzw. d) (rechts) für Rampen mit 1 Hz und für die PF-QNM mit 1 kHz samt zugehöriger Geschwindigkeit der Messspitze (= negative zeitliche Ableitung der Separation, -d*Sep*/d*t*)

auch adsorbiertes Wasser die attraktiven Wechselwirkungen modifizieren. Hinsichtlich des Wassers ist auch die Kapillarkraft infolge eines Wassermeniskus als Möglichkeit zu nennen, wobei die Kapillarkraft je nach Probe-Spitze-Kombination bei *Abnahme* der Luftfeuchtigkeit durchaus *zunehmen* kann (s. Kap. 5.7.2.4) und somit die erhöhte Abreißkraft bei der Messung mit 1 kHz an Tag d) bedingen könnte[209]. Die fehlende Erhöhung der Abreißkraft für 1 Hz wäre dabei kein Widerspruch, da die Meniskusbildung bzw. seine Form zeitabhängig ist. In der molekularen Simulation in [228] kommt es z. B. zur Abnahme der Kapillarkraft während des Wegziehens der Messspitze infolge der Verdampfung des Wassersmeniskus. Eine weitere, interessante Problematik ist die Abhängigkeit der Meniskusgröße und -form von der Indentierungshistorie, also der Indentierungsgeschwindigkeit und der maximalen Eindringtiefe. Zu dieser Fragestellung wurden keine Arbeiten gefunden.

Zur Beurteilung der *absoluten Genauigkeit der PF-QNM* sind in Tab. 6.2 die eigens ermittelten Modulwerte samt Werten aus der Literatur für Polystyrol zusammengetragen. Um strukturell bedingte Steifigkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Proben (z. B. durch unterschiedliche Taktizität und Molmassenverteilung) einschätzen zu können, ist in Zeile 1 ein Wertebereich des Bulk-Moduls für verschiedene kommerzielle Polystyrole angegeben. Zudem wurden möglichst viele Werte aus Indentationsversuchen zusammengetragen, um eventuelle Variationen infolge unterschiedlicher Messbedingungen (Eindringtiefe, Rauigkeit der Probe, Luftfeuchtigkeit etc.) abzubilden. Der Vergleich mit den Werten der Indentierungsversuche (klassische Nanoindentation, PF-QNM und Force Volume) zeigt, dass die Modulwerte für letztere (s. Tab. 6.2, Zeilen 2, 4 – 6, 8 – 9) jenen aus der mechanischen Charakterisierung von Bulkproben entsprechen (neben Zeile 1 siehe auch Zeilen 3 und 7). Der ermittelte DMT-Modul sollte gemäß diesen Daten ein paar GPa betragen. Für die

[209] Wassermenisken mit attraktiven Kapillarkräften sind auch dann möglich, wenn die Messspitze oder die Probe hydrophob ist (s. Fußnote 150 in Kap. 5.7.2.4), d. h. auch auf der erwartungsgemäß hydrophoben Polystyrol-Probe sind attraktive Kapillarkräfte bei der erwartungsgemäß hydrophilen Messspitze aus Si möglich.

Rampenversuche mit 1 Hz stimmen die eigenen Daten (Zeile 10 in Tab. 6.2) mit den Literaturangaben für Raumtemperatur überein (Bruker: 1 Hz-Rampen mit gleicher Sonde, Zeile 8 / [250]: 1 Hz-Rampen mit größerer Messspitze, Zeile 5), d. h. eine *absolute Genauigkeit* ist gegeben und die Deflection Sensitivity (s. Kap. 5.7.4.1) wurde folglich korrekt bestimmt. Der DMT-Modul für *1 kHz (PF-QNM)* bei Raumtemperatur ist mit 5,6 ± 1,3 GPa im Vergleich zu den Rampenversuchen mit 1 Hz deutlich höher (s. Tab. 6.2, Zeilen 10 & 11: Faktor 2,7). Im Kontrast dazu liegen laut Literatur für analoge Indentierungsversuche keine bzw. kaum auflösbare Unterschiede zwischen 1 Hz und 1 kHz bzw. 2 kHz vor ([250]: Tab. 6.2, Zeilen 4 & 5; Bruker: Tab. 6.2, Zeilen 8 & 9). Diese Abweichung zur Literatur ist zumindest teilweise durch materialbedingte Unterschiede bedingt. Einen Hinweis darauf liefert der kalorische Glasübergang des untersuchten Polystyrols. Gemäß den Heizkurven in Abb. 6.28 (DSC mit Heizrate 10 K/min, weitere Details s. Graphen) beträgt seine Glasübergangstemperatur 91 °C. Dieser Wert ist um ~10 K kleiner als für die meisten hochmolekularen Polystyrole (102 – 108 °C [262-264], je DSC-Heizläufe mit 3,5 – 10 K/min). Demnach ist es plausibel, dass sich auch der dynamische Glasübergang des untersuchten Polystyrols von jenen obiger Quellen (Bruker [245] und [250]) unterscheidet und die deutlichere Ratenabhängigkeit bedingt.

Tab. 6.2: Literaturwerte für den E-Modul von Polystyrol an Raumluft für die PF-QNM und für Rampen mit 1 Hz (‚Force Volume') sowie für klassische mechanische Versuche am Bulk (Zugversuch, DMA)

Zeile	Quelle	Anmerkungen zur Messmethode	E [GPa]
1	[265]	Bulk-Modul, Herstellerangaben versch. kommerzieller Produkte, Ermittlung i. d. R. über genormten Zugversuch (ASTM D638)	1,65 – 3,40
2	[266]	Nanoindentation, sphärischer Indenter, Eindringtiefe > 5 nm	3,2
3	[250]	Dynamisch-mechanische Analyse (Bulk-Modul), Messfrequenz und Luftfeuchte nicht angegeben	2,68 ± 0,23
4		PF-QNM mit 1 kHz, DMT-Modell, Spitzenradius 240 nm, Eindringtiefe 2 – 10 nm, Luftfeuchte nicht angegeben	1,6 ± 0,4 (± 25 %)
5		Force Volume mit 1 Hz, DMT-Modell, Spitzenradius 240 nm, Eindringtiefe 2 – 10 nm, Luftfeuchte nicht angegeben	1,5 ± 0,1 (laut Graph)
6	[153]	Nominalwert der Kalibrierprobe von Bruker für die PF-QNM, keine Angaben zu den Messbedingungen	2,7
7	[245]	Dynamisch-mechanische Analyse (Bulk-Modul) extrapoliert auf 2 kHz gemäß Zeit-Temperatur-Superposition	2,92
8		Force Volume mit 1 Hz, DMT-Modell, Spitzenradius 30 nm, (RTESPA-300-30), keine Angabe zu Eindringtiefe & Luftfeuchte	2,0 ± 0,3 (laut Graph)
9		PF-QNM mit 2 kHz, DMT-Modell, Spitzenradius 30 nm, (RTESPA-300-30), keine Angabe zu Eindringtiefe & Luftfeuchte	2,63 ± 0,35 (± 13 %)
10	eigene Messungen: Mittelwert ± Standard-abweichung aus den Werten aller Messtage	Force Volume mit 1 Hz, Spitzenradius 30 nm (RTESPA-300-30), Eindringtiefe 3 nm, DMT-Modell mit Poisson-Zahl von 0,3	2,0 ± 0,6 (± 30 %)
11		PF-QNM mit 1 kHz, Spitzenradius 30 nm (RTESPA-300-30), Eindringtiefe 6 nm, DMT-Modell mit Poisson-Zahl von 0,3	5,6 ± 1,3 (± 23 %)

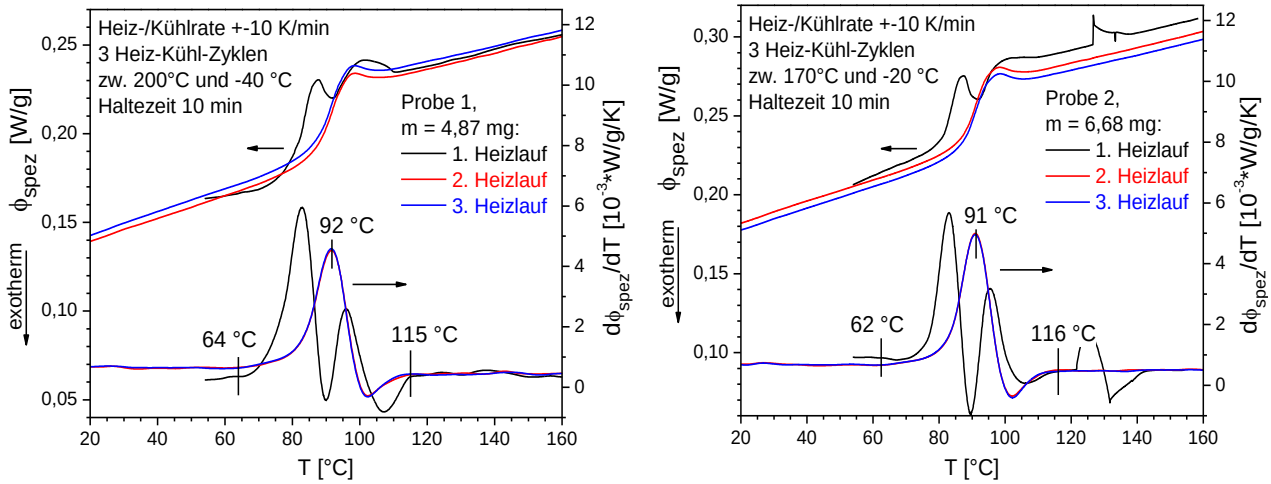


Abb. 6.28: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und erste Ableitung nach der Temperatur) des mit der PF-QNM analysierten Polystyrols (zwei Proben, leicht unterschiedliche Messprogramme, s. Graphen)

Auch wenn die stärker ausgeprägte Ratenabhängigkeit und der hohe Modulwert der PF-QNM durch materialbedingte Unterschiede erklärbar sind, sollen abschließend mögliche Fehlerquellen diskutiert werden. Hinsichtlich der Kalibration kommt nur noch die PFT Amplitude Sensitivity infrage, da die Verlässlichkeit der anderen zwei Kalibriergrößen (Deflection Sensitivity, Sync Distance[210]) oben bestätigt wurde. Da die PFT Amplitude Sensitivity im selben Schritt wie die Sync Distance bestimmt wird und der 1 kHz-Modul gleich ist für Messtag c) und d), ist eine fehlerhafte Kalibration auszuschließen. Eine andere, in [250] aufgeführte Quelle für zu hohe Modulwerte ist nichtlineares Deformationsverhalten bei Verwendung von Spitzen mit kleinem Endradius, welche zu hohe Spannungen im Material verursacht. Auch diese Fehlerquelle ist hier ausgeschlossen, da das DMT-Modell im gewählten Fitbereich phänomenologisch anwendbar ist (*linear* (quasi-)elastisches Verhalten).

Hinsichtlich der Methodik zeigen die Ergebnisse für Polystyrol, dass die PF-QNM bei Eignung von Messsonde und -parametern und korrekter Kalibration die Probe-Messspitze-Wechselwirkungen verlässlich abbildet. Bezüglich der Kalibrationen ist insb. bei der Sync Distance Vorsicht geboten, da sich (wie auch von Bruker in diversen Ausführungen zur PF-QNM vermerkt) kleine Fehler bereits messbar auf den DMT-Modul auswirken können. Messungen verschiedener Messstellen desselben Messtags sind reproduzierbar; für verschiedene Messtage zeichnen sich hingegen Unterschiede infolge eines unterschiedlichen Kontaminationszustands und/oder der unterschiedlichen Luftfeuchtigkeit ab, wobei bei Polystyrol nur der attraktive Wechselwirkungsbereich betroffen ist und keine Auswirkungen auf den ermittelten DMT-Modul auflösbar sind. Weitere Überlegungen zur Rolle von Kontaminationen und Luftfeuchtigkeit folgen im Kontext der nachfolgenden Diskussion zu PU9010. Als weitere wichtige Feststellung anhand der Messungen an Polystyrol ergibt sich, dass die Echtzeitsignale nur unter Zuhilfenahme exportierter Kraft-Abstands-Kurven sicher physikalisch interpretierbar sind (s. obige Diskussion zur Ratenabhängigkeit von Abreißkraft und Dissipation).

[210] Wie weiter oben erläutert, weicht die Sync Distance bei Messtag c) etwas vom korrekten Wert ab. Durch Eingrenzung des Fitbereichs bei der manuellen Analyse ergeben sich daraus aber keine Fehler beim Modul.

PU9010: Manuelle Analyse von Kraft-Separations-Kurven für 1 Hz und 1 kHz

Für PU9010 sollen zunächst die *Frequenzabhängigkeit des Materialverhaltens* und die *Anwendbarkeit des DMT-Modells* anhand exportierter Kraft-Separations-Kurven eruiert werden. Letztere wurden auf zufällig ausgewählten Rasterpunkten[211] für die PF-QNM mit 1 kHz und Rampen mit 1 Hz an Messtagen b) und c) aufgenommen und sind in Abb. 6.29 dargestellt[212]. Die Reproduzierbarkeit zwischen *Messstellen desselben Messtags* ist exemplarisch anhand der 1 Hz-Kurven zweier Messstellen von Messtag b) belegt. Zwischen *verschiedenen Messtagen* lassen die Kurven quantitative (z. B. Kurvensteigung im repulsiven Bereich) sowie qualitative (Kurvenform der Rampen im attraktiven Bereich) Unterschiede erkennen, welche weiter unten diskutiert werden. Die wesentlichen Kurvenmerkmale sind für beide Messtage jedoch gleich: Im *repulsiven Wechselwirkungsbereich* bilden Be- und Entlastungspfad für 1 Hz eine deutlich ausgeprägte Hysterese, während bei 1 kHz eine nur sehr kleine Hysterese vorliegt (Quantifizierung der Hystereseflächen s. weiter unten). Grund hierfür ist die Viskoelastizität von PU9010, welche bei Raumtemperatur für 1 Hz zu einer signifikanten Spannungsrelaxation während der Indentierung führt (s. auch Rechtskrümmung der Kurven bei Belastung), wohingegen bei 1 kHz keine ausgeprägte Relaxation bzw. Dissipation vorliegt. Die Viskoelastizität äußert sich auch klar an der Kurvensteigung im repulsiven Bereich, gemäß der PU9010 bei 1 kHz deutlich steifer reagiert (höhere Steigung) als bei 1 Hz. Die Nanomechanik mit Messfrequenzen im Hz- und kHz-Bereich findet bei Raumtemperatur also (wie auch die Zugversuche bei 26 °C, Kap. 6.1.3) fernab des Gleichgewichts statt, und das DMT-Modell ist somit bestenfalls phänomenologisch anwendbar zur Ermittlung von *Hochfrequenz*moduli.

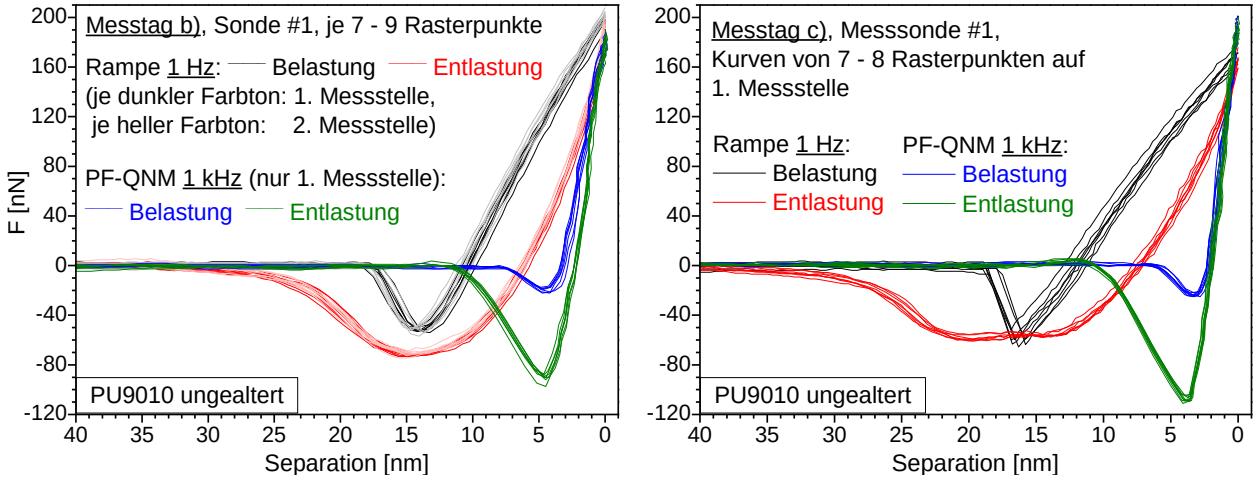


Abb. 6.29: Kraft-Separations-Kurven von je 7 – 9 zufällig ausgewählten Rasterpunkten auf ungealtertem PU9010 (Messstellen à 5 x 2,5 µm^2) für Rampen mit 1 Hz und die PF-QNM mit 1 kHz (maximale repulsive Kraft bzw. PeakForce: 170 – 200 nN) an Messtag b) (links) bzw. Messtag c) (rechts)

[211] Dank der Glattheit der Oberfläche von PU9010 (s. Abschnitte 6.1.4.1 und 6.1.4.2) sind grundsätzlich alle Rasterpunkte einer Messstelle geeignet.

[212] Die Maximalkraft bei den Rampenversuchen variiert etwas bzw. weicht leicht von jener der PF-QNM (d. h. von der PeakForce) ab. Der Grund hierfür ist, dass im Rampenmodus die PeakForce der PF-QNM nicht übernommen wird, sondern die Maximalkraft als Cantileverauslenkung [nm] vorzugeben ist (vgl. Fußnote 203). Dies wurde zu spät bemerkt und die maximale Cantileverauslenkung folglich nicht nachjustiert.

Die phänomenologische Anwendbarkeit des DMT-Modells soll nun anhand der in Abb. 6.30 veranschaulichten manuellen Analyse von Entlastungskurven (DMT-Fits gemäß Gl. 5.66) für Rampen mit 1 Hz (bis 170 – 190 nN) und die PF-QNM mit 1 kHz (bis 180 – 200 nN bzw. 300 nN) beurteilt werden. Der für die Fits jeweils verwendete Referenzpunkt ist durch die roten Vertikalen (entsprechend *Sep*$_0$ in Gl. 5.66) und ‚$F_{pull\text{-}off}$' gekennzeichnet.

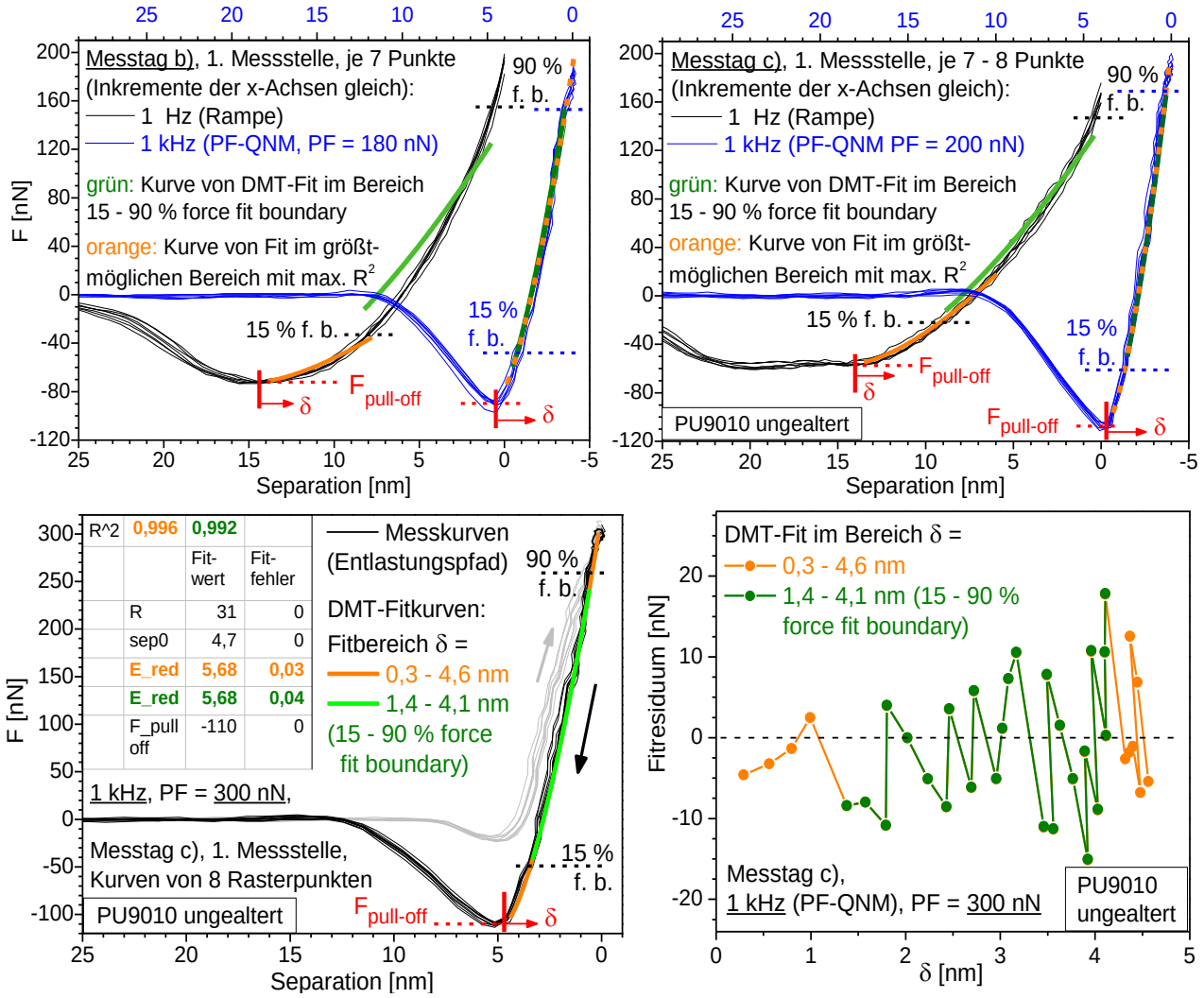


Abb. 6.30: Entlastungskurven von je 7 – 9 zufällig ausgewählten Rasterpunkten auf ungealtertem PU9010 von Rampen mit 1 Hz (bis 170 – 190 nN) und der PF-QNM mit 1 kHz (bis 180 – 200 nN bzw. 300 nN) an Messtag b) (oben links) bzw. Messtag c) (oben rechts und unten links) samt Fitkurven gemäß DMT-Modell (Gl. 5.66) sowie Fitresiduen der DMT-Fits an den Entlastungskurven der PF-QNM bis 300 nN an Messtag c) als Funktion der Eindringtiefe (unten rechts)

Für *1 Hz* kann das DMT-Modell die Messdaten nicht beschreiben: Selbst für ein kleines Fitintervall im größtenteils anziehenden Wechselwirkungsbereich (δ von 0 nm bis 7 – 8 nm, s. Fitkurven in orange in Abb. 6.30 oben) weichen die Fits von den Messdaten systematisch ab (deutlich zu sehen bei Tag b)), und für ein größeres Fitintervall im größtenteils repulsiven Bereich (δ von 5 – 6 nm bis 13 – 14 nm, s. Fitkurven in grün in Abb. 6.30 oben) ist die Abweichung noch deutlicher. Dementsprechend unterscheiden sich die Modulwerte dieser beiden Fitvarianten signifikant voneinander

(436 ± 5 MPa vs. 505 ± 5 MPa für Tag c), 290 ± 12 MPa vs. 527 ± 14 MPa für Tag b)). Der DMT-Modul bei 1 Hz darf also nur grob nach seiner Größenordnung bewertet werden; für ungealtertes PU9010 beträgt er einige Hundert MPa[213]. Grund für die fehlende phänomenologische Eignung des DMT-Modells ist die oben bereits erwähnte deutliche Relaxation während der Indentierung infolge der Viskoelastizität von PU9010. Womöglich kommt es auch zu einer Kalottenbildung beim Entfernen der Messspitze (s. Kap. 5.7.6.2 und Fußnote 201 dieses Kapitelabschnitts) und folglich zu einer groben Abweichung vom Hertzschen Kontaktprofil bzw. virulenten Verfälschung des Kontaktpunkts.

Für *1 kHz* kann das DMT-Modell die Messkurven hingegen im gesamten infrage kommenden Bereich (δ = 0,3 – 3,6 nm für 200 nN PeakForce, δ = 0,3 – 4,6 nm für 300 nN) sehr gut beschreiben, was durch die Übereinstimmung von Mess- und Fitkurven (Abb. 6.30 oben und unten links) und dem spätestens ab δ = 1 nm um null streuenden Fitresiduum (Abb. 6.30 unten rechts) deutlich wird[214]. Das DMT-Modell ist bei *1 kHz* also phänomenologisch anwendbar, und zwar bis mind. δ = 4,6 nm (Fitobergrenze bei den Kurven für 300 nN). Dieser Wert liegt, konsistenterweise, noch unterhalb des für das DMT-Modell zulässigen Kontaktradius ($\delta \approx 5$ nm für R = 30 nm und $a < 0{,}4\ R$, s. Kap. 5.7.3.3). Die per DMT-Fit ermittelten Modulwerte für 1 kHz liegen im Bereich von einigen GPa (Tag b): ~4,0 GPa, Tag c): 5,7 – 5,9 GPa) und sind somit etwa eine Zehnerpotenz höher als für 1 Hz (einige Hundert MPa, s. o.), d. h. die Viskoelastizität von PU9010 macht sich bei den beiden Messfrequenzen quantitativ deutlich bemerkbar. Weitere quantitative Betrachtungen zur Ratenabhängigkeit, auch zur Energiedissipation bei den beiden Messfrequenzen, folgen weiter unten.

Zunächst soll noch anhand der Ergebnisse der DMT-Fits an den 1 kHz-Kurven eine geeignete Kombination aus PeakForce und Fitgrenzen für die *Echtzeitanalyse* der PF-QNM abgeleitet werden, denn der Fitbereich für das Modulsignal der Echtzeitanalyse ist relativ zur maximalen Kraftdifferenz (PeakForce minus Abreißkraft) vorzugeben (‚force fit boundary', s. Kap. 5.7.2.3). Hierfür werden für 1 kHz weitere Fitvarianten betrachtet, nämlich Fits in einem etwas kleineren Kurvenbereich mit den relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 %. Hintergrund ist, dass eben diese prozentualen Werte für das Modulsignal gewählt wurden (Gründe hierfür s. Kap. 5.7.5.1). Die zugehörigen Fitkurven (in grün, Abb. 6.30) und der Verlauf des Fitresiduums (gezeigt für Kurven mit einer PeakForce von 300 nN) unterscheiden sich nicht signifikant von jenen der Fits im *maximalen* Bereich (entsprechend 0 – 100 % force fit boundary) und zeigen somit, dass der Fit mit den relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % ebenfalls geeignet ist. Quantitativ wird die Äquivalenz und Eignung beider Fitvarianten dabei durch die Gleichheit der Modulwerte und das jeweils hohe Korrelationsquadrat bestätigt (Abb. 6.30 unten links). Demnach erhält man für die PF-QNM an PU9010 mit

[213] Der E-Modul für 1 Hz (~10^2 MPa) liegt noch deutlich oberhalb dem auf Basis der Zugversuche zu erwartendem Gleichgewichtswert (nur ca. 5 MPa, s. Kap. 6.1.3.5), ist also wie für 1 kHz ein *Hochfrequenz*modul.

[214] Für die Fits an den 1 kHz-Kurven von Messtag c) beträgt das Korrelationsquadrat 0,99 – 1,00; für Messtag b) sind die Werte mit 0,96 – 0,99 tendenziell etwas kleiner. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass gemäß den Messungen an Polystyrol die an Messtag c) verwendete Sync Distance suboptimal ist. Offenbar hat dies im Fall von PU9010 keine Auswirkungen, d. h. leichte Abweichungen der Sync Distance vom korrekten Wert wirken sich für unterschiedliche Materialien unterschiedlich stark aus.

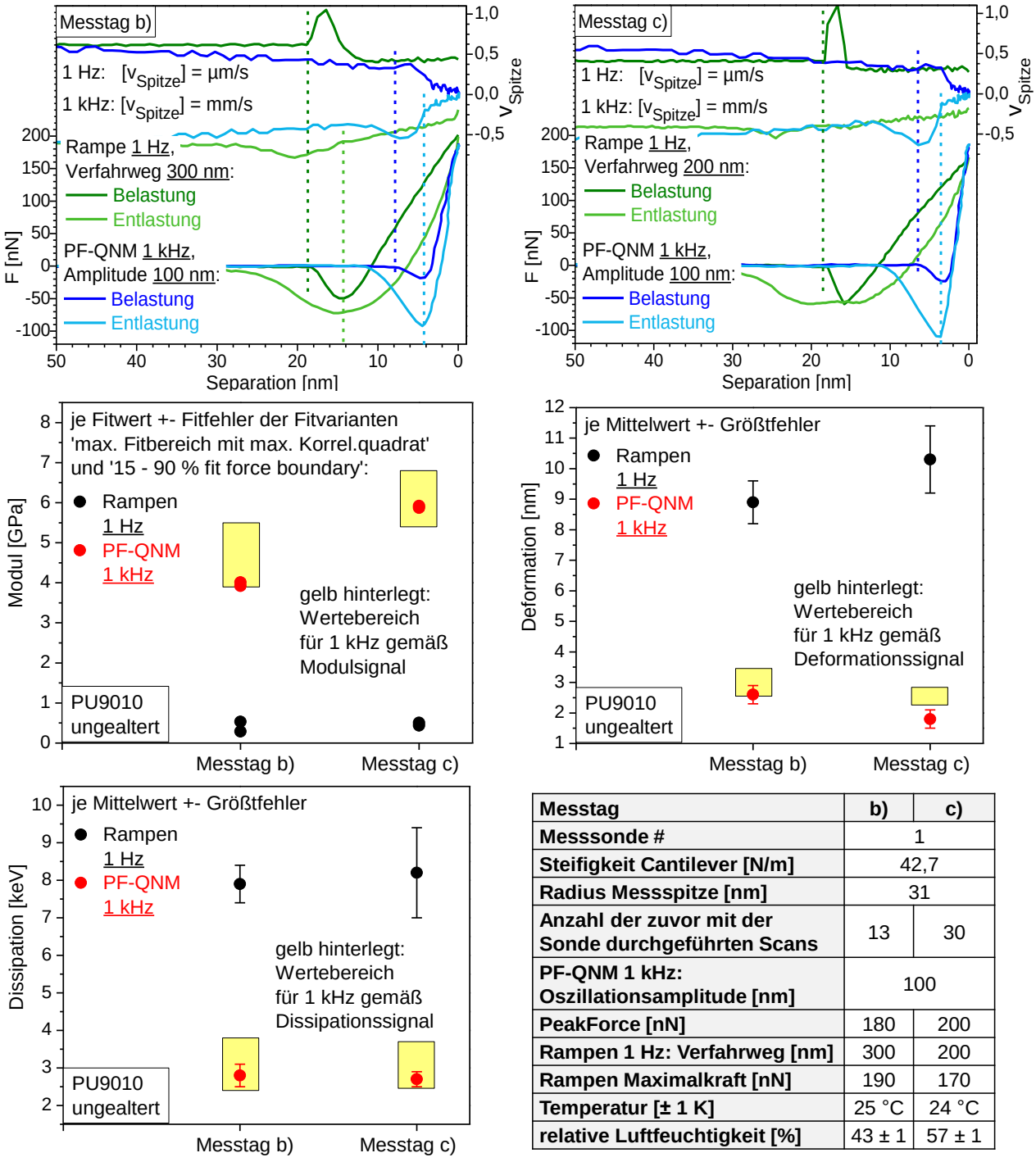
1 kHz und relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % (und allgemein für Grenzen innerhalb des maximalen Bereichs von 0 – 100 %) ein verlässliches Modulsignal, insofern die Anwendbarkeitsgrenze von δ = 4,6 nm nicht überschritten wird. Für die oben analysierten Kurven ist die zugehörige maximale PeakForce zwar bekannt (300 nN), aber dieser Wert ist nicht sicher übertragbar auf andere Messungen. Hauptgrund ist die Abhängigkeit der für eine gegebene PeakForce maximalen Eindringtiefe vom Materialverhalten (Steifigkeit); hinzu kommen kalibrationsbedingte Schwankungen, die leicht unterschiedliche Eindringtiefen für eine gegebene PeakForce bedingen können. Vielmehr ist für eine gegebene Messreihe die PeakForce allgemein so *zu justieren*, dass δ maximal 4,6 nm groß ist. Jegliche relative Kraftfitgrenzen ergeben dann kleinere δ-Werte, die garantiert im Anwendbarkeitsbereich des DMT-Modells liegen. Somit sind dann die verwendeten relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % ebenfalls zielführend. Da die Eindringtiefe bzw. die ab dem Kraftminimum des Entlastungspfads gezählten δ-Werte in der Echtzeitanalyse nicht einsehbar sind, muss zur Wahl der PeakForce das Deformationssignal (Näherung der Eindringtiefe, s. Kap. 5.7.2.2) zurate gezogen werden. Für oben diskutierte Messungen bis zur PeakForce von 300 nN beträgt der maximal zulässige Wert ca. 3,8 nm (s. Wert für PeakForce = 300 nN im weiter unten diskutierten Graph in Abb. 6.33, Messtag c), erste Messstelle). Die PeakForce ist also bei PU9010 so zu wählen, dass das Deformationssignal für alle Probenzustände kleiner als 3,8 nm ist. Die Diskussion zeigt, dass die Vorgabe sinnvoller Fitgrenzen für das Modulsignal der PF-QNM – infolge des fehlenden Zugangs zur Eindringtiefe bei der Echtzeitanalyse – zurzeit sehr aufwändig ist. Hier sollte seitens Bruker – zusätzlich zur Implementierung einer Nahansicht samt Fitkurven (s. o.) – eine Weiterentwicklung stattfinden in Richtung Echtzeitermittlung von δ (vertikale Verschiebung der Messspitze gezählt ab Kraftminimum des Entlastungspfads[215]) inkl. der Möglichkeit, die Fitgrenzen relativ zu δ_{max} (*unabhängige* Variable) vorzugeben. Dies ist grundsätzlich möglich, da δ gleich dem Separationssignal ausgehend vom Referenzpunkt der DMT-Fits ist und letzterer bei der Echtzeitanalyse ohnehin bestimmt wird.

Abschließend zur manuellen Kurvenanalyse sollen die *qualitativen* Unterschiede zwischen *Messtagen b) und c)* (Diskussion *quantitativer* Unterschiede zwischen *Messtagen a), b), c) und d)*: s. letzter Abschnitt, S. 193 – 199) und die *quantitativen* Unterschiede zwischen den *Messfrequenzen* (1 Hz und 1 kHz) näher betrachtet werden. Hierfür sind in Abb. 6.31 exemplarische Kurven (inkl. Geschwindigkeit der Messspitze) sowie die Werte des Hochfrequenzmoduls, der Deformation (d. h. Separation bei einem Bruchteil der maximalen repulsiven Kraft, hier: 15 %) und der Dissipation (Fläche der Hysterese zwischen Be- und Entlastungspfad[216]) dargestellt. Die Abreißkraft wurde hingegen nicht ausgewertet, da beim Abreißvorgang bzw. im attraktiven Wechselwirkungsbereich

[215] Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass das so für die DMT-Fits definierte δ nur dann der wahren Eindringtiefe entspricht, wenn das Kontaktprofil Hertzsch ist. Ansonsten, d. h. bei Herausziehen von Probenmaterial durch infolge der attraktiven Wechselwirkung zur Messspitze, enthalten die δ-Werte auch die Verschiebung des herausgezogenen Probenmaterials gegenüber der undeformierten Probenoberfläche.

[216] Die Hystereseфläche wurde in *OriginPro* über Integration im Wechselwirkungsbereich berechnet, d. h. von einer Separation von 0 bis 36 nm (1 Hz, Tag b)), 40 nm (1 Hz Tag c)) bzw. 15 nm (1 kHz, beide Messtage).

qualitative Unterschiede zwischen den beiden Messtagen vorliegen. Die qualitativen Unterschiede sollen zuerst diskutiert werden, und zwar mithilfe der Messspitzen- bzw. Indentierungsgeschwindigkeit (Abb. 6.31 oben).



Messtag	b)	c)
Messsonde #	1	
Steifigkeit Cantilever [N/m]	42,7	
Radius Messspitze [nm]	31	
Anzahl der zuvor mit der Sonde durchgeführten Scans	13	30
PF-QNM 1 kHz: Oszillationsamplitude [nm]	100	
PeakForce [nN]	180	200
Rampen 1 Hz: Verfahrweg [nm]	300	200
Rampen Maximalkraft [nN]	190	170
Temperatur [± 1 K]	25 °C	24 °C
relative Luftfeuchtigkeit [%]	43 ± 1	57 ± 1

Abb. 6.31: Manuelle Analyse exportierter Kraft-Separations-Kurven von ungealtertem PU9010 für Rampen mit 1 Hz und die PF-QNM mit 1 kHz auf je einer Messstelle (5 x 2,5 µm^2) an Messtagen b) und c): Geschwindigkeit der Messspitze (negative zeitliche Ableitung der Separation, -d*Sep*/d*t*, oben), reduzierter E-Modul gemäß DMT-Fits (Fitbeispiele s. Abb. 6.30 Mitte links), ‚Deformation' gemäß Definition von Bruker (Mitte rechts) und Dissipation (unten links) sowie Informationen zu den Messbedingungen und -parametern der Messtage (unten rechts)

Die Messspitzengeschwindigkeit ist für 1 kHz, entsprechend der Erwartung, etwa tausendmal höher als für 1 Hz (etwa gleiche Werte bei sich um den Faktor 1000 unterscheidenden Einheiten mm/s und µm/s). Bei der 1 Hz-Rampe fällt auf, dass die Geschwindigkeit bei Messtag b) genau 1,5-mal höher ist als bei Tag c) (0,6 µm/s vs. 0,4 µm/s). Dies liegt am irrtümlich um den Faktor 1,5 höher eingestellten Verfahrweg an Tag b) (300 nm vs. 200 nm). Hinsichtlich des Vergleichs der Rampen mit der PF-QNM mit 1 kHz ist diese ungewollte Variation unerheblich (Faktor 1,5 vs. Faktor 1000); hinsichtlich des Vergleichs der 1 Hz-Rampen zwischen Messtag b) und c) bedingt die etwas schnellere Verformung für Tag b) womöglich Unterschiede in der Materialantwort. Gemäß der Gleichheit der für die beiden Messtage ermittelten Werte von reduziertem Modul, Deformation und Dissipation bei 1 Hz (Abb. 6.31 Mitte und unten links) ist dieser Effekt hier allerdings bedeutungslos[217].

Für beide Messtage kommt es beim Annähern der Messspitze zu einem deutlichen Snap-In, was anhand der massiven Zunahme der Messspitzengeschwindigkeit ab der jeweils dunkelgrünen Vertikalen erkennbar ist (starke Beschleunigung hin zur Probe). Bei Tag c) ist die damit verbundene mechanische Instabilität, gemäß dem größeren Geschwindigkeitszuwachs sowie der stärkeren Geschwindigkeits*abnahme* im Anschluss (bei Auftreffen auf die Probenoberfläche), stärker ausgeprägt als bei Tag b). Dies erklärt, warum der Belastungspfad im Bereich des Kraftminimums bei Tag c) ‚spitzer' ist als bei Tag b). Auch der qualitative Unterschied bei den *Entlastungskurven* für 1 Hz, nämlich die Existenz *eines* Kraftminimums (Tag b), bei ~14 nm) vs. *zweier* Kraftminima (Tag c), bei ~14 nm und bei ~20 nm), kann mit der Messspitzengeschwindigkeit korreliert werden: Bei Tag b) kommt es ab Erreichen der Abreißkraft bzw. im Zuge des Abreißvorgangs (s. hellgrüne Vertikale) zu einer deutlichen Beschleunigung und einer darauf folgenden Entschleunigung (auf den Wert des wechselwirkungsfreien Bereichs), d. h. der Abreißvorgang ist mit einer mechanischen Instabilität assoziiert. Bei Tag c) nimmt die Messspitzengeschwindigkeit hingegen *monoton* und langsam zu bis Erreichen des wechselwirkungsfreien Bereichs, d. h. dort tritt beim Abreißen keine nennenswerte Instabilität auf. Die qualitativen Unterschiede der Messkurven für 1 Hz zwischen Messtagen b) und c) sind also auf unterschiedliche Wechselwirkungsverhältnisse im attraktiven Bereich zurückzuführen, welche das Auftreten bzw. die Ausprägung von Instabilitätspunkten modifizieren. Interessanterweise lassen sich für 1 kHz keine analogen Unterschiede beobachten: Für beide Messtage liegt jeweils ein Snap-In und eine Instabilität beim Abreißen der Messspitze von der Probe ab Erreichen der Abreißkraft vor (s. blaue Vertikalen), wobei der damit verbundene Geschwindigkeitszuwachs ähnlich groß ist. Die Ursachen hinter diesen Unterschieden und deren Ratenabhängigkeit sind unbekannt. Ähnlich wie bei Polystyrol kommen als Einflussfaktoren die für Tag c) stärkere Verschmutzung der verwendeten Messspitze und höhere relative Luftfeuchtigkeit infrage (s. Tabelle in Abb. 6.31 unten). Hinsichtlich letzterer ist z. B. denkbar, dass es an beiden Messtagen zur Bildung

[217] Die unbeabsichtigte Variation des Rampenverfahrwegs zeigt trotzdem, wie wichtig eine reflektierte Wahl *aller* Messparameter ist, insb. bei der Charakterisierung viskoelastischer Materialien. Während die Messfrequenz und PeakForce recht ausführlich von Bruker und anderen Autoren adressiert werden, ist dies beim Verfahrweg (Rampen) bzw. der Oszillationsamplitude (PF-QNM) nicht der Fall.

von Wassermenisken kam und dass an Tag c) die Kapillarkraft infolge der höheren Luftfeuchtigkeit langreichweitiger ist als bei Tag b) (vgl. Kap. 5.7.2.4). Dies könnte ein späteres Auftreten des Kapillarkraftmaximum (allg. *nach* Trennen des Kontakts zwischen Spitze und Probe) und somit die Präsenz des zusätzlichen Kraftminimums bei Tag c) bedingen, wobei der Effekt dann offenbar ratenabhängig wäre. Die genaue Rolle von Wasser und Kontaminationen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Die vorliegende Diskussion zeigt, dass diesbezüglich Studien nötig sind, um die Kraft-Abstands-Kurven und PeakForce QNM-Signale korrekt interpretieren zu können.

Hinsichtlich der *quantitativen* Unterschiede zwischen 1 Hz und 1 kHz unterstreichen die Werte in Abb. 6.31 Mitte und unten links deutlich die bei Raumtemperatur stark ausgeprägte Viskoelastizität von PU9010: Neben der bereits konstatierten Zehnerpotenz zwischen dem Modul für 1 Hz und 1 kHz ergibt sich, dass sich auch Deformation und Dissipation infolge der Ratenvariation um mehrere 100 % ändern, nämlich in Form einer bei 1 Hz etwa dreimal höheren Dissipation (v. a. wegen der dann größeren Hysterese im repulsiven Bereich infolge der ausgeprägten Spannungsrelaxation, s. o.[218]) und einer drei- bis fünfmal höheren Deformation (entsprechend der bei 1 Hz geringeren effektiven Steifigkeit von PU9010). Die quantitativen Unterschiede zwischen *verschiedenen Messtagen* werden im nächsten Abschnitt näher betrachtet. Diesbezüglich sei darauf hingewiesen, dass die Dissipationswerte für 1 Hz, *trotz der oben diskutierten qualitativen Kurvenunterschiede*, *gleich* sind für Messtag b) und c). Dies zeigt, wie wichtig die Betrachtung der Kraft-Abstands-Kurven ist zur korrekten Interpretation der Messsignale der PF-QNM (s. auch analoge Diskussion zu Polystyrol, Fußnote 208). Zu den Werten für 1 kHz ist noch anzumerken, dass sie sich für den Modul von Tag c) und die Dissipation decken mit den Werten der Echtzeitsignale (s. gelbe Kästen) und somit (analog zur Analyse für Polystyrol) die Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse bestätigen. Für den Modul und die Deformation von Tag b) sind die manuell ermittelten Werte hingegen tendenziell kleiner als jene der Echtzeitanalyse, und im Fall der Deformation von Tag c) liegen sie völlig außerhalb des Wertebereichs des Echtzeitsignals (ca. 30 % kleiner). Während es sich bei den tendenziell kleineren Werten für Tag b) um einen Zufall handeln kann, liegt bei der Deformation von Tag c) definitiv ein systematischer Fehler vor, wobei dieser bei den Messungen an Polystyrol *nicht* auftrat (s. o.)[219]. Die manuelle Analyse von Kraft-Abstands-Kurven ist also nicht nur zur korrekten Interpretation der Echtzeitsignale erforderlich, sondern auch zur Überprüfung der ausgegebenen Absolutwerte.

[218] Im Gegensatz dazu sind bei Polystyrol keine ratenbedingten Unterschiede bei der Dissipation auflösbar (jeweils nur marginale Dissipation). Dies zeigt die Bedeutung der Lage der Messtemperatur relativ zum Temperaturbereich des Glasübergangs: Polystyrol ist bei Raumtemperatur (~30 K unterhalb $T_{GÜ,A}$, s. Abb. 6.28) bereits tief im Glas, während sich PU9010 bei Raumtemperatur mitten im kalorischen Glasübergang befindet. Eine stärkere Ratenabhängigkeit von PU9010 gegenüber Polystyrol fällt ebenfalls beim Modul auf: Der Faktor zwischen dem Wert für 1 kHz und 1 Hz beträgt bei PU9010 etwa 10, bei Polystyrol hingegen nur ca. 2,8.

[219] Beim *Modulsignal* spielt eventuell eine unterschiedliche Festlegung des Referenzpunkts für den DMT-Fit eine Rolle (vgl. Kap. 5.7.6.2). Der Fehler bei der *Deformation* rührt womöglich von voneinander abweichenden Werten für die beiden Rasterrichtungen ‚trace' und ‚retrace', wobei für die Echtzeitanalyse stets die ‚trace'-Daten verwendet wurden und die exportierten Kurven – je nach Zeitpunkt des Befehls ‚capture line' – von ‚trace' *oder* ‚retrace' herstammen können. Abweichungen zwischen den ‚trace'- und ‚retrace'-Daten traten allgemein (Messungen an Polystyrol, PU9010, Körapur) nur sporadisch und ohne klare Systematik auf.

PU9010: Reproduzierbarkeit der Echtzeitsignale und Abhängigkeit von der PeakForce

Dank ihrer stets gaußschen Verteilung (s. Abschnitt 6.1.4.2) sind die Echtzeitsignale der PF-QNM für PU9010 quantitativ vollständig über Mittelwert und Standardabweichung beurteilbar (Messstellen à 5 x 2,5 µm^2, zugehörige Häufigkeitsdichten s. Anhang, Kap. 13.10.1.1). Bei nachfolgender Diskussion ist das Höhensignal ausgelassen, da es bereits in Abschnitt 6.1.4.1 hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit behandelt wurde und (sinnvollerweise) nicht merklich von der PeakForce abhängt. Hinsichtlich des Modulsignals sei daran erinnert, dass der DMT-Fit bei der Echtzeitanalyse bis mind. 300 nN, d. h. der hier maximalen PeakForce, verlässliche Werte liefert.

Zunächst soll die Reproduzierbarkeit der Echtzeitsignale zwischen *verschiedenen Messstellen desselben Messtags* eruiert werden. In Abb. 6.32 sind entsprechende Ergebnisse für drei Messstellen einer ungealterten PU9010-Probe von Messtag b) gezeigt. Die erste Messstelle wurde zweimal hintereinander gescannt; direkt danach wurde die zweite (1 x) und anschließend eine dritte Messstelle (2 x) gerastert. Die Oszillationsamplitude beträgt beim ersten Scan 150 nm und für alle darauffolgenden 100 nm. Der Einfluss der Amplitude wurde in dieser Arbeit nicht gezielt untersucht, kann aber zumindest exemplarisch anhand untenstehender Darstellung eingeschätzt werden: Bei Messung mit einer Amplitude von 150 nm sind Deformation, Abreißkraft und Dissipation etwas kleiner als für 100 nm (etwa -10 %). Diese Tendenzen sind mit der für 150 nm im Mittel höheren Indentierungsgeschwindigkeit und kleineren Kontaktzeit erklärbar[220], da PU9010 infolge seiner Viskoelastizität dann tendenziell steifer reagiert (geringere Deformierbarkeit, noch weniger Spannungsrelaxation bzw. Energiedissipation während der Indentierung) und die Zeit zur Ausbildung des Kontakts auf molekularer Ebene geringer ist (kleinere Abreißkraft infolge kleinerer realer Kontaktfläche). Der Hochfrequenzmodul wird hingegen offensichtlich (noch) nicht merklich von der Variation der

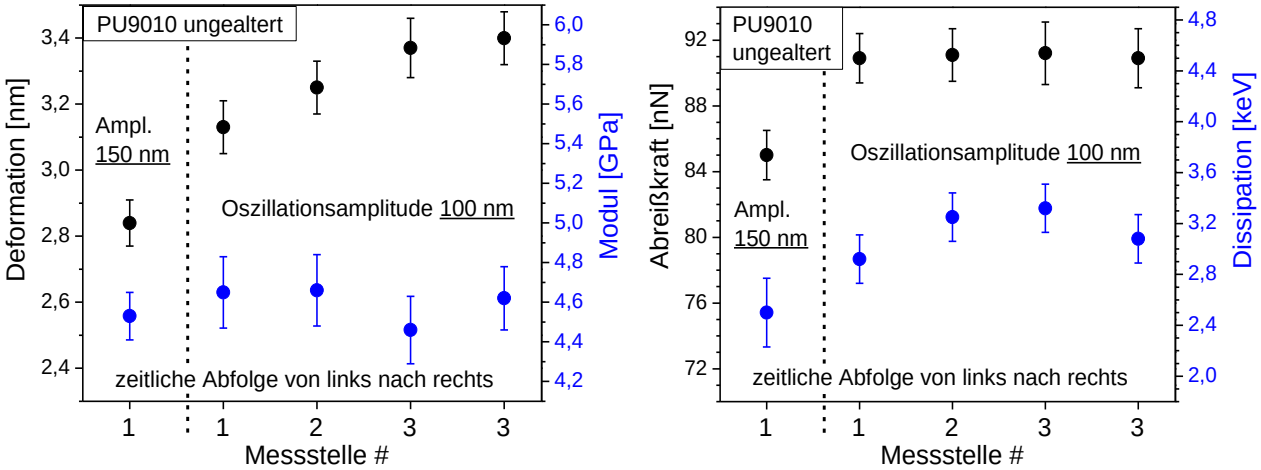


Abb. 6.32: Mittelwert und Standardabweichung der Häufigkeitsdichten (gaußsch) der Messsignale der PF-QNM mit 1 kHz (PeakForce 180 nN, Scangröße 5 x 2,5 µm^2, Messtag b)) an ungealtertem PU9010 für aufeinanderfolgende Messungen auf drei Messstellen (Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen: 10 – 20 min)

[220] Konkrete Zahlen für 150 nm sind, mangels exportierter Messkurven, nicht verfügbar.

Amplitude und dadurch bedingten Variation der Messkinetik beeinflusst. Insgesamt wird anhand dieses Messbeispiels klar, dass die Oszillationsamplitude kein beliebig wählbarer Parameter ist, sondern die Ergebnisse signifikant beeinflussen kann (insb. bei viskoelastischen Materialien).

Die Werte der drei Messstellen für *dieselbe Amplitude* (100 nm) zeigen eine Konstanz für das Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignal und somit eine gute Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen. Im Einklang damit ist, gemäß der Gleichheit aller Messsignale für die Messungen auf Messstelle 3, auch die Wiederholgenauigkeit von Scans auf derselben Messstelle gegeben. Lediglich beim Deformationssignal ist keine Konstanz während der Messreihe, sondern eine Zunahme zwischen der Messung auf Messstelle 1 und der ersten Messung auf Messstelle 3 zu sehen. Eine Drift infolge atmosphärischer Schwankungen ist als Ursache auszuschließen, da für alle Messtage Temperatur und Luftfeuchte stabil sind (s. Kap. 5.7.5.1 bzw. Tabelle in Abb. 6.33). Probenphysikalisch kommt eine noch nicht abgeschlossene Equilibrierung von PU9010 nach dem Transfer vom Lagerungsklima (getrocknete Luft bei Raumtemperatur) ins Messklima (Raumluft mit 43 % r. F.) als Ursache infrage[221], und zwar im Sinne einer noch nicht abgeschlossenen Plastifizierung des Messvolumens durch eindiffundierendes Wasser[222]. Diese bewirkt erwartungsgemäß, und wie durch das Deformationssignal widergespiegelt, eine Zunahme in der Deformierbarkeit, wobei eine Änderung des aus den Entlastungskurven ermittelten DMT-Moduls offenbar nicht auflösbar ist. Angesichts der Möglichkeit einer messbaren Plastifizierung durch Wasser wird erneut deutlich, dass die Luftfeuchtigkeit ein kritischer Parameter bei den Messungen ist. Wichtiges Fazit der beobachteten Drift ist, ungeachtet ihrer Ursache, die Notwendigkeit von Wiederholungsmessungen. Um eine eventuelle Drift identifizieren zu können bzw. sie nicht einem davon unabhängigen Probeneffekt zuzuordnen, ist eine gegebene Messreihe (hier: Untersuchung alterungsbedingter Eigenschaftsveränderungen) mind. zweimal hintereinander durchzuführen. Die Alterungsuntersuchungen sind dem-entsprechend konzipiert (genaues Vorgehen s. Kap. 8.1.4, 8.2.4, 9.1.4 und 9.2.4).

Abschließend soll die Reproduzierbarkeit zwischen *verschiedenen Messtagen* sowie die *Abhängigkeit der Messsignale von der PeakForce* bzw. der daraus resultierenden maximalen Eindringtiefe beurteilt werden. In Abb. 6.33 sind Mittelwert und Standardabweichung der Messsignale von ungealtertem PU9010 für Messtage a) bis c) veranschaulicht, wobei an Tag a) und c) die PeakForce variiert wurde. Die Oszillationsamplitude beträgt 150 nm für Tag a), da sie erst an Tag b) auf den geeigneteren Wert von 100 nm (höhere Datenpunktdichte im Wechselwirkungsbereich) reduziert wurde. Gemäß obiger Betrachtung für Tag b) liegen die damit verbundenen Unterschiede bei etwa 10 %, was bei den nun diskutierten Effekten belanglos ist. Zudem ist erwähnenswert, dass gemäß den Wiederholungsmessungen an Messtagen a) und c) – anders als beim Deformationssignal von

[221] Die Lagerungszeit im Messklima vor der ersten Messung betrug ca. 15 min und ist somit ähnlich groß (vs. deutlich größer) wie der Zeitraum, in dem die Drift im Deformationssignal beobachtet wird.
[222] Die Einstellung des Adsorbatgleichgewichts an der Probenoberfläche ist hingegen viel schneller und voraussichtlich vor der ersten Messung abgeschlossen.

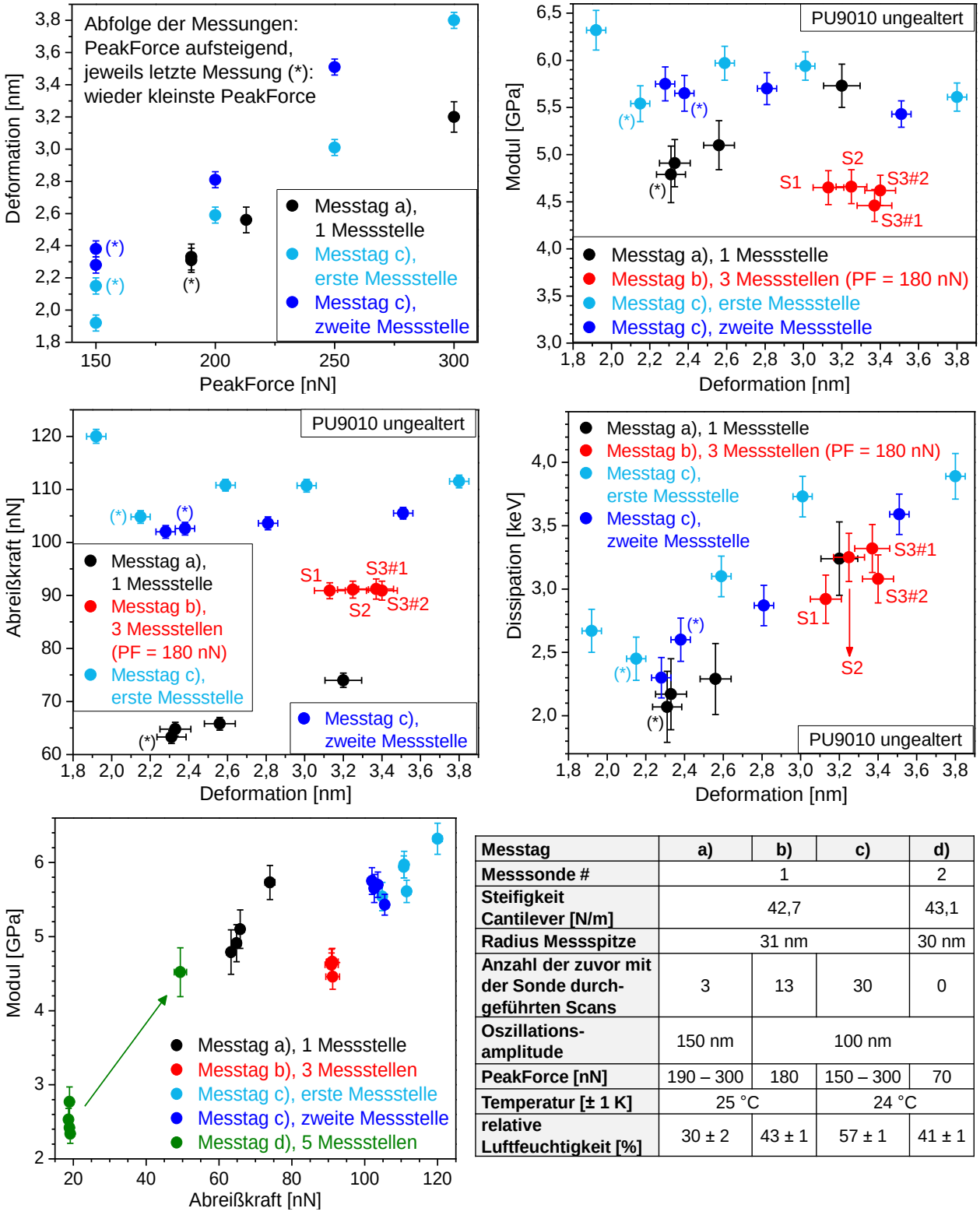
Tag b) (s. o.) – keine systematische Drift vorliegt: Für Tag a) und die zweite Messreihe an Tag c) sind die Werte der Wiederholungsmessung (gekennzeichnet durch (*)) jeweils gleich den Werten der ersten Messung. Lediglich bei der ersten Messreihe an Tag c) sind ein Anstieg beim Deformationssignal und eine signifikante Abnahme beim Abreißkraft- und Modulsignal zu verzeichnen. Dessen Grund ist unbekannt. Womöglich kam es, im Zuge der Erhöhung der PeakForce auf 300 nN, zu einer Schädigung der Messspitze, welche sich nur bei 150 nN bemerkbar macht. Zur Sicherheit sollte die PeakForce für den verwendeten Sondentyp also kleiner als 300 nN sein[223].

Die Auftragung des *Deformationssignals* gegen die PeakForce (Abb. 6.33 oben links) ergibt, wie erwartet, einen steigenden Verlauf (höhere Probendeformation bei höherer Indentierungskraft). Die restlichen Messsignale werden als Funktion der Deformation betrachtet, wobei – angesichts oben diskutierter Unterschiede zwischen den Kraft-Separations-Kurven von Messtag b) und c) – ein besonderes Augenmerk auf dem unterschiedlichen Nutzungsgrad der verwendeten Messsonde und der variierenden Luftfeuchtigkeit liegt (Messbedingungen s. Tabelle in Abb. 6.33 unten rechts). Es fällt auf, dass – im Einklang mit der guten Reproduzierbarkeit für die Messstellen von Tag b) – die Unterschiede zwischen verschiedenen Messstellen *desselben Messtags* insg. sehr klein sind[224]. Im Gegensatz dazu fallen die Unterschiede zwischen *verschiedenen Messtagen* teils sehr groß aus, nämlich bei dem Modul (Abb. 6.33 oben rechts) und der Abreißkraft (Abb. 6.33 Mitte links). Zwischen Messtag a) einerseits und Tag c) andererseits liegen scheinbar sogar *qualitative* Unterschiede vor, nämlich dass Modul und Abreißkraft für Tag a) mit der PeakForce bzw. Deformation ansteigen, aber für Tag c) konstant sind. Angesichts der anhand von Polystyrol konstatierten Verlässlichkeit der Kalibrationen erscheinen die genannten Diskrepanzen zwischen verschiedenen Messtagen ungewöhnlich groß. Lediglich beim Dissipationssignal liegt keine nennenswerte Variation zwischen den Messtagen vor; die Werte steigen jeweils gleichermaßen mit der PeakForce bzw. der maximalen Eindringtiefe an. Diese Phänomene sollen nun näher beleuchtet werden.

Ein genauer Blick auf die *Abreißkraft* gibt einen Hinweis auf eine mögliche Ursache für die Diskrepanzen zwischen den Messtagen: Für Tag b) ist die Abreißkraft systematisch höher als für Tag a); Gleiches gilt für Tag c) gegenüber Tag b). Da es sich um *dieselbe* Messspitze handelt, liegt eine im Mittel fortschreitende Kontamination der Spitze und eine daraus resultierende größere Haftung an der Probe nahe. Tatsächlich kam es während des Rasterns von Körapur an Tag a), d. h. *nach der Messung von PU9010 an Tag a)*, zu Kontamination (plötzliche Sprünge in der Abreißkraft nach oben, s. Kap. 6.2.4.3), was den Anstieg der Abreißkraft von Tag a) nach b) erklärt. Zudem kann die Spitze bei den Kalibrationen auf Saphir (d. h. auf verdreckten Stellen) kontaminiert worden sein.

[223] Dass eine PeakForce von 300 nN hinsichtlich einer Spitzenschädigung kritisch ist, kann nicht zweifellos bestätigt werden, denn sowohl die Messungen von Tag a) an PU9010 als auch analoge Messungen an Körapur von Tag c) (s. Kap. 6.2.4.3) sind diesbezüglich unauffällig.

[224] Die bei der Abreißkraft und Dissipation angedeuteten Unterschiede zwischen Messreihen 1 und 2 an Tag c) sind der oben diskutierten permanenten Veränderung während der Messreihe 1 geschuldet. Das zeigt der Vergleich der Wiederholungsmessung von Reihe 1 mit den danach gemessenen Werten von Reihe 2.



Messtag	a)	b)	c)	d)
Messsonde #	1			2
Steifigkeit Cantilever [N/m]	42,7			43,1
Radius Messspitze	31 nm			30 nm
Anzahl der zuvor mit der Sonde durchgeführten Scans	3	13	30	0
Oszillationsamplitude	150 nm	100 nm		
PeakForce [nN]	190 – 300	180	150 – 300	70
Temperatur [± 1 K]	25 °C		24 °C	
relative Luftfeuchtigkeit [%]	30 ± 2	43 ± 1	57 ± 1	41 ± 1

Abb. 6.33: Mittelwert und Standardabweichung der Messsignale der PF-QNM mit 1 kHz auf ungealtertem PU9010 von vier Messtagen (je Messstellen à 5 x 2,5 µm^2, Messbedingungen s. Tabelle unten rechts): Deformationssignal als Funktion der PeakForce (oben links), Modul, Abreißkraft und Dissipation je als Funktion des Deformationssignals (oben rechts und Mitte) und Modul als Funktion der Abreißkraft (unten links). An Tag a) und c) wurde die PeakForce (‚PF') je ausgehend vom kleinsten Wert hin zum größten variiert und danach eine Wiederholungsmessung mit der kleinsten PeakForce (gekennzeichnet mit (*)) durchgeführt. S1/S2/S3: erste/zweite/dritte Messstelle

Zur weiteren Erforschung des Einflusses von Spitzenkontamination sind in Abb. 6.33 unten die Modulwerte der Messtage gegen die Abreißkraft aufgetragen und um die Werte für ungealtertes PU9010 aus den Hauptmessungen zur Alterung (Tag d), ähnliche Eindringtiefe wie für Messtage a) bis c): Mittelwert des Deformationssignals bei 2,9 – 3,1 nm) ergänzt. Letztere wurden mit einer frischen Messsonde bzw. unkontaminierten[225] Messspitze durchgeführt. Die Abreißkraft der fünften Messstelle ist viel größer als jene der vorigen vier (von ~20 nN auf ~50 nN, d. h. Faktor ~2,5), was eindeutig einer Messspitzenkontamination zugeordnet werden kann, nämlich jener im Zuge der Charakterisierung von Polystyrol (s. o., Messung von Polystyrol *nach* der vierten und *vor* der fünften Messstelle von PU9010). Angesichts dieses klaren kontaminationsbedingten Anstiegs in der Abreißkraft an Tag d) und der ebenfalls durch Kontamination verursachten Erhöhung von Tag a) nach Tag b) (s. o.) ist ein Fortschritt in der Messspitzenkontamination für die anderen Anstiege zwischen den Messtagen (d) nach a), b) nach c)) anzunehmen. Neben der Spitzenkontamination hat womöglich auch die Zunahme der Luftfeuchtigkeit von Tag a) nach c) (30 % r. F. → 57 % r. F., s. Tabelle in Abb. 6.33) einen erhöhenden Einfluss auf die Abreißkraft. Dieser ist jedoch nicht einschätzbar, da die Bildung von Wassermenisken denkbar ist, aber deren Auswirkung auf die Abreißkraft in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit nicht pauschal vorausgesagt werden kann (s. obige Diskussion der Kraft-Abstands-Kurven)[226]. Gemäß der großen Diskrepanz der Abreißkraftwerte von Tag b) und d) trotz *sehr ähnlicher* Luftfeuchte (~90 nN bei 43 % r. F. bzw. ~20 nN bei 41 % r. F.) spielt die Luftfeuchtigkeit im Vergleich zum Kontaminationsgrad eine untergeordnete Rolle.

Die Auftragung des *Modulsignals gegen die Abreißkraft* ergibt eine steigende Tendenz, wobei die Zunahme mit insg. +600 % bei der Abreißkraft (von ~20 nN auf ~120 nN) und +140 % beim Modul (von ~2,5 GPa auf ~6,0 GPa) jeweils erheblich ist. Davon sind etwas mehr (Abreißkraft) bzw. etwas weniger (Modul) als 100 % durch die Verschmutzung der Messspitze an Tag d) bedingt. Die Wirkung von Spitzenkontamination und Luftfeuchte auf die Abreißkraft und darüber auf den DMT-Modul ist allg. wie folgt zu erklären: Fremdstoffe (Adsorbate aus der Atmosphäre, sonstige Kontaminationen, Wassermenisken) modifizieren die Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze und können – je nach Abhängigkeit der resultierenden Kräfte vom Probe-Spitze-Abstand – die *Form* der Kraft-Abstands-Kurven verfälschen. Dies wirkt sich auf den ermittelten DMT-Modul aus, da das DMT-Modell die adhäsiven Wechselwirkungen lediglich über einen *konstanten* Kraftbeitrag berücksichtigt. Bei PU9010 werden die Kraft-Separations-Kurven infolge der Spitzenkontamination und ggf. der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit offenbar steiler und täuschen so einen höheren Modul vor[227].

[225] Auch im unbenutzten Zustand sind selbstverständlich Adsorbate von Molekülen aus der Atmosphäre vorhanden. ‚Unkontaminiert' bedeutet also nicht ‚frei von Fremdstoffen', sondern bezieht sich auf die Abwesenheit anderweitig bzw. von der Probenoberfläche aufgenommener Fremdstoffe.

[226] In *Abwesenheit* von Wassermenisken wäre es hingegen einleuchtend, dass die Haftkraft mit steigender Feuchtigkeit – infolge der dichter werdenden Adsorbatschicht auf Messspitze und Probe – zunimmt.

[227] Damit verbunden ist ein Versagen des DMT-Modells auch dahingehend denkbar, dass bei erhöhter Haftung zwischen Probe und Messspitze zunehmend Probenmaterial durch die Messspitze emporgezogen wird (während Entlastungsphase, kurz vor Abreißen) und somit das Kontaktprofil stark vom Hertzschen abweicht.

Zusätzlich zu diesem allgemeinen Erklärungsversuch für die Zunahme des ermittelten Moduls mit der Abreißkraft sollen mögliche Einflussfaktoren für die Abhängigkeit der Abreißkraft und des Moduls von der PeakForce im Fall von Tag a) und deren fehlender Nachweisbarkeit im Fall von Tag c) genannt werden. Hinsichtlich der an Tag a) beobachteten Abhängigkeit ist zu beachten, dass es bei Erhöhung der PeakForce nicht nur zu einer *Erhöhung der maximalen Indentierungskraft und der maximalen Eindringtiefe*, sondern auch zu einer *Erhöhung der mittleren Indentierungsgeschwindigkeit und der Kontaktzeit* (bei konstanter Oszillationsfrequenz und -amplitude) kommt[228]. Somit können, neben statischen Effekten bei Erhöhung der PeakForce bzw. maximalen Eindringtiefe (z. B. anteiliger Einfluss der Interphase relativ zum Bulk), auch dynamische Effekte eine messbare Rolle spielen. Falls letztere die primäre Ursache für die Zunahme von Abreißkraft und Modul bei Erhöhung der PeakForce an Tag a) sind, kann die fehlende Abhängigkeit an Tag c) wiederum durch die dann *höhere Luftfeuchtigkeit* und eine daraus resultierende stärkere Plastifizierung des Messvolumens durch eindiffundiertes Wasser bedingt sein (Schwächerwerden der Ratenabhängigkeit infolge von Plastifizierung bis hin zu fehlender Auflösbarkeit). Eine fundierte Erklärung zu den besagten Phänomenen kann mit der verfügbaren Datenlage, infolge der Unkenntnis der ablaufenden Prozesse und der genauen Rolle von Kontaminationen und Luftfeuchtigkeit, jedoch nicht gegeben werden. Hierfür wären umfangreiche Versuchsreihen (z. B. Variation der PeakForce für unterschiedliche Wassergehalte in der Luft sowie für unterschiedlich stark kontaminierte Messspitzen, jeweils für verschiedene Messfrequenzen) sowie deren Modellierung nötig.

Im Lichte dieser Überlegungen ist es offensichtlich ein Zufall, dass bei der *Dissipation* in Abhängigkeit von der PeakForce bzw. maximalen Eindringtiefe keine Unterschiede zwischen den Messtagen detektierbar sind. Im Fall von Tag c) kann der in Abb. 6.33 zu sehende Anstieg der Dissipation mit der PeakForce bzw. der maximalen Eindringtiefe damit korreliert werden, dass mehr Energie bei der Probenindentierung dissipiert wird und dass auch beim Abreißvorgang höhere Energieverluste auftreten, und zwar in Form einer etwas größeren Hysteresebreite im attraktiven Bereich bei Entlastung (vgl. Kurven für 200 nN vs. 300 nN in Abb. 6.29 und Abb. 6.30).

Zentrale Feststellung obiger Betrachtungen ist, dass die Signale der PF-QNM bei PU9010 sehr stark auf Kontamination reagieren und dass Schwankungen der Luftfeuchtigkeit (bei Messung in Raumluft) unerwünschte Unsicherheiten mit sich bringen. Zusammen mit oben konstatierten qualitativen Unterschieden bei den Kraft-Separations-Kurven ergibt sich, dass *reproduzierbare*, *quantitative* Messungen nur mit einer *unkontaminierten Messspitze* und bei *konstanter, minimaler Umgebungsfeuchte* (zusätzlich zu einer konstanten Messtemperatur) möglich sind.

[228] Für die erste Messstelle von Tag c) wurden mittlere Indentierungsgeschwindigkeit und Kontaktzeit im repulsiven Bereich mithilfe der exportierten Messkurven wie folgt beziffert: ± 0,034 mm/s und 91 µs für 150 nN, ± 0,039 mm/s und 115 µs für 200 nN, ± 0,045 mm/s und 143 µs für 300 nN. Die zugehörigen Eindringtiefen betragen ~1,5 nm für 150 nN, 2,2 nm für 200 nN und 3,2 nm für 300 nN.

Hinsichtlich der Vermeidung von Messspitzenkontamination ist zu sagen, dass dies generell nur schwer realisierbar, jedoch für quantitative Messungen alternativlos ist. Bei Verschmutzung der Spitze muss die Messsonde also entweder gereinigt oder durch eine frische Sonde ersetzt werden, was je nach Kontaminationswahrscheinlichkeit zeitlich und/oder finanziell aufwändig sein kann. Alternativ kommt – insofern die Absolutwerte der Messsignale nicht interessieren – die Verwendung von Messspitzen infrage, welche über Rastern des zu untersuchenden Materials bereits einen *stationär verdreckten* Zustand erreicht haben. Dies garantiert *stabile* Messungen; Nachteil ist, dass die Kontaminationen die Wechselwirkungsverhältnisse des Probe-Spitze-Kontakts und die Absolutwerte der daraus abgeleiteten Messsignale und möglicherweise auch die Materialkontraste (bei unterschiedlicher Wirkung der Kontaminationen auf die Phasen heterogener Materialien) verfälschen. Für die Alterungsuntersuchungen dieser Arbeit (Kap. 8.1.4 und 9.1.4) wurde die erste Variante, also die Vermeidung von Spitzenkontamination, (erfolgreich) verfolgt.

Hinsichtlich der minimalen Umgebungsfeuchte ergibt sich speziell für diese Arbeit das Problem, dass der trockene Materialzustand mit dem *feuchten* Zustand verglichen werden soll und dass bei den feuchten Proben eine starke Rücktrocknung bei Messung in trockenen Bedingungen zu erwarten ist. Vor diesem Hintergrund besteht das für die Alterungsuntersuchungen gewählte Vorgehen darin, *alle* Probenzustände am *selben Tag* bei einer *mittleren* (konstanten) Luftfeuchte zu charakterisieren. Vorteil ist die Vergleichbarkeit der Messkurven der beiden Materialzustände dank der gleichen Umgebungsbedingungen; Nachteil ist die Verfälschung des Materialverhaltens durch die Wasseraufnahme der trockenen bzw. die partielle Rücktrocknung der feuchten Proben. Zum Erhalt des jeweiligen Feuchtezustands ist (der in dieser Arbeit nicht verfolgte Ansatz) naheliegend, die Messung der trockenen Proben in wasserarmer Atmosphäre (z. B. getrocknete Luft, Stickstoff) und die Messung der feuchten Proben in Wasser naheliegend. Allerdings sind dann, infolge der unterschiedlichen Umgebungsmedien, die Kraft-Abstands-Kurven der beiden Probenzustände nicht ohne Weiteres vergleichbar. Erwartungsgemäß betrifft dies primär den attraktiven Wechselwirkungsbereich und somit die PeakForce QNM-Signale der Abreißkraft und Dissipation. Der repulsive Wechselwirkungsbereich sollte hingegen, bei geeigneter Modellierung, verlässliche und vergleichbare Modulwerte liefern. Ergänzend dazu könnten die beiden Feuchtezustände hinsichtlich der (manuell zu ermittelnden) Dissipation im *repulsiven* Bereich miteinander verglichen werden.

6.2 Industrieklebstoff Körapur

Zur maximalen Vernetzung von Körapur ist wegen des anfänglichen Isocyanatüberschusses eine Aushärtung in Anwesenheit von Wasser erforderlich. Das bedeutet, dass die Proben nach dem entsprechenden Vernetzungsschritt (Nachvernetzung bei 60 °C in feuchter Luft mit 100 % r. F., ‚NVfL', s. Abschnitt 4.2.2.2) einen Wassergehalt aufweisen, welcher deutlich höher ist als bei der Lagerung bzw. Vernetzung in trockenen Umgebungsbedingungen (Verifikation s. Kap. 7.2.1). Die Stabilitätsbetrachtung umfasst bei Körapur also voraussichtlich insb. Strukturänderungen infolge von Rücktrocknung während der Lagerung in getrockneter Luft.

6.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur)

Nachfolgende µ-ATR-Spektren (Abb. 6.34) geben verschiedene Zustände nach der feuchten Nachvernetzung eines Ansatzes für bis zu 40 d Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur wieder (Bereiche ohne relevante Banden ausgelassen). Im Rahmen der Messstreuung sind keine

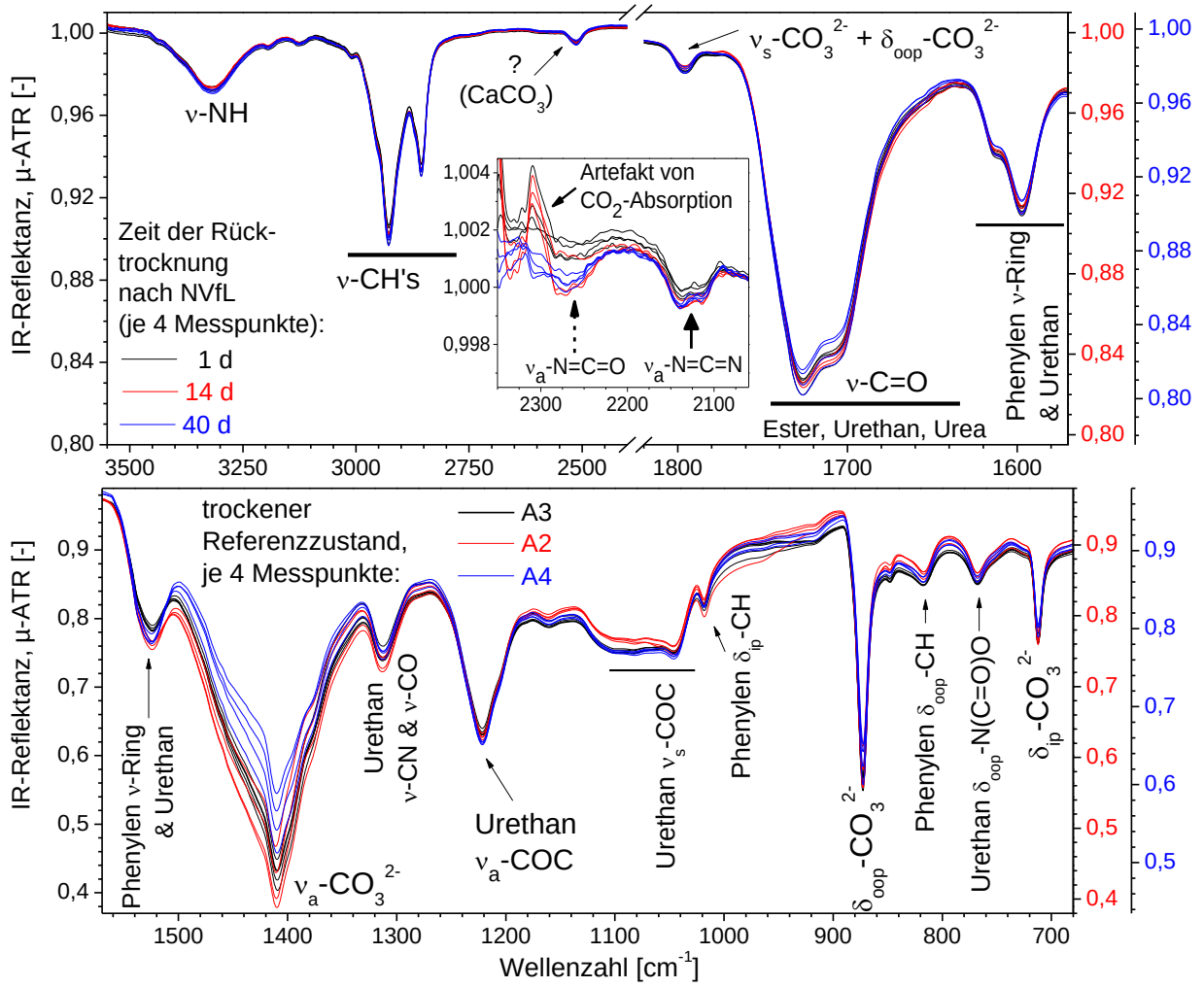


Abb. 6.34: µ-ATR-Spektren von Körapur für verschiedene Zeiten nach der feuchten Nachvernetzung (NVfL), Lagerung/Rücktrocknung nach NVfL bei Raumtemperatur in getrockneter Luft

signifikanten Veränderungen nach der Vernetzung zu bemerken, weder morphologisch (konstante Form der Carbonylbande bei 1780 – 1640 cm^{-1} mit freien und H-gebundenen Anteilen) noch chemisch. Bemerkenswert ist dabei, dass sich insb. das nach der NVfL nachweislich im Material vorhandene Wasser (s. Gravimetrie- und Kalorikdaten, Kap. 7.2.1 und 6.2.2) IR-spektroskopisch nicht bemerkbar macht, weder in Form seiner Absorptionsbanden (insb. jene der Streckschwingungen bei 3700 – 3000 cm^{-1}, s. Kap. 8.1.1) noch über eine Modifikation der Körapur-Banden. Dies gilt auch für das nach der NVfL noch knapp detektierbare Carbodiimid (s. Dublett bei 2180 – 2090 cm^{-1} in Nahansicht von Abb. 6.34, Entstehung während NVtL, s. Abschnitt 4.2.2.2), welches grundsätzlich mit Wasser zu Harnstoff reagieren kann, aber während der Rücktrocknung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur offensichtlich stabil ist. Während der hygrothermalen Alterung bei 60 °C ist hingegen mit seiner Konsumption zu rechnen. Im Gegensatz zu Carbodiimid ist Isocyanat nach einer zweitägigen feuchten Nachvernetzung nicht mehr nachweisbar (keine signifikante Absorption im Bereich der asymmetrischen Isocyanatstreckschwingung bei 2270 cm^{-1}, s. Nahansicht in Abb. 6.34 oben) und somit keine Quelle für Eigenschaftsveränderungen nach Abschluss der Vernetzung.

Bezüglich der Messstreuung fällt auf, dass die µ-ATR-Spektren verschiedener Messpunkte derselben Probe deutlich auflösbare Unterschiede zeigen (besonders im Absorptionsbereich der Carbonylstreckschwingung bei 1780 – 1640 cm^{-1} und im Absorptionsbereich der asymmetrischen Carbonatstreckschwingung bei 1410 cm^{-1}). Im Vergleich streuen die µ-ATR-Spektren von PU9010 weniger (siehe z. B. Abb. 8.4). Ein Grund für die höhere Streuung bei Körapur ist die Präsenz von Füllstoffpartikeln (Calcit/Kreide, $CaCO_3$) bzw. deren Dispergierungszustand. Insgesamt ist mit Füllstoffagglomeraten zu rechnen und somit mit füllstoffreicheren (d. h. matrixärmeren) und füllstoffärmeren (matrixreicheren) Bereichen.

In Abb. 6.35 sind die µ-ATR-Spektren dreier Ansätze im trockenen Referenzzustand (etwa 1 Monat nach NVfL, Lagerung in getrockneter Luft bei RT) gegenübergestellt. Im Rahmen der Messstreuung sind geringfügige Unterschiede zwischen den Ansätzen angedeutet, v. a. bei der Aminstreckschwingung (bei 3350 cm^{-1}) sowie der Kombinationsschwingung (bei 1800 cm^{-1}) und der asymmetrischen Streckschwingung (1780 – 1640 cm^{-1}) von Carbonat. Konkret hat Ansatz #4 (gemäß den Carbonatschwingungen) einen geringeren Füllstoffanteil als die anderen beiden Ansätze. Im Gegensatz zu Körapur sind bei PU9010 IR-spektroskopisch keine Unterschiede zwischen verschiedenen Ansätzen nachweisbar. Dass bei Körapur die Unterschiede zwischen verschiedenen Reaktionsansätzen größer sind als bei PU9010, liegt an den stärkeren Schwankungen der Zusammensetzung des Reaktionsansatzes (relative Mengen der Isocyanat- und Alkoholkomponenten sowie Isocyanatgruppengehalt der Isocyanatkomponente): Die Körapur-Ansätze werden jeweils ausgehend von 2K-Kartuschen hergestellt, deren Füllmengen recht klein sind (350 g) und teils sichtbar variieren (unterschiedliche Füllstände teils mit bloßem Auge erkennbar). Wegen der kleinen Abfüllmenge ist ferner eine merkliche Fluktuation im Isocyanatgruppengehalt infolge von Luftfeuchteschwankungen bei der Abfüllung (undefiniertes Ausmaß der Reaktion von Isocyanat mit Wasser)

denkbar; zudem ist die Isocyanatkomponente nahe der Kartuschenöffnung (Schraubverschluss) oft eingetrocknet, hat also bereits mit Wasser aus der Luft reagiert. Bei PU9010 hingegen werden Isocyanat- und Alkoholkomponente ausgehend von relativ großen Gebinden (mind. 1 kg) in definierten, trockenen Bedingungen (Handschuhkasten) abgewogen (pro Ansatz ca. 50 g pro Komponente), sodass die Unterschiede bei der Einwaage und im Gehalt an Isocyanatgruppen geringer sind.

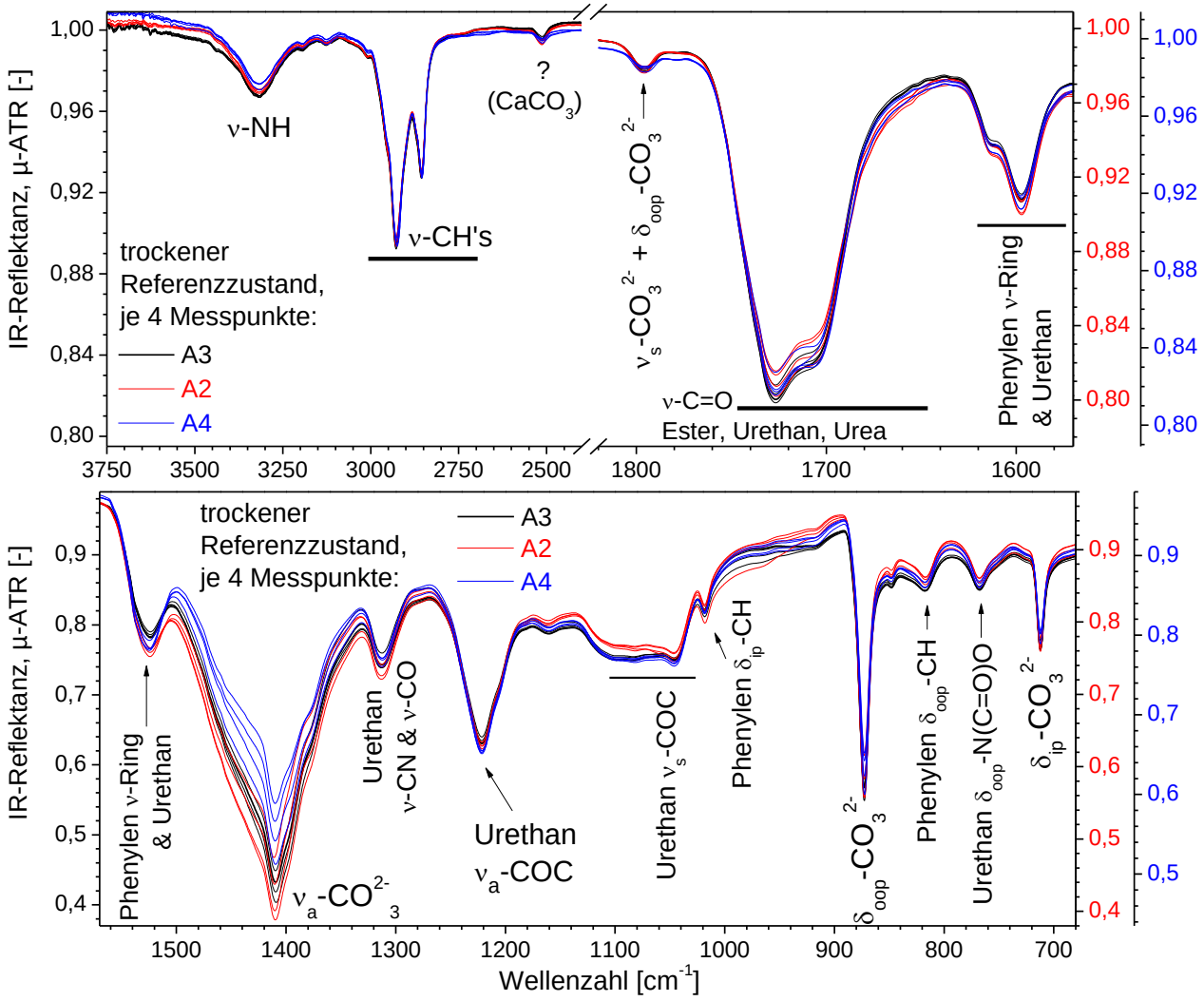


Abb. 6.35: µ-ATR-Spektren von Körapur im trockenen Referenzzustand für drei Reaktionsansätze

Wegen der IR-spektroskopisch auflösbaren Unterschiede zwischen verschiedenen Ansätzen erfolgen die µ-ATR-Messungen für jedes Alterungsregime an Proben *desselben* Ansatzes (→ keine Messstreuung infolge verschiedener Ansätze), was dank der geringen benötigten Probenmenge problemlos realisierbar ist. Nur für die Zugversuche werden wegen der hohen Probenanzahl mehrere Ansätze benötigt[229]. Deren mechanische Reproduzierbarkeit (Unterschiede zwischen Ansätzen im Zugversuch) wird in Kap. 6.2.3.1 untersucht.

[229] Pro Ansatz können etwa 50 intakte Zugproben hergestellt werden. Insgesamt werden jedoch mind. 160 Zugproben benötigt; mit Reserve sind es sogar 250 Proben.

6.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur)

Wie in der Einleitung von Kap. 6.2 erwähnt, besitzt Körapur zu Ende der Vernetzung eine signifikante Menge an Wasser. Dies spiegeln die DSC-Kurven in Abb. 6.36 oben links wider: Der Glasübergang des ersten Heizlaufs liegt bei den feucht nachvernetzten Proben bei deutlich niedrigeren Temperaturen (siehe z. B. T_g: ca. 30 °C) als jener für Heizlauf 2 und 3 (T_g ca. 40 °C), entsprechend der höheren kooperativen Beweglichkeit im feuchten Zustand im Vergleich zum infolge der Messung (Aufheizen) *in situ* rückgetrockneten Zustand. Die Präsenz von Wasser äußert sich des Weiteren durch den endothermen Peak bei ca. 0 °C (Diskussion hierzu s. Kap. 9.2.2) und den endothermen Untergrund zwischen 50 °C und 110 °C. Letzterer ist der Desorption von Wasser aus der Probe zuzuordnen. Nach dem ersten Aufheizen sind alle gerade genannten wasserbedingten Effekte verschwunden[230]. Gemäß der näherungsweisen Deckungsgleichheit des zweiten und dritten Heizlaufs ist die *in situ*-Rücktrocknung bereits nach dem ersten Heizen vollständig.

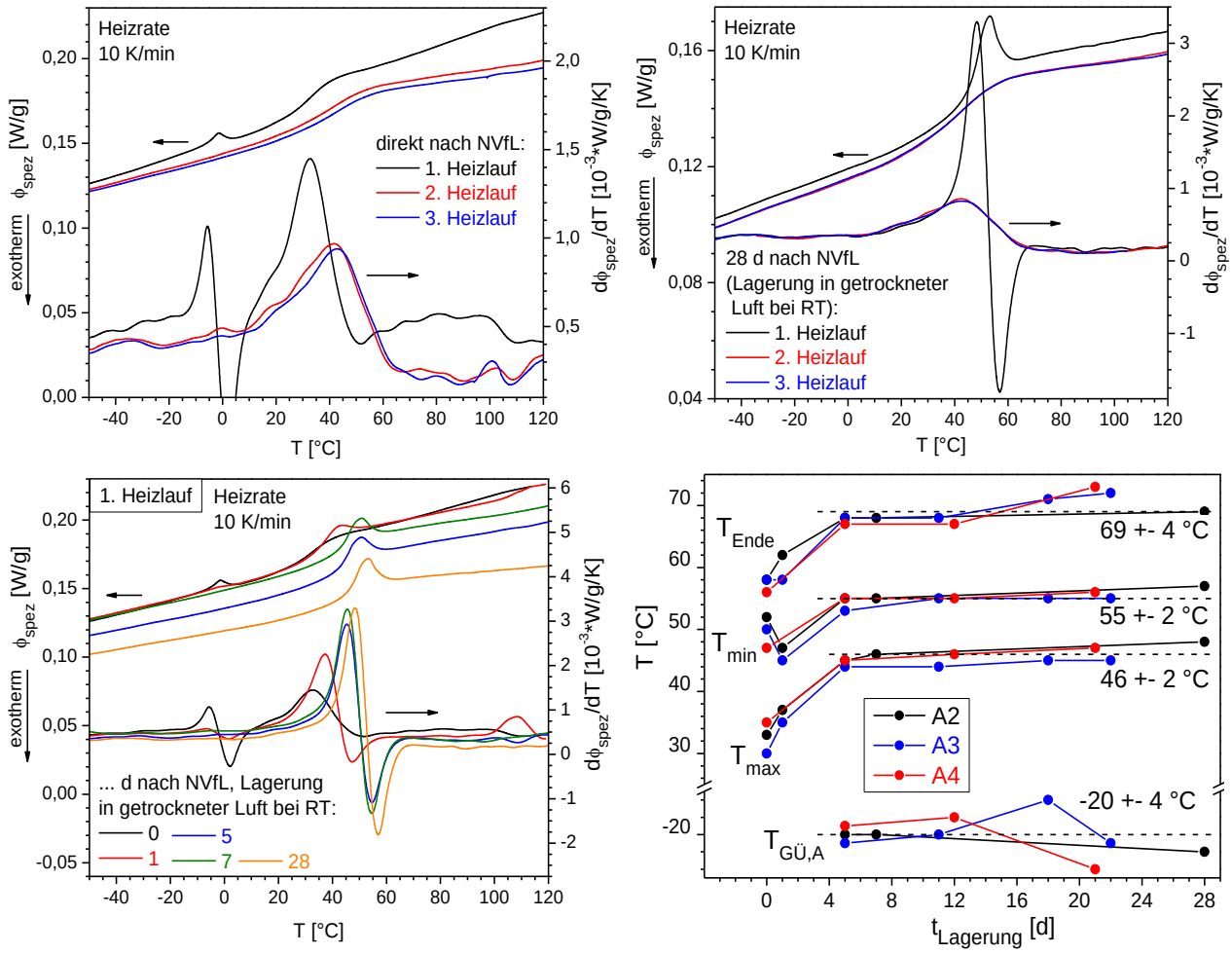


Abb. 6.36: Körapur nach feuchter Nachvernetzung und unterschiedlich langer Lagerung (RT, getrocknete Luft): DSC-Heizläufe (spezifischer Wärmestrom und 1. Ableitung nach der Temperatur, oben und unten links) und charakteristische Temperaturen des ersten Heizlaufs für 3 Ansätze (unten rechts)

[230] Physikalische Alterung während der Messung ist dabei ausgeschlossen, da die durch das Messprogramm festgelegte Verweilzeit im Glas (Kühlen mit -10 K/min auf -75 °C, 10 min Haltezeit, s. Kap. 5.5.3) sehr kurz ist.

Die DSC-Kurven für Proben während der *ex situ*-Rücktrocknung (Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) sind in Abb. 6.36 unten wiedergegeben. Analog zur *in situ*-Rücktrocknung verschwinden der endotherme Peak bei 0 °C sowie der Desorptionspeak von Wasser, und der Glasübergang schiebt zu höheren Temperaturen. Zusätzlich bildet sich aber eine Enthalpieretardation im Bereich des Glasübergangs (bei ~50 °C) aus. Diese ist ab ca. 5 d so stark ausgeprägt, dass sie den Glasübergang nahezu vollständig maskiert. Dies verdeutlicht der Vergleich von erstem Heizlauf und nachfolgenden Heizläufen für eine rückgetrocknete Probe (Abb. 6.36 oben rechts). Zur besseren Beurteilung der Tendenzen sind in Abb. 6.36 unten rechts die charakteristischen Temperaturen des ersten Heizlaufs als Funktion der Lagerungszeit nach der Nachvernetzung aufgetragen. Wegen der teils starken Maskierung des Glasübergangs durch die Enthalpieretardation wurde das Maximum der Ableitung des Wärmestroms als ‚T_{max}' (statt T_g) bezeichnet und anstatt $T_{GÜ,E}$ die Bezeichnung ‚T_{Ende}' gewählt. Zudem wurde die Minimumstemperatur (T_{min}) abgelesen. Die Auftragung zeigt das Verschieben des Glasübergangs zu höheren Temperaturen (Anstieg von T_g und T_{Ende}) und das Erreichen eines Endzustands ab ~5 d (Konstanz bzw. beinahe Konstanz aller Temperaturen).

Obige Diskussion zeigt, dass der durch die feuchte Nachvernetzung und anschließende Lagerung bei Raumtemperatur generierte Zustand ein deutlich nachweisbares Nichtgleichgewicht ist. Der Verdacht liegt nahe, dass die starke Ausbildung der Enthalpieretardation primär durch die Rücktrocknung bedingt ist. Eine Wärmebehandlung könnte also dazu beitragen, dass das Nichtgleichgewicht abgebaut wird und der Probenzustand nach Abkühlen auf Raumtemperatur näher am Gleichgewicht ist. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine *rückgetrocknete* Probe (NVfL + 5 Monate Lagerung in getrockneter Luft bei RT) für 15 min in getrocknete Luft bei 60 °C gegeben und danach zu verschiedenen Zeitpunkten (Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) mittels DSC charakterisiert. Wie in Abb. 6.37 illustriert, ist der Glasübergang des *ersten* Heizlaufs bei einer Messung kurz nach der Wärmebehandlung (3 h) nicht durch eine Enthalpieretardation überlagert. Er weist, anders als jene der oben diskutierten Folgeheizläufe, eine Hochtemperaturschulter auf, was den Einfluss der Temperaturvorgeschichte verdeutlicht. Mit zunehmender Lagerungszeit nach der Wärmebehandlung entwickelt sich, *wie auch während der Lagerung nach der feuchten Nachvernetzung*, eine ausgeprägte Enthalpieretardation. Da rücktrocknungsbedingte Effekte hier ausgeschlossen sind (bereits rückgetrocknete Probe), ist die Enthalpieretardation *allein* durch die *thermische* Historie bedingt (Abkühlen auf Raumtemperatur und Verweilzeit bei letzterer): Das Gleichgewicht wird wegen der bei Raumtemperatur bereits eingeschränkten molekularen Beweglichkeit (s. zweite und dritte Heizläufe in Abb. 6.36 und Abb. 6.38: $T_{GÜ,A} < RT < T_g$) nicht in absehbarer Zeit erreicht. Es handelt sich also (wie erwartet) um die physikalische Alterung der kooperativen Beweglichkeit des bei Raumtemperatur bereits ansatzweise verglasten Körapurs. Stärke und Entwicklung der Enthalpieretardation ähneln dabei stark jener der rücktrocknenden Proben *ohne* Wärmebehandlung (Abb. 6.36 unten links), d. h. letztere bringt keine Vorteile im Sinne eines weniger stark ausgeprägten Nichtgleichgewichts bei Raumtemperatur.

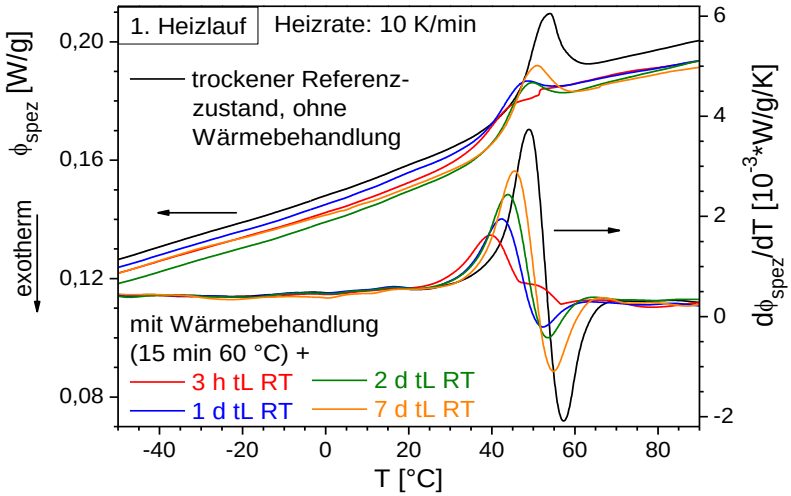


Abb. 6.37: DSC-Heizkurven (spezifischer Wärmestrom und erste Ableitung nach der Temperatur) einer nachvernetzten, rückgetrockneten Probe vor bzw. nach einer Wärmebehandlung (Details s. Text)

Wie oben erwähnt, wird ca. 5 d nach der feuchten Nachvernetzung ein zeitlich stabiler kalorischer Zustand erreicht. Nun soll festgestellt werden, inwieweit dieser reproduzierbar ist. Den ersten Hinweis liefern die Temperaturen des *ersten* Heizlaufs (Abb. 6.36 unten rechts): Zwischen den drei ausgewerteten Ansätzen existieren keine merklichen Unterschiede, und die Größtfehler sind mit max. 4 K recht klein. Wie in Abb. 6.38 oben gezeigt, gilt Ähnliches für den *dritten* Heizlauf, wobei sich die Ansätze im Rahmen der Streuung gerade noch diskriminieren lassen (s. Lage der Nieder- und Hochtemperaturflanken sowie T_g und $T_{GÜ,E}$). Analog zur IR-Spektroskopie sind herstellungsbedingte Unterschiede also knapp auflösbar. Gemäß den *Ansätzen für die mechanische Charakterisierung* (Abb. 6.38 unten) ist die Streuung zwischen verschiedenen Ansätzen mit 3 K (T_g), 4 K ($T_{GÜ,A}$) und 6 K ($T_{GÜ,E}$) recht gering, d. h. nur leicht höher als die Streuung von Proben desselben Ansatzes (etwa 0,6 K für T_g, Abb. 6.38 oben rechts) bzw. genauso groß (2 – 4 K für $T_{GÜ,A}$, 6 K für $T_{GÜ,E}$). Lediglich Ansatz #13 und der für die *Druckscherversuche* verwendete Ansatz (#27) weichen hinsichtlich T_g (A13: leicht höher mit 43 °C, A27: leicht niedriger mit 36 °C) und ihrer Nieder- bzw. Hochtemperaturflanke (Abb. 6.38 unten links) etwas nach oben bzw. nach unten ab.

Zum dritten Heizlauf sind noch seine zeitliche Konstanz, Freiheit von Enthalpieretardation (s. Abb. 6.38) und Deckungsgleichheit mit dem zweiten Heizlauf (s. Abb. 6.36 oben links) zu erwähnen. Durch die *in situ*-Rücktrocknung (erster Heiz-Kühl-Zyklus) wird also bereits bei frisch vernetzten Proben ein definierter, reproduzierbarer Endzustand erreicht. Somit ist der dritte Heizlauf kalorisch als *trockene Referenz* geeignet. Er weist außer dem monomodalen Glasübergang keine thermischen Ereignisse auf; es liegen also keine Anzeichen für Kristallinität oder sonstige Mehrphasigkeit vor. Bei der PU-Matrix von Körapur im trockenen Referenzzustand handelt es sich also, wie bei PU9010, um ein *amorphes* chemisches Netzwerk[231]. Ähnlich zu PU9010 spiegelt der Glasübergang

[231] Angesichts der in der PU-Matrix eingebetteten Calcitpartikel ist klar, dass neben dem Bulk auch Interphasenbereiche vorliegen. Die PU-Matrix von Körapur ist also *nicht* homogen, obgleich sich dies kalorisch nicht explizit (z. B. in Form eines zweiten Glasübergangs) äußert.

eine stark heterogene Polymerdynamik wider (großes Temperaturintervall von -20 °C bis 70 °C) und ist leicht asymmetrisch (breite Niedertemperaturflanke).

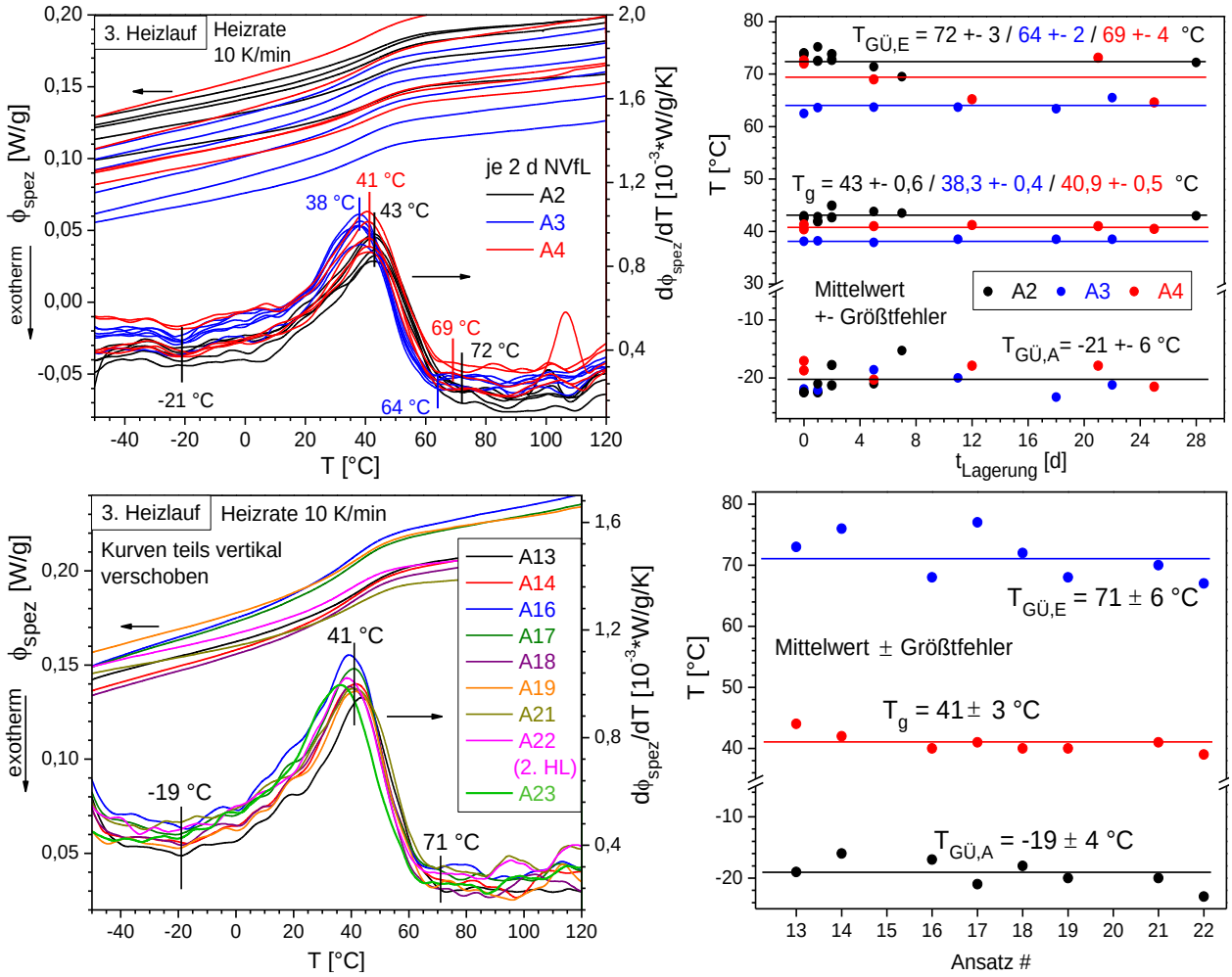


Abb. 6.38: DSC-Kurven des dritten Heizlaufs und zugehörige charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs von Körapur zu verschiedenen Lagerungszeiten (RT, getrocknete Luft) nach NVfL für je mehrere Proben dreier Ansätze (oben) sowie für die Ansätze zur Herstellung der Proben für die mechanische Charakterisierung (pro Ansatz eine Probe bzw. Messung, unten)

Abschließend werden anhand des kalorischen Glasübergangs die Messtemperaturen der Zugversuche festgelegt. Körapur ist im trockenen Referenzzustand viskoelastisch bei Raumtemperatur, wobei der kalorische Glasübergang etwa 10 – 15 K höher liegt als bei PU9010 ($T_{GÜ,A}/T_g/T_{GÜ,E}$ etwa -19/41/71 °C ± 4 K vs. -26/26/52 °C ± 2 K). Wie oben gezeigt, bildet sich bei *Raumtemperatur*lagerung ein starkes Nichtgleichgewicht aus. Eine *mechanische Charakterisierung* bei Raumtemperatur ist also problematisch, denn das Gleichgewicht wird nicht auf absehbare Zeit erreicht, und Veränderungen infolge der hygrothermalen Alterung bei 60 °C wären nicht trennbar von Effekten infolge der Relaxation des Nichtgleichgewichts. Stattdessen werden zur Abtastung von Visko- und Entropieelastizität *höhere* Temperaturen zwecks schnellerem Erreichen des Gleichgewichts gewählt: 40 °C (= T_g, voraussichtlich max. viskoelastisch), 60 °C (knapp < $T_{GÜ,E}$, voraussichtlich schwach viskoelastisch, = *Alterungstemperatur*) und 75 °C (> $T_{GÜ,E}$, voraussichtlich entropieelastisch).

6.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur)

Neben den Untersuchungen zur Stabilität und Reproduzierbarkeit des Ausgangszustands nach der Vernetzung (Abschnitt 6.2.3.1) wird für Körapur analog zu PU9010 eine Übersicht zu seinem temperatur- und ratenabhängigen Deformationsverhalten gegeben (Abschnitt 6.2.3.2), und es werden detaillierte Untersuchungen zur Ermittlung des mechanischen Moduls vorgestellt (schädigungsfreier Deformationsbereich: Abschnitt 6.2.3.3, Kompressibilität: Abschnitt 6.2.3.4, Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes: Abschnitt 6.2.3.5). Spannungsrelaxationsversuche zur Analyse des Relaxationsverhaltens wurden an Körapur aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

Bei der kontinuumsmechanischen Behandlung ist zu beachten, dass Körapur füllstoffhaltig und somit heterogen ist. Die durch die Kontinuumsmechanik vorgenommene gedankliche Homogenisierung hat zur Folge, dass die auf Basis der uniaxialen Zugversuche ermittelten, *effektiven* Materialparameter (konkret: Schermodul) nicht unbedingt auf andere Verformungsarten (in dieser Arbeit: einfache Scherung) übertragbar sind, denn die ‚Verschmierung' der Materialheterogenität[232] kann sich je nach Verformungsart unterschiedlich auswirken.

6.2.3.1 Stabilität und Reproduzierbarkeit

Zur Einschätzung der zeitlichen *Stabilität* der nachvernetzten Proben sind in Abb. 6.39 links die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zugversuchen (Dehnrate 10^{-3} s^{-1}) bei 40 °C, d. h. bei voraussichtlich maximaler Viskoelastizität (40 °C = T_g), für verschiedene Zeitpunkte nach der feuchten Nachvernetzung (Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) dargestellt. Mit zunehmender Lagerungszeit, d. h. mit zunehmender Rücktrocknung, kommt es zu einer deutlichen Spannungszunahme für alle Dehnungen bis zum Bruch. Hinsichtlich der Viskoelastizität (und ggf. -plastizität) ist dies (zumindest teilweise) eine Folge der durch die Wasserabgabe verringerten kooperativen Beweglichkeit (Verschieben des Glasübergangs zu höheren Temperaturen, s. Kap. 6.2.2) und somit das Ergebnis eines Anstiegs der Nichtgleichgewichtsbeiträge zur Spannungsantwort. (Die Veränderung des Gleichgewichtsbeitrags, also der Grundelastizität, ist unbekannt.) Ein Einfluss des sich bei der Raumtemperaturlagerung ausbildenden Nichtgleichgewichts (s. Wachsen der Enthalpieretardation im ersten Heizlauf der DSC-Kurven, Kap. 6.1.2) ist ebenfalls denkbar, wobei während der Temperierung das Gleichgewicht für 40 °C wahrscheinlich zumindest annähernd erreicht wird. Ab etwa 17 d Rücktrocknung bei Raumtemperatur ist ein stabiler Zustand für die gegebenen Bedingungen (Messung bei 40 °C) erreicht. Für Messungen bei 60 °C und 75 °C (s. Abschnitt 6.2.3.2) ist der benötigte Zeitraum tendenziell kleiner, da die Proben bei diesen höheren Temperaturen (knapp < $T_{GÜ,E}$ bzw. > $T_{GÜ,E}$) u. U. maßgeblich während der Temperierphase rücktrocknen.

[232] Körapur wird also durch ein effektives, homogenes Medium ersetzt, welches sich makroskopisch gleich verhält. Real treten in Körapur z. B. voraussichtlich ausgeprägte Dehnungs- und Spannungsgradienten auf, da die Füllstoffpartikel aus Calcit viel steifer sind als die PU-Matrix (Nachweis der höheren Steifigkeit der Calcitpartikel s. nanomechanische Untersuchungen mittels PeakForce QNM in Kap. 6.2.4).

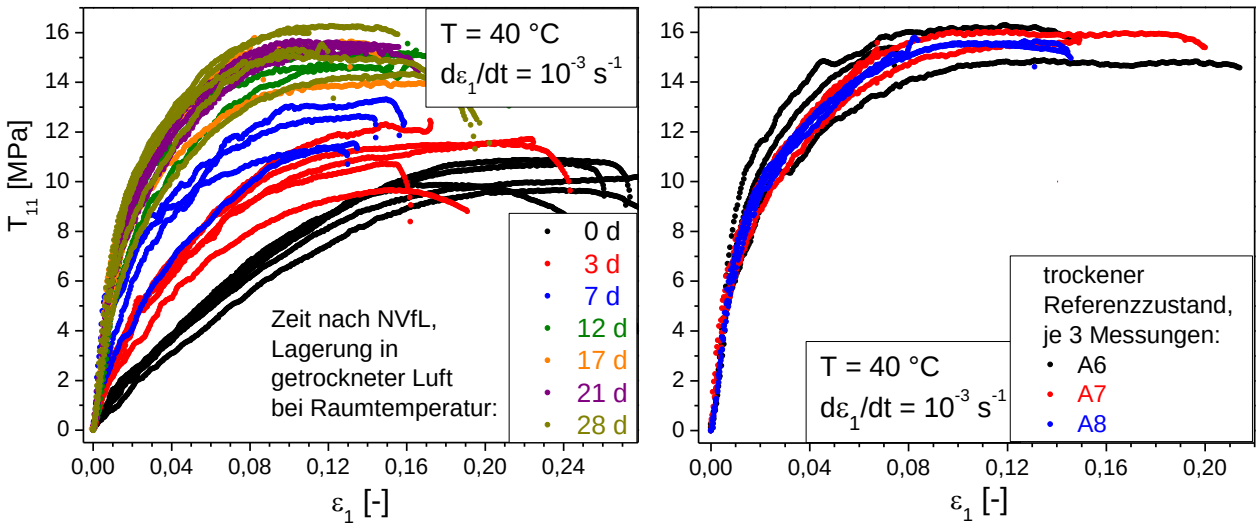


Abb. 6.39: Spannungs-Dehnungs-Kurven (Zug bei 40 °C bis Bruch) von Körapur für verschiedene Zeitpunkte nach der Nachvernetzung an feuchter Luft (Lagerung bei RT in getrockneter Luft, links) und für drei verschiedene Ansätze (mind. 17 d Lagerung bei RT in getrockneter Luft, rechts)

Der erreichte Endzustand kann hinsichtlich seiner *Reproduzierbarkeit* anhand von Zugversuchen mit obigen Messbedingungen (Messung bei 40 °C, Dehnrate 10^{-3} s^{-1}) beurteilt werden. Entsprechende Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abb. 6.39 rechts für drei Ansätze (mind. 17 d Rücktrocknung bei Raumtemperatur) gegeben. Zwischen den Kurven verschiedener Ansätze liegen nur geringe, unsystematische Unterschiede vor, d. h. der erreichte Endzustand ist sehr gut reproduzierbar und geeignet als trockene Referenz für die Alterungsuntersuchungen. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie und den DSC-Messungen. Für die mechanische Charakterisierung verschiedener Alterungszustände (und zwangsläufig von Proben verschiedener Ansätze) bestehen also beste Voraussetzungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit.

6.2.3.2 Deformationsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Dehnrate – Übersicht

Zur Einschätzung des Deformationsverhaltens im trockenen Referenzzustand sind in Abb. 6.40 Zugversuchskurven für die drei gewählten Messtemperaturen (40/60/75 °C) und zwei Dehnraten (10^{-3}/10^{-2} s^{-1}) gezeigt. Zusätzlich zur klassischen Spannungs-Dehnungs-Darstellung ist die Spannung gegen den Deformationsterm des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes (nähere Diskussion s. Abschnitt 6.2.3.5) aufgetragen. Die Kurvenformen sind qualitativ jeweils gleich. Im Einklang mit der Einschätzung der Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit gemäß dem kalorischen Glasübergang sinkt die Spannung deutlich, wenn die Messtemperatur von 40 °C (= T_g) auf 60 °C bzw. 75 °C (knapp unter- bzw. oberhalb $T_{GÜ,E}$) erhöht wird. Hinsichtlich der (Visko-)Elastizität liegt der Grund für den Spannungsabfall in der temperaturbedingten Erhöhung der molekularen Beweglichkeit und folglich in der Reduktion der viskoelastischen Nichtgleichgewichtsbeiträge. Analog hierzu nimmt die Dehnratenabhängigkeit mit steigender Temperatur ab. Bei 75 °C ist sie entgegen der Prognose auf Basis der Kalorik noch erfassbar, d. h. es liegt (noch) keine Entropieelastizität vor.

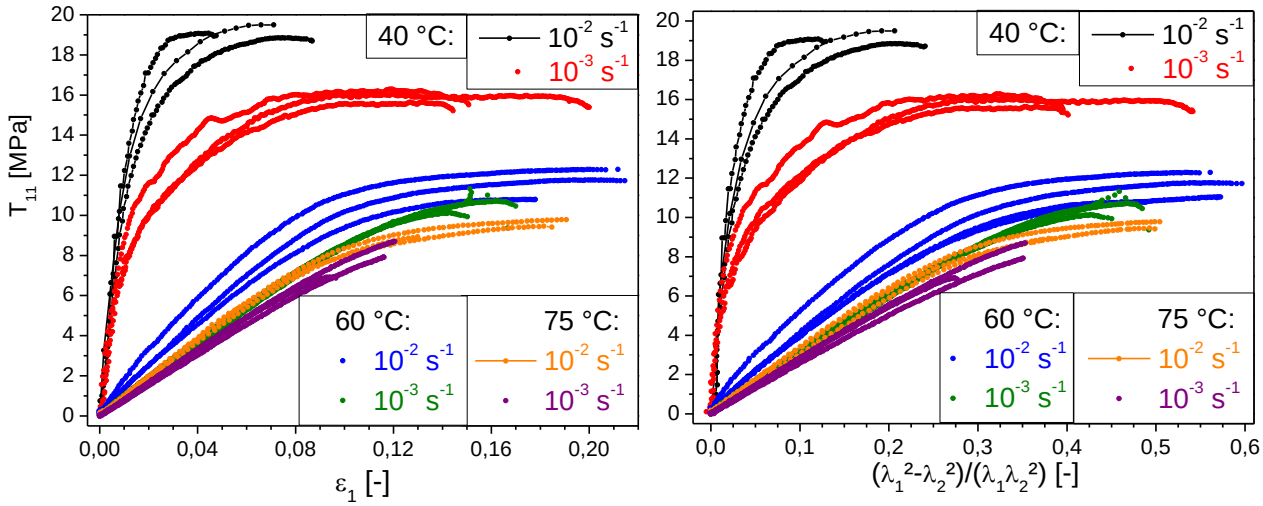


Abb. 6.40: Auftragung der wahren Spannung gegen die Längsdehnung (links) und gegen den Deformationsterm gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (rechts) für uniaxialen Zug an Körapur im trockenen Referenzzustand bei drei Messtemperaturen mit zwei Dehnraten (Messung bis Bruch)

Die für Entropieelastizität erforderlichen Temperaturen (> 75 °C) sind methodisch nicht umsetzbar, und die Charakterisierung bei 75 °C liefert gegenüber jener bei 60 °C hinsichtlich der Alterungsuntersuchungen keinen Mehrwert. Deswegen wurde bei den Alterungsmessungen auf die Messtemperatur von 75 °C verzichtet.

Neben der Viskoelastizität ist gemäß obiger Kurven auch das Bruchverhalten im Bereich des kalorischen Glasübergangs deutlich temperatur- und dehnratenabhängig. Genauer kann auf das Bruchverhalten mangels Kenntnis der zugrunde liegenden Mechanismen hier nicht eingegangen werden. Zum Deformationsverhalten bei 40 °C ist noch anzumerken, dass es keinen leicht identifizierbaren bzw. auswertbaren elastischen Kurvenbereich gibt: Sowohl in der Hookeschen als auch der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung existiert kein linearer Bereich, und bereits ab einer Längsdehnung von etwa 4 % (Dehnrate 10^{-3} s^{-1}) kommt es zu merklicher Plastizität (optisch sichtbarer Anriss gefolgt von einem ausgeprägten Spannungsplateau). Aus diesem Grund wird (nebst Zeitgründen) bei den Alterungsuntersuchungen von einer Charakterisierung bei 40 °C (wie auch bei 75 °C) abgesehen. Es bleiben die 60 °C, also die Alterungstemperatur, zur mechanischen Charakterisierung von Körapur. In diesem Fall ist die Ermittlung des (effektiven) Schermoduls gemäß dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz möglich (s. Abschnitt 6.2.3.5).

6.2.3.3 Ermittlung des schädigungsfreien Deformationsbereichs

Der schädigungsfreie Deformationsbereich wird analog zu PU9010 über Mehrfachzugversuche bis zu verschiedenen Maximaldehnungen ermittelt (s. Kap. 6.1.3.3). Die Zugversuche finden bei 60 °C (d. h. knapp unterhalb $T_{GÜ,E}$) mit der kleinsten gewählten Dehnrate von $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} statt, also möglichst nah an der Verformung im Gleichgewicht. Nach der jeweiligen erneuten Entlastung und dem nächsten Zugversuch wird stets 15 min gewartet, um die Nichtgleichgewichtsspannung relaxieren

zu lassen. Pro Maximaldehnung werden 5 Zug-Entlastungs-Zyklen durchgeführt. Nachfolgende Abbildung stellt die Kurven der Zugphase gemäß der Spannungs-Dehnungs-Auftragung und der Neo-Hookeschen Auftragung für die drei angefahrenen Dehnniveaus von $\varepsilon_{1,max}$ = 6/8/10 % dar.

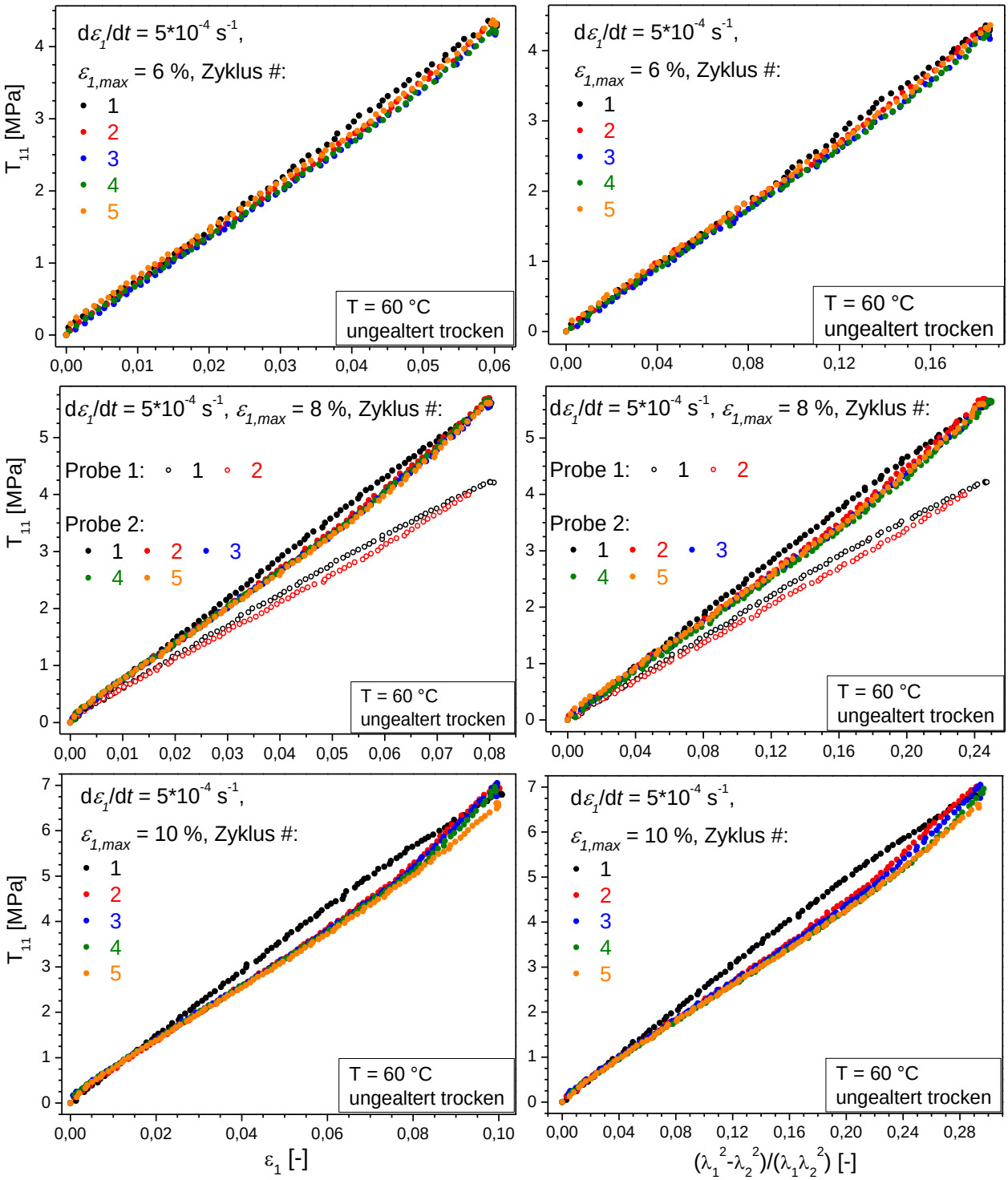


Abb. 6.41: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Körapur im trockenen Referenzzustand für Mehrfachzugversuche (5 Zyklen bei 60 °C, Dehnrate $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, Vorgehen s. Text) bis $\varepsilon_{1,max}$ = 6 % (oben), 8 % (Mitte) bzw. 10 % (links) sowie jeweils zugehörige Spannungsauftragung gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (rechts)

Für $\varepsilon_{1,max}$ = 6 % (zugehöriger Wert des Neo-Hookeschen Deformationsterms: 0,19) liegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kurven der aufeinanderfolgenden Zugversuche vor, d. h. die Deformation ist bis zu diesem Wert schädigungsfrei. Die grundsätzliche Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes bis ε_1 = 5 % (s. Abschnitt 6.2.3.5) ist also gegeben. Für $\varepsilon_{1,max}$ = 8 % und $\varepsilon_{1,max}$ = 10 % kommt es hingegen zu einer deutlichen Abweichung zwischen dem ersten Zugversuch und den darauffolgenden, wobei der Effekt beim höheren Dehnniveau von $\varepsilon_{1,max}$ = 10 % stärker ausgeprägt ist als beim niedrigeren von $\varepsilon_{1,max}$ = 8 %. Konkret ist eine (permanente) Abweichung von der Kurve des ersten Zugversuchs nach unten zu beobachten, welche ab $\varepsilon_1 \approx$ 2 % einsetzt. Kurz vor Erreichen der maximalen Dehnung nähert sich die Spannung der Folgeversuche wieder an den Verlauf im ersten Zugversuch an. Im Gegensatz zu den bei PU9010 beobachteten Veränderungen (s. Kap. 6.1.3.3) handelt es sich hierbei *nicht* um einen methodischen Effekt, welcher die videoextensometrische Dehnungserfassung betrifft. Dies ist durch die Auftragung des Neo-Hookeschen Deformationsterms gegen die Längsdehnung in Abb. 6.42 belegt: Die resultierenden Kurven sind für alle Zyklen konstant, d. h. es kommt nicht wie bei PU9010 zu einem veränderten Einbauzustand der Probe, welcher die gemessenen Dehnungen verändert (durch eine leicht veränderte Orientierung der Probe relativ zur Kamera der Videoextensometrie, s. Diskussion in Kap. 6.1.3.3).

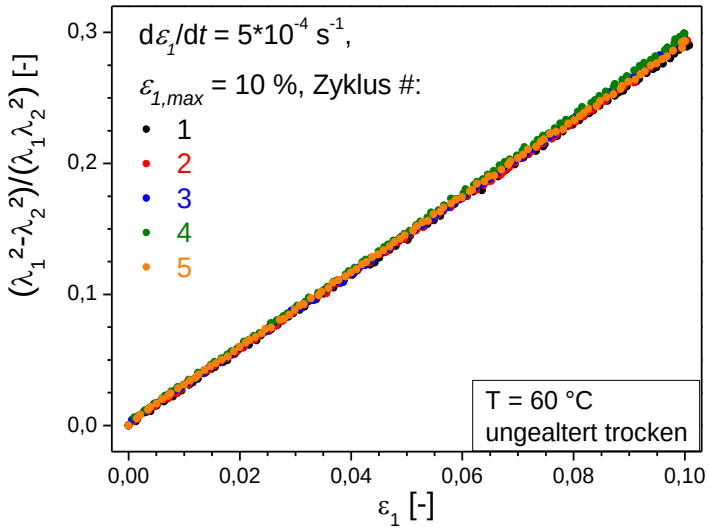


Abb. 6.42: Auftragung des Neo-Hookeschen Deformationsterms gegen die Längsdehnung für den Mehrfachzugversuch bis $\varepsilon_{1,max}$ = 10 %

Hinter der für $\varepsilon_{1,max}$ = 8 % bzw. 10 % gesehenen Diskrepanz zwischen dem ersten Zugversuch und den nachfolgenden steht also ein probenphysikalischer Effekt, nämlich eine Materialerweichung. Letztere persistiert (permanent geringere Spannung nach erstem Zugversuch), ist also irreversibel. Ein weiterer Effekt kann für $\varepsilon_{1,max}$ = 10 % beobachtet werden, nämlich eine graduelle, leichte Spannungsreduktion für ε_1 = 8 – 10 % mit zunehmender Zyklenzahl ab Zyklus 2. Angesichts des Fortschreitens ist diese Erweichung im Sinne einer Materialschädigung zu deuten. Über die zugrunde liegenden Mechanismen beider Effekte (deutliche Erweichung zwischen der ersten Belastung und

den Folgeversuchen für $\varepsilon_{1,max}$ = 8/10 %; geringfügige, fortschreitende Erweichung ab Belastungszyklus #2 für $\varepsilon_{1,max}$ = 10 %) kann nur spekuliert werden, allein schon wegen der komplexen und weitgehend unbekannten Struktur von Körapur. Da der schädigungsfreie Bereich von Körapur nur bis $\varepsilon_1 \approx 6$ % reicht und somit viel kleiner ist als jener des *ungefüllten* PU9010s (bis mind. ε_1 = 40 % für 40 °C, d. h. bei einer relativ zum kalorischen Glasübergang analogen Messtemperatur, s. Kap. 6.1.3.3 und 6.1.3.5), sind die in Körapur enthaltenen Füllstoffpartikel (Kreide/Calcit) sicher ein wesentlicher Einflussfaktor. So können in Körapur neben der PU-Matrix auch die Matrix-Füllstoff-Interphasen und die Füllstoffpartikel von Schädigung betroffen sein[233]. Konkret ist die Erweichung im Zuge der Erstbelastung möglicherweise mit Kettenbrüchen in der Interphase zwischen der Polymermatrix und den Füllstoffpartikeln assoziiert. Dass sie sich erst ab $\varepsilon_1 \approx 2$ % bemerkbar macht, kann dann durch eine unterschiedlich starke Ausprägung der Kettenbrüche bedingt sein: Kürzere Kettensegmente, welche die Steifigkeit bei kleinen Deformationen maßgeblich bestimmen, reißen im Gegensatz zu längeren Ketten womöglich vorerst (konkret: bis zu einer makroskopischen Längsdehnung von 8 %) nicht, wenn sie dank der Steifigkeit in ihrer Umgebung keine überkritischen Streckungen erfahren. Bei einer vorwiegenden Schädigung der längeren Kettensegmente tritt bei erneuter Belastung dann zunächst (bis zu einer makroskopischen Längsdehnung von 2 %) keine Steifigkeitsveränderung zutage, da die für die Spannungsantwort bei kleinen Deformationen maßgeblichen, kurzen Kettensegmente noch intakt sind. Erst danach, d. h. ab den Dehnungen, für welche die längeren Ketten maßgeblich zur Spannungsantwort beitragen, kommt es dann zu einer merklichen Spannungsreduktion. Der zusätzliche kontinuierliche Spannungsabfall für $\varepsilon_{1,max}$ = 10 % ist allg. damit zu erklären, dass ab dieser makroskopischen Dehnung verstärkt Schädigungsmechanismen auftreten, welche bei kleineren Dehnungen (hier: $\varepsilon_{1,max} \leq 8$ %) noch nicht virulent waren.

6.2.3.4 Kompressibilität, effektive Poisson-Zahl

Zur Einschätzung der Kompressibilität sind in Abb. 6.43 oben die negative Querdehnung und das relative Volumen (gemäß Jakobi-Determinante $\lambda_1\lambda_2^2$, s. Kap. 5.6.3) jeweils gegen die Längsdehnung aufgetragen. Beide Auftragungen zeigen, dass Körapur für alle Temperatur-Dehnrate-Kombinationen kompressibel reagiert. Bei ‚kleinen' Längsdehnungen < 8 % fällt die dadurch bedingte Volumenzunahme nur schwach aus (Verläufe der negativen Querdehnung tendenziell unterhalb jenem für inkompressibles Verhalten und $\lambda_1\lambda_2^2 \approx 1{,}00 – 1{,}01$, d. h. Volumenänderung um max. 1 %); bei größeren Längsdehnungen ab ~8 % wird sie deutlich stärker (steiler Anstieg von $\lambda_1\lambda_2^2$). Diese Verstärkung der Volumenausdehnung ist zumindest teilweise durch Materialschädigung bedingt, denn diese wird gerade dann virulent (s. Abschnitte 6.2.3.2 und 6.2.3.3).

[233] Die hier vorliegende Phänomenologie, also die Entfestigung im Zuge des *ersten* Belastungszyklus und deren verstärkte Ausprägung mit steigender Maximaldehnung (hier: für $\varepsilon_{1,max}$ = 10 % stärker als für 8 % und nicht signifikant für 6 %), fällt in die Kategorie des sog. Mullins-Effektes [267]. Dieser wird (u. a.) in diversen gefüllten Elastomeren beobachtet, wobei die molekularen Ursachen umstritten bleiben [268]. Die hier postulierte Rolle von Kettenbrüchen in der Matrix-Füllstoff-Interphase wird z. B. in [269, 270] (Arbeiten zu rußgefülltem Gummi) angeführt.

Die Verläufe in Abb. 6.43 oben geben kaum Hinweise auf eine Temperatur- oder Dehnratenabhängigkeit der Kompressibilität. Es scheint lediglich, dass die relative Volumenzunahme bei 40 °C (für eine gegebene Längsdehnung) tendenziell etwas stärker ausgeprägt ist als bei 60 °C und 75 °C. Zur besseren Beurteilung im Bereich kleiner Dehnungen wird die (wegen der Heterogenität von Körapur *effektive*) Poisson-Zahl herangezogen, welche wie für PU9010 über einen Parabelfit (s. Kap. 6.1.3.4) im schädigungsfreien Dehnungsbereich (ε_1 = 0 – 6 %) ausgewertet wurde und in Abb. 6.43 unten als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Im Rahmen der Streuung sind die Werte aller Temperatur-Dehnrate-Kombinationen gleich und somit sind keine temperatur- oder dehnratenbedingten Unterschiede auflösbar. Es wird aber bestätigt, dass unterhalb der Schädigungsgrenze (und somit im prinzipiellen Anwendbarkeitsbereich des Neo-Hookeschen Gesetzes) eine leichte Kompressibilität vorliegt, denn die Werte sind tendenziell kleiner als der zur Inkompressibilität gehörige Wert von 0,5. Für die Schermodulermittlung ist also die kompressible Version des Neo-Hookeschen Gesetzes gegenüber der inkompressiblen vorzuziehen.

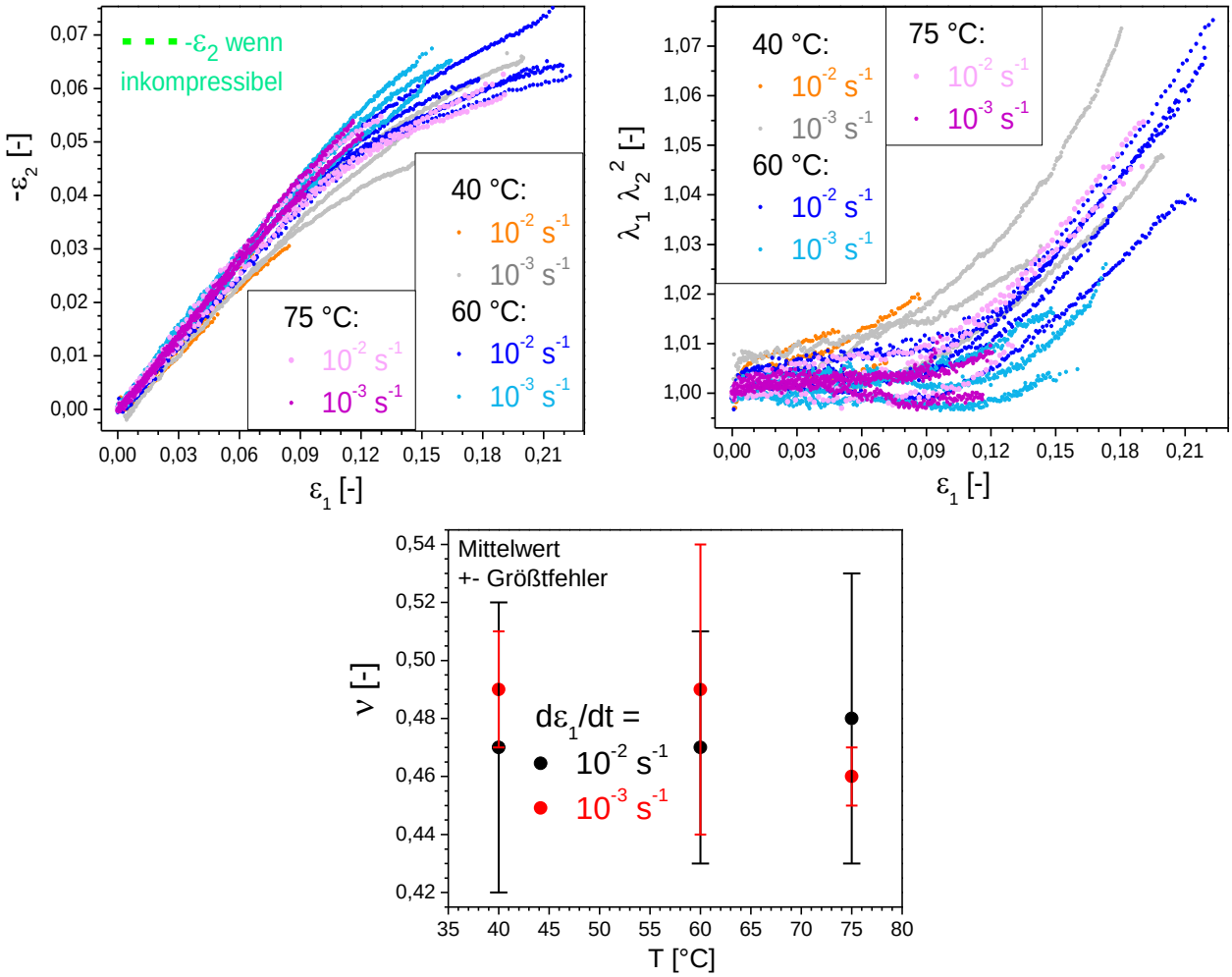


Abb. 6.43: Uniaxiale Zugversuche an Körapur im trockenen Referenzzustand: Auftragung der negativen Querdehnung gegen die Längsdehnung für (oben links) und daraus ermittelte Werte der (effektiven) Poisson-Zahl (unten) sowie relatives Volumen gemäß der Jakobi-Determinante $\lambda_1\lambda_2^2$ als Funktion der Längsdehnung (oben rechts)

6.2.3.5 Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes

Wie in der Einleitung zu Kap. 6.2.3 erläutert, ergibt die kontinuumsmechanische Behandlung von Körapur als heterogenes Material grundsätzlich nur *effektive* Materialkennwerte. Die Anwendung des Neo-Hookeschen Gesetzes (kompressible Version, zur Berücksichtigung der in Abschnitt 6.2.3.4 nachgewiesenen Kompressibilität) liefert somit grundsätzlich (d. h. auch bei Verformung im Gleichgewicht) *effektive* Schermoduli. Hinzu kommt, dass für alle drei realisierten Messtemperaturen (40/60/75 °C) eine Materialantwort im Nichtgleichgewicht vorliegt, d. h. auch aus diesem Grund handelt es sich um effektive Steifigkeiten. Dieser Kapitelabschnitt widmet sich der Schermodulermittlung auf Basis des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes für ungealtertes Körapur im Fall der Messungen bei 60 °C und 75 °C. Die Daten für 40 °C werden hier nicht betrachtet, da sie gemäß Abschnitt 6.2.3.2 keinen formalen Anwendbarkeitsbereich aufweisen (kein linearer Abschnitt im Verlauf der Spannung als Funktion des Neo-Hookeschen Deformationsterms).

Nachfolgende Abbildung (Abb. 6.44 oben) zeigt den Verlauf der wahren Spannung gemäß dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz im schädigungsfreien Deformationsbereich (bis Neo-Hookescher Deformationsterm von 0,18 $\triangleq \varepsilon_1 \approx 6$ %, s. Abschnitt 6.2.3.3) für die Zugversuche bei 60 °C und 75 °C mit den Dehnraten 10^{-3} s^{-1} und 10^{-2} s^{-1}. Für 60 °C, also die Messtemperatur der Alterungsuntersuchungen (s. Abschnitt 6.2.3.2), sind Daten von Zugversuchen mit einer noch kleineren ($5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) bzw. noch größeren Dehnrate ($5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}) hinzugefügt. Hintergrund ist zum einen, dass es sich bei den ‚neuen' Dehnraten um jene handelt, welche im Rahmen des Instationär-Projekts festgelegt wurden. Zum anderen wird anhand der gezeigten Spannungsverläufe sofort deutlich, dass die Ratenabhängigkeit mit den beiden ‚neuen' Dehnraten besser aufgelöst und somit die Viskoelastizität und der Einfluss der Weichmachung durch Wasser (s. Kap. 8.2.3) besser abgebildet werden kann. Für die Alterungsuntersuchungen ersetzen die ‚neuen' Dehnraten dementsprechend die ‚alten'.

Für Zug bei 75 °C mit $10^{-3}/10^{-2}$ s^{-1} sowie für Zug bei 60 °C mit $5 \cdot 10^{-4}/10^{-3}$ $s^{-1}/5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} sind die Kurven in guter Näherung bis zu einer Längsdehnung von ca. 5 % (Neo-Hookescher Deformationsterm ≈ 0,15) linear[234]. Für $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} ist eine leichte Anfangskrümmung vorhanden, sodass ein linearer Kurvenbereich erst ab $\varepsilon_1 \approx 1{,}5$ % (Deformationsterm ≈ 0,05) vorliegt (und ebenfalls bis $\varepsilon_1 \approx 5$ % reicht). In diesen Bereichen der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung kann der effektive Schermodul als Kurvensteigung über eine lineare Anpassung ermittelt werden (genaue Fitgrenzen s. Anhang, Kap. 13.8.1). Fitbeispiele (für Messungen bei 60 °C) sind in Abb. 6.44 unten links gegeben, und die für 60 °C und 75 °C resultierenden Werte[235] sind in Abb. 6.44 unten rechts als Funktion der

[234] Für Dehnungen > 5 % weichen die Kurven nach *unten* vom linearen Verlauf ab. Da gerade in diesem Dehnungsbereich die Materialschädigung einsetzt (ab $\varepsilon_1 \approx 6$ %), liegt der Grund für diese Abweichung primär im Einsetzen von Plastizität (und nicht, wie bei PU9010, in der Ausbildung von Anisotropie).

[235] Die bei Vernachlässigung der Kompressibilität erhaltenen Schermodulwerte (auf Basis des klassischen, inkompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes) fallen ähnlich groß aus. Ein Vergleich ist in Kap. 13.5 zu finden.

Temperatur dargestellt. Die Modulwerte spiegeln die bei beiden Temperaturen deutlich ausgeprägte viskoelastische Materialantwort wider (Zunahme der effektiven Steifigkeit mit steigender Dehnrate) und belegen, dass die Viskoelastizität bei 60 °C mit der ‚neuen' Dehnratenkombination ($5{\cdot}10^{-4}$ s^{-1} und $5{\cdot}10^{-2}$ s^{-1}) dank der dann abgedeckten *zwei* Dekaden besser auflösbar ist als mit der ‚alten' (10^{-2} s^{-1} und 10^{-3} s^{-1}). Konkret führt die Dehnratenerhöhung um zwei Dekaden zu einem Modulanstieg um ~15 MPa bzw. 60 % (von 26 ± 2 MPa auf 39 ± 2 MPa). An dieser Stelle kann noch ein Vergleich zu PU9010 angeführt werden: Nimmt man 15 MPa auch als Steifigkeitsunterschied zwischen der Gleichgewichtsverformung und jener mit $5{\cdot}10^{-4}$ s^{-1} an, so liegt der Gleichgewichtsmodul von Körapur bei ~10 MPa. Demnach ist Körapur viel steifer als PU9010 ($\mu_{equ} \approx 2$ MPa für 60 °C, s. Kap. 6.1.3.5). Dies ist v. a. auf eine versteifende Wirkung der Kreidepartikel zurückzuführen.

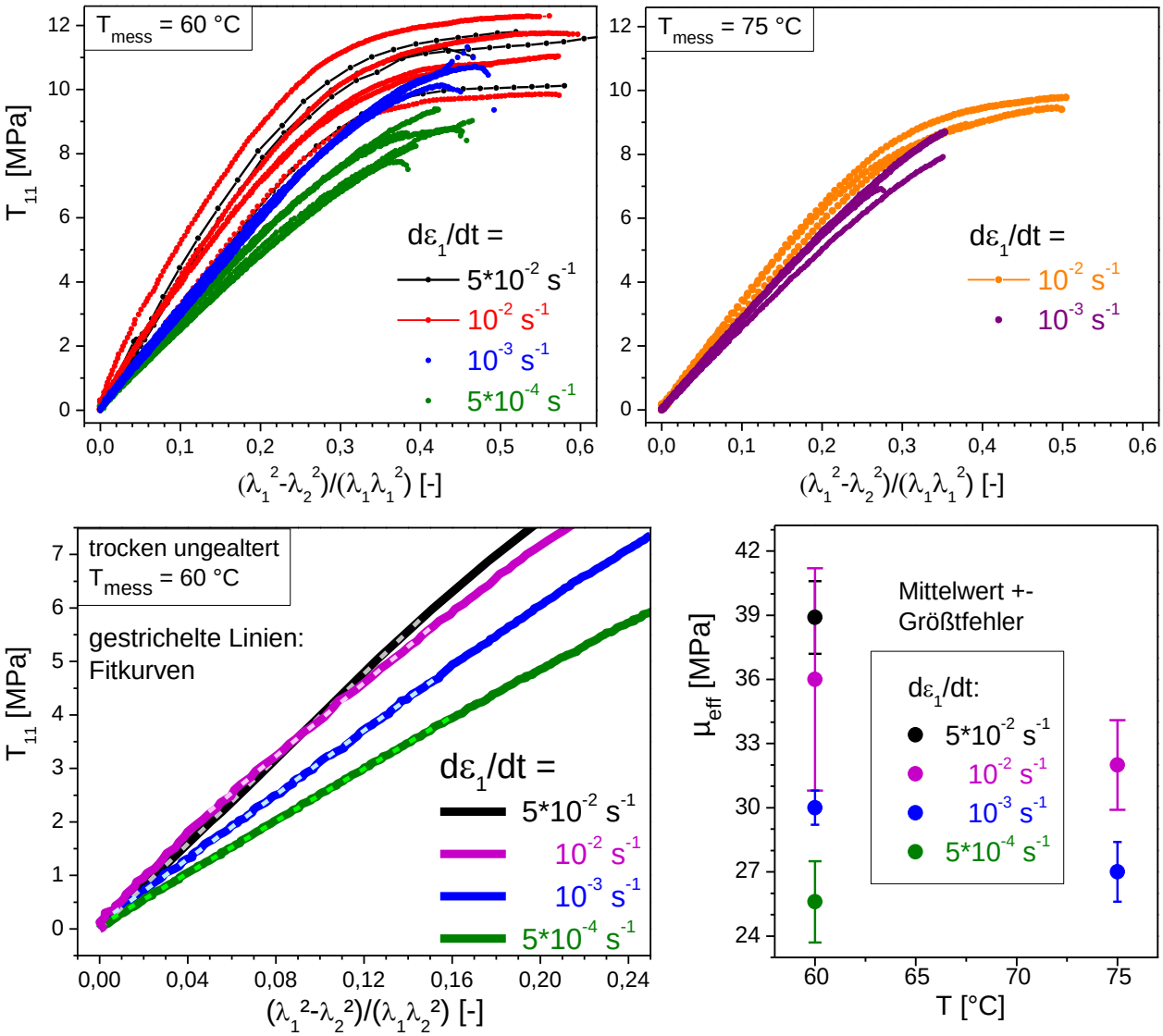


Abb. 6.44: Auftragung der wahren Spannung gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz für uniaxiale Zugversuche an ungealtertem Körapur bei 60 °C (oben links) und 75 °C (oben rechts) mit verschiedenen Dehnraten sowie ausgewählte Fitbeispiele zur Schermodulermittlung (unten links) und über die lineare Anpassung erhaltene effektive Schermoduli für 60 °C und 75 °C (unten)

6.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur)

Analog zur PeakForce QNM-Diskussion für PU9010 im ungealterten Referenzzustand widmet sich das vorliegende Kapitel für Körapur der Probentopographie hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Eignung zur nanomechanischen Charakterisierung sowie der qualitativen und quantitativen Diskussion der sonstigen Messsignale (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) und der Anwendbarkeit des für das Modulsignal implementierten DMT-Modells. Die vorgestellten Daten wurden, wie für PU9010, an Raumluft generiert (Angaben zu Temperatur und Luftfeuchte s. Abschnitt 6.2.4.3).

6.2.4.1 Topographie (Höhensignal)

Während bei PU9010 glatte Oberflächen sehr einfach (über Gießen des noch flüssigen Reaktionsansatzes) herstellbar sind, wird bei Körapur infolge der hohen Viskosität des Reaktionsansatzes ein Substrat zur Generierung glatter Oberflächen benötigt. Im Vorfeld wurden drei Substratmaterialien ausprobiert: Silizium-Wafer, Polypropylen und Polystyrol. In allen Fällen wurde der jeweilige Reaktivansatz auf eine Polystyrolplatte gestrichen und mit dem jeweiligen Substrat plattgedrückt. Das Ablösen erfolgte jeweils nach mind. 1 d RTV. Im Fall von Silizium wurde hierfür flüssiger Stickstoff verwendet (Absprengen der Proben bei Eintauchen), da manuelles Ablösen unmöglich ist; bei Polypropylen und Polystyrol hingegen kann Körapur problemlos manuell abgezogen werden.

Die Höhensignale der jeweils resultierenden Körapur-Oberflächen sind in Abb. 6.45 durch 3D-Darstellungen und Häufigkeitsdichten dargestellt. Gemäß den 3D-Karten weisen die auf Silizium generierten Oberflächen eine ‚Hügel-Tal'-Struktur mit einigen µm Strukturbreite auf, während die auf Polypropylen und Polystyrol erzeugten Oberflächen durch Streifen geprägt sind, deren Breite kleiner als 1 µm ist. Trotz dieser qualitativen topologischen Unterschiede sind die Häufigkeitsdichten des Höhensignals für alle drei Substratmaterialien ähnlich: Sie sind näherungsweise gaußsch und haben eine ähnliche *rms*-Rauigkeit (Standardabweichungen) von 3 – 4 nm (s. Abb. 6.45 unten). Gemäß diesem topographischen Parameter sind also alle drei Varianten gleich gut geeignet (d. h. möglichst glatt) für die PF-QNM. Entscheidender Aspekt bei der Auswahl des besten Substrats ist nun die oben bereits erwähnte Strukturbreite, da diese je nach Größe in Relation zum Krümmungsradius der Messspitze topographiebedingte Artefakte verursacht. Voruntersuchungen ergaben, dass die Topographie aller drei Varianten ähnlich stark in die anderen Messsignale überspricht und somit keines der drei Substratmaterialien den anderen deutlich überlegen ist. Im Fall von Polypropylen und Polystyrol verursachen primär die ‚Streifen' Artefakte (s. Abschnitt 6.2.4.2); im Fall von Silizium sind es die ‚Hügel' sowie (in den 3D-Karten schlecht sichtbare) Poren und Kratzer. Letztere stammen wahrscheinlich vom Absprengprozess im flüssigen Stickstoff: Die durch das Absprengen freigelegte Oberfläche ist teilweise mit kleinen, gerade noch visuell erkennbaren Siliziumstücken bedeckt, welche trotz vorsichtigem Entfernen mittels Druckluft offensichtlich Kratzer erzeugen.

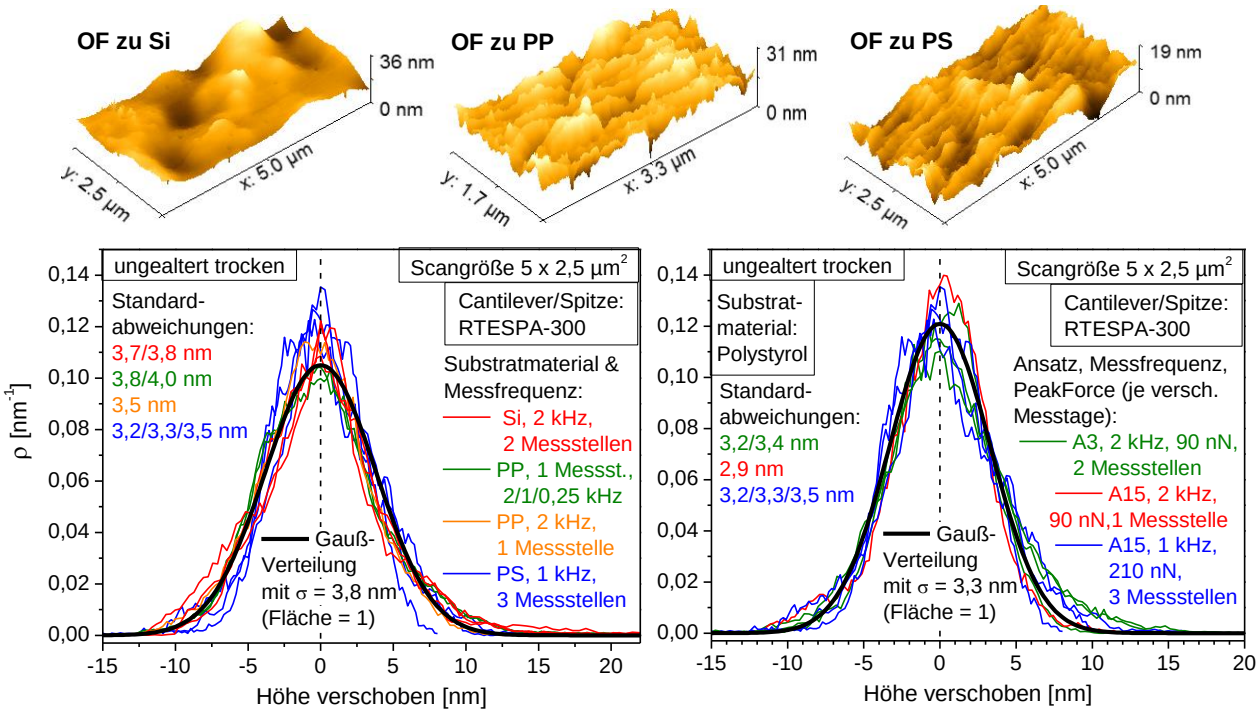


Abb. 6.45: Oben: 3D-Darstellung exemplarischer Höhensignale von Körapur-Proben im trockenen Referenzzustand, deren Oberflächen (‚OF') durch verschiedene Substratmaterialien (Silizium: ‚Si', Polypropylen: ‚PP', Polystyrol: ‚PS') generiert wurden
Unten: Häufigkeitsdichten des Höhensignals dieser verschiedenen Oberflächen im Vergleich (links) und von auf Polystyrol generierten Oberflächen (rechts) für verschiedene Messtage, -frequenzen und -stellen

Insgesamt fällt die Wahl auf Polystyrol als Substratmaterial. Im Vergleich zu Silizium hat dies praktikable Gründe: Bei Silizium wurde nur etwa die Hälfte der Körapur-Oberfläche durch das Absprengen freigelegt, d. h. es musste viel Probenmaterial verworfen werden; bei Polystyrol hingegen ist dank problemlosem manuellem Ablösen das gesamte hergestellte Probenmaterial verwendbar. Im Vergleich zu Polypropylen scheint Polystyrol leicht überlegen als Substratmaterial, da die Standardabweichung des Höhensignals von Polystyrol tendenziell kleiner ist (s. Abb. 6.45 unten links).

Die Topographie der mittels Polystyrol hergestellten Oberflächen ist gemäß den Häufigkeitsdichten in Abb. 6.45 (unten links) reproduzierbar und bietet somit bestmögliche Voraussetzungen für die Reproduzierbarkeit der anderen Messsignale. Ferner hängt das Höhensignal wie erwartet (wie bei PU9010) nicht von der PeakForce und der Messfrequenz ab. Letzter Punkt der Topographiediskussion ist der Vergleich der mit Polystyrol generierten Oberflächen mit jener von Polystyrol selbst. Die entsprechende Gegenüberstellung der Häufigkeitsdichten und der 3D-Karten ist in Abb. 6.46 zu finden. Beide Darstellungsvarianten zeigen die hohe topologische Ähnlichkeit von Körapur und Polystyrolsubstrat. Neben der guten Reproduzierbarkeit der Topographie von Körapur (und der Abwesenheit visuell erkennbarer Polystyrolreste auf den Körapuroberflächen) weist dies darauf hin, dass das manuelle Ablösen der Körapurproben vom Polystyrolsubstrat rückstands- und schädigungsfrei erfolgt.

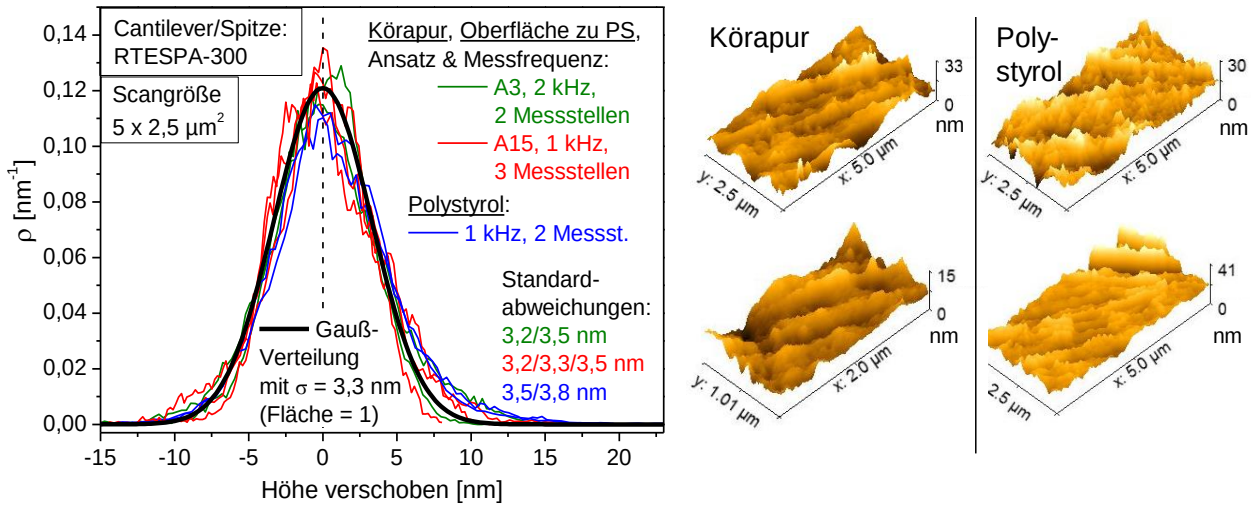


Abb. 6.46: Häufigkeitsdichte des Höhensignals von Körapur im trockenen Referenzzustand im Vergleich zu jenem Polystyrol, welche als Substratmaterial zur Erzeugung der Oberfläche von Körapur verwendet wurde (links) und beispielhafte 3D-Darstellungen des Höhensignals

6.2.4.2 Andere Messsignale: qualitative Betrachtung

Zur Vorabeinschätzung der Verlässlichkeit der PeakForce QNM-Signale ist in Abb. 6.47 ein Beispiel für eine Kraft-Zeit- bzw. Kraft-*z*-Kurve der Echtzeitansicht während der Messung gegeben. Wie bei PU9010 sind diese Kurven sauber (Basislinie horizontal beim Wert 0, Be- und Entlastungspfad korrekt bei der PeakForce getrennt), d. h. die Kalibration war erfolgreich und die gewählten Messparameter sind zielführend.

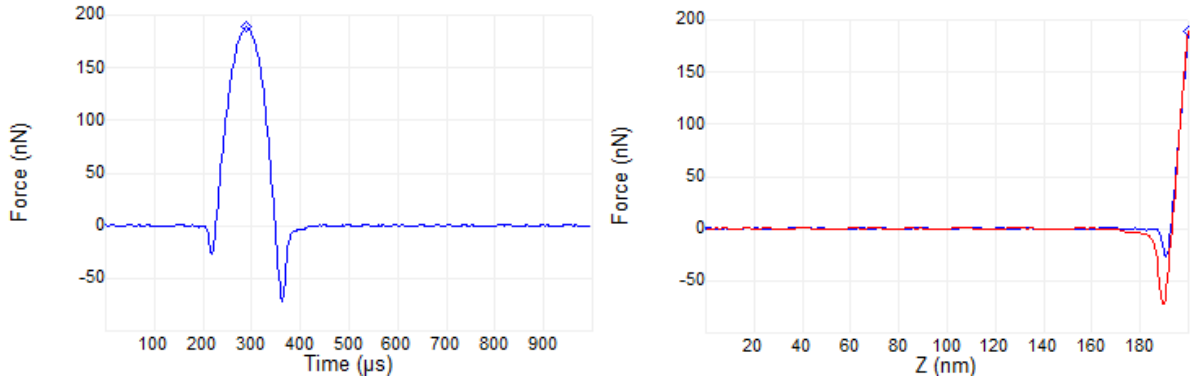


Abb. 6.47: Exemplarische Kraft-Zeit- und Kraft-*z*-Kurven (blau: Belastung, rot: Entlastung) der PeakForce QNM-Messungen auf ungealtertem Körapur (Momentaufnahme der Ansicht im Messprogramm)

Die für ungealtertes Körapur erhaltenen PeakForce QNM-Signale werden durch die in Abb. 6.48 visualisierten Karten eines Scanbereichs der Größe 5 x 2,5 µm² repräsentiert (Karten weiterer Scans/Messstellen s. Anhang, Kap. 13.10.2). Der Vergleich mit dem Höhensignal zeigt, dass die Streifenstruktur der Topographie in die anderen Signale überspricht. Das Abreißkraftsignal scheint besonders betroffen zu sein, während die Streifen im Dissipationssignal kaum erkennbar sind. Trotz dieser topographiebedingten Artefakte sind klare *Material*kontraste erkennbar: Deformations- und

Modulsignal zeigen ‚Punkte' von ca. 200 nm Durchmesser, welche gegenüber dem restlichen Scanbereich eine geringere Deformierbarkeit (für die gegebene PeakForce, s. Deformationssignal) und eine etwa *doppelte so hohe* Steifigkeit (s. Modulsignal) aufweisen. Angesichts der versteifenden Wirkung der in Körapur enthaltenen Calcitpartikel ist naheliegend, dass es sich bei den ‚Punkten' um Bereiche mit erhöhter Calcitpartikelkonzentration (Füllstoffagglomerate) handelt. Tatsächlich kommt die einzig andere Option, nämlich Heterogenitäten der *PU-Matrix*, nicht infrage, denn diese müssten ebenfalls Kontraste in der Abreißkraft und im Dissipationssignal[236] hervorrufen. Letzteres ist hingegen – im Einklang mit dem Fehlen von Kontrasten bei der Abreißkraft und dem Dissipationssignal – bei Calcitagglomeraten nicht der Fall, denn diese sind thermodynamisch bzw. herstellungsbedingt stets mit der PU-Matrix (hier: mit einem dünnen Klebstofffilm) bedeckt (Abreißkraft weiterhin bestimmt durch die adhäsiven Wechselwirkungen mit der PU-Matrix).

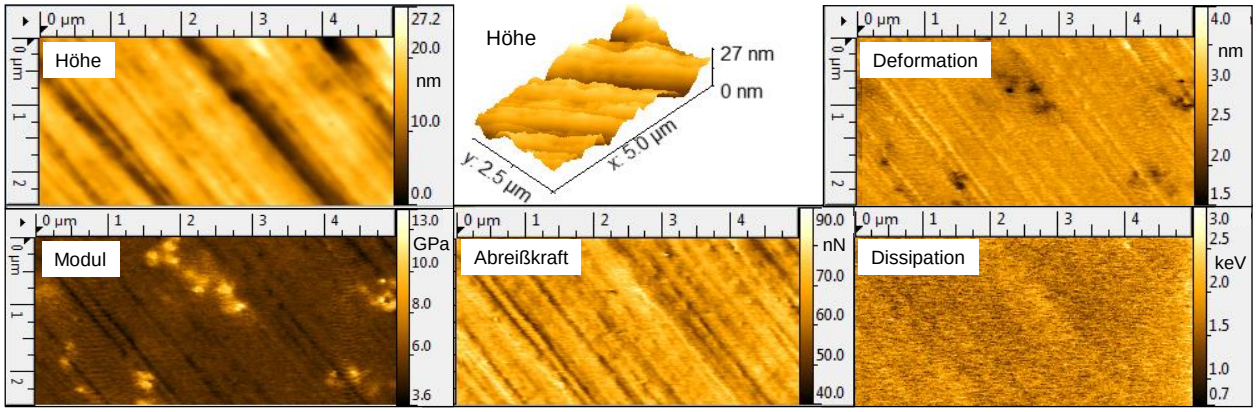


Abb. 6.48: Signalkarten der PF-QNM einer qualitativ repräsentativen Messstelle (Größe 5 x 2,5 µm^2) von Körapur im trockenen Referenzzustand (Karten weiterer Messstellen s. Anhang, Kap. 13.10.2)

Bis auf die ‚steifen Punkte' sind in den Signalkarten keine Materialkontraste zu sehen, d. h. die Eigenschaften der sonstigen ‚weichen' Bereiche sind lediglich durch statistische Fluktuationen geprägt. Dies wird durch die Häufigkeitsdichten oben gezeigter Messsignale bestätigt: Wie anhand Abb. 6.49 zu sehen, sind die Werte in guter (Deformation, Modul, Abreißkraft) bis sehr guter (Dissipation) Näherung gaußsch (d. h. statistisch) verteilt. Die Abweichung zwischen Daten und Gauß-Fit im Fall der Hochmodul- und der Niedrigdeformationsflanke rührt von den Bereichen erhöhter Steifigkeit (wahrscheinlich Füllstoffanhäufungen, s. o.) her. Das ‚Ignorieren' dieser Flanken durch die Gauß-Fits ist dabei kein Nachteil, sondern vorteilhaft, da die sich die Untersuchungen auf die Eigenschaften der *PU-Matrix* bzw. deren alterungsbedingte Veränderungen konzentrieren und nicht auf Füllstoffagglomerate. Die quantitative Betrachtung kann also, wie bei PU9010, anhand Mittelwert und Standardabweichung aus den Gauß-Fits der Häufigkeitsdichten erfolgen (s. nächster Kapitelabschnitt).

[236] Das Dissipationssignal ist durch den Abreißvorgang bestimmt; die Energiedissipation im repulsiven Bereich ist hingegen – für die ‚weichen' sowie die ‚steifen' Bereiche – vernachlässigbar klein (s. Kap. 6.2.4.3).

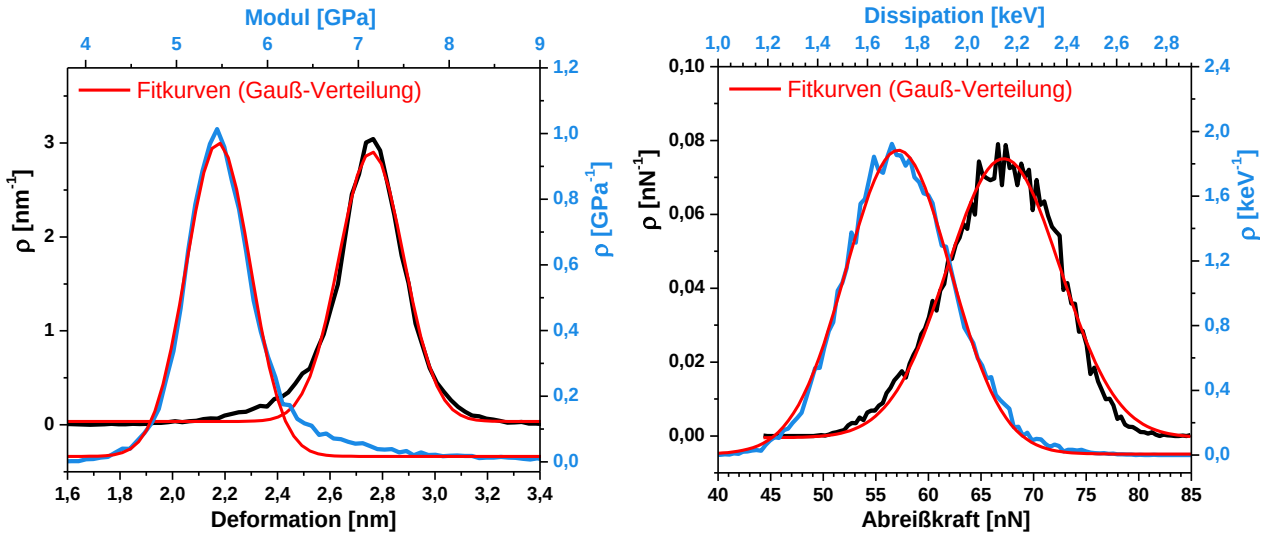


Abb. 6.49: Häufigkeitsdichten der in Abb. 6.48 gezeigten Signale samt Fitkurven gemäß Gauß-Verteilung

Zum Abschluss der qualitativen Betrachtung der PF-QNM an ungealtertem Körapur soll eine Konsequenz für die Kontinuumsmechanik abgeleitet werden. Die PeakForce QNM-Ergebnisse zeigen explizit, dass Körapur eine Heterogenität auf der Nanoskala aufweist und somit nicht, im Gegensatz zu PU9010, als homogenes Medium zu betrachten ist. Die Kontinuumsmechanik ergibt dementsprechend lediglich Kennwerte für ein *effektives* Medium, deren Interpretier- bzw. Übertragbarkeit grundsätzlich fraglich sind. Dies muss bei der Diskussion der Zug- und Druckscherversuche stets berücksichtigt werden.

6.2.4.3 Andere Messsignale: quantitative Betrachtung

Manuelle Analyse von Kraft-Separations-Kurven für 1 Hz und 1 kHz

Zur quantitativen Betrachtung der PeakForce QNM-Signale werden zunächst, wie bei PU9010, die *Frequenzabhängigkeit des Materialverhaltens* und die *Anwendbarkeit des DMT-Modells* anhand exportierter Kraft-Separations-Kurven der PF-QNM mit 1 kHz und der Rampen mit 1 Hz beurteilt. In Abb. 6.50 finden sich entsprechende Kurven, wobei neben Kurven der ‚weichen' Bereiche auch stichprobenartig Kurven der ‚steifen' Bereiche exportiert wurden. Der Kurvenvergleich für Rampen mit 1 Hz auf den ‚weichen' Bereichen zweier Messstellen desselben Messtags (Abb. 6.50 oben links) zeigt, dass grundsätzlich eine sehr gute Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen vorliegt. Zudem ist es möglich, die anhand der 2D-Karten (Modul und Deformation) identifizierten Steifigkeitsunterschiede zwischen ‚weichen' und ‚steifen' Bereichen aufzulösen (s. Abschnitt 6.2.4.2): Die Entlastungskurven der ‚steifen' Bereiche haben eine größere Steigung als jene der ‚weichen' Bereiche und weisen für eine gegebene Kraft im Belastungsast größere Separationswerte auf (Abb. 6.50 unten rechts). Die exportierten Kurven bestätigen also die in den Signalkarten gesehenen Materialkontraste und somit die (mindestens) qualitative Verlässlichkeit der Echtzeitsignale.

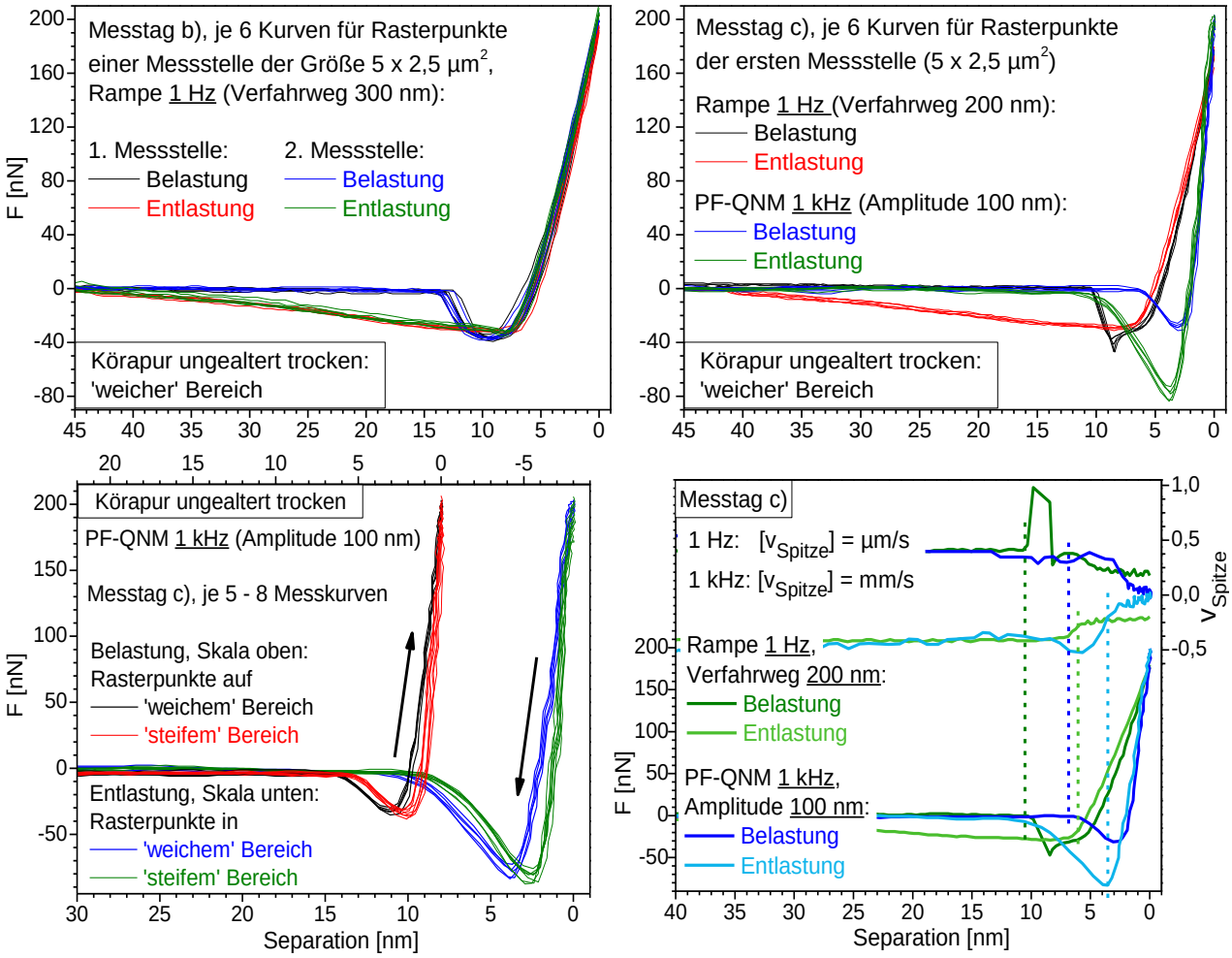


Abb. 6.50: Kraft-Separations-Kurven zufällig ausgewählter Rasterpunkten auf Körapur (trockener Referenzzustand) auf Messstellen à 5 x 2,5 µm²: Rampen mit 1 Hz im je ‚weichen' Bereich zweier Messstellen desselben Messtags (oben links), Rampen mit 1 Hz sowie der PF-QNM mit 1 kHz im ‚weichen' Bereich derselben Messstelle (oben rechts) samt dazu gehörender, exemplarischer Verläufe der Messspitzengeschwindigkeit (unten rechts) sowie Rampen mit 1 Hz bzw. der PF-QNM mit 1 kHz je im ‚weichen' vs. ‚steifen' Bereich einer Messstelle (unten links)

Bezüglich der Frequenzabhängigkeit fällt auf, dass sich die 1 Hz-Kurven deutlich von den 1 kHz-Kurven in ihrer Steigung und der Abreißkraft (beide je größer bei 1 kHz, s. Abb. 6.50 oben rechts) sowie in der Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen bei Entlastung unterscheiden. Wie bei PU9010 findet auch bei Körapur die Probendeformation fernab vom Gleichgewicht statt und das DMT-Modell ist bestenfalls phänomenologisch anwendbar. Wie erwartet reagiert Körapur bei 1 kHz, infolge seiner Viskoelastizität, steifer als bei 1 Hz. Für *beide* Raten liegt dabei keine nennenswerte Hysterese im repulsiven Bereich vor, d. h. die Materialantwort ist dissipationsarm[237]. Auch der Abreißvorgang ist, angesichts der viel größeren Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen bei 1 Hz gegenüber 1 kHz, stark ratenabhängig. Die *quantitative* Diskussion der Ratenabhängigkeit von

[237] Bei den in Abb. 6.50 unten rechts gezeigten Kurvenpaaren (Be- und Entlastung) ist eine schmale *negative* Hysterese sichtbar, welche im Fall der Rampe wahrscheinlich durch eine Hysterese des Piezomotors für die Rampen (dann Versatz der Cantileverposition *z*) und im Fall der PF-QNM mit 1 kHz durch die leicht fehlerhafte Sync Distance (s. Diskussion zu Polystyrol in Kap. 6.1.4.3) bedingt sind.

Modul, Abreißkraft und dissipierter Energie erfolgt weiter unten. Zuvor sei auf einen weiteren *qualitativen* Unterschied zwischen 1 Hz und 1 kHz verwiesen, welcher die Form der Belastungskurven im attraktiven Bereich betrifft: Für 1 Hz weist die Belastungskurve, im Gegensatz zu 1 kHz, einen scharfen Knick auf. Diese kann mit einem ausgeprägten Snap-In korreliert werden, denn gemäß der in Abb. 6.50 unten rechts gezeigten Geschwindigkeit der Messspitze wird letztere zunächst stark zur Probe hin beschleunigt (abrupter Anstieg der Geschwindigkeit, s. dunkelgrüne Vertikale) und kurz darauf (noch im attraktiven Bereich) stark abgebremst (abrupte Abnahme der Geschwindigkeit). Für 1 kHz ist zwar auch ein Snap-In vorhanden (s. dunkelblaue Vertikale); dieser ist aber hinsichtlich der relativen Geschwindigkeitszunahme deutlich schwächer ausgeprägt. Bei Entlastung zeichnet sich der umgekehrte Effekt ab, d. h. eine relativ gesehen stärkere Beschleunigung der Messspitze beim Abreißen für 1 kHz im Vergleich zu 1 Hz (s. hellblaue und hellgrüne Vertikalen). Die zugrunde liegenden Effekte sind unbekannt; die genannten qualitativen Unterschiede unterstreichen aber die Wichtigkeit der Betrachtung der Kraft-Abstands-Kurven ergänzend zu den Echtzeitsignalen, da letztere keine Auskunft über qualitative Unterschiede geben.

Die phänomenologische Anwendbarkeit des DMT-Modells wird anhand der in Abb. 6.51 links gezeigten Entlastungskurven ‚weicher' Probenbereiche für 1 Hz und 1 kHz von Messtag c) beurteilt. Hierfür dienen, analog zur Analyse für PU9010, Fits gemäß Gl. 5.66 im je größtmöglichen Bereich mit maximalem Korrelationsquadrat (orangene Kurven) sowie im Bereich, der den relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % entspricht (grüne Kurven). Der je gewählte Referenzpunkt ist durch ‚$F_{pull\text{-}off}$' und δ (nominelle Eindringtiefe, s. Fußnote 215 in Kap. 6.1.4.3) gekennzeichnet. Im Fall der Rampen und der PF-QNM bis *200 nN* (Abb. 6.51 oben) zeigen die jeweils gute Übereinstimmung von Fit- und Messkurven, die um null streuenden Fitresiduen und die hohen Werte des Korrelationsquadrats (Tab. 6.3), dass das DMT-Modell phänomenologisch geeignet ist. Dass das DMT-Modell, im Gegensatz zu PU9010, auch für die 1 Hz-Kurven verwendbar ist, liegt an der bei Körapur bereits für 1 Hz sehr kleinen Dissipation im repulsiven Bereich. Die ermittelten Modulwerte spiegeln klar die bereits qualitativ festgestellte Frequenzabhängigkeit infolge der Viskoelastizität wider: Der Hochfrequenzmodul für 1 kHz ist mit ~6,6 GPa etwa viermal so hoch wie jener für 1 Hz (~1,6 GPa)[238]. Gemäß den Fits erstreckt sich der Anwendbarkeitsbereich des DMT-Modells bei *1 Hz* bis $\delta \approx 4{,}9$ nm, denn bis dann streut das Fitresiduum um null, während es für größere δ nach unten abknickt (Abb. 6.51 rechts). Dieser Wert passt gut zur Grenze, welche sich aus dem zulässigen Kontaktradius für das DMT-Modell ergibt (~5 nm für $R = 30$ nm und $a < 0{,}4\,R$, s. Kap. 5.7.3.3). Für *1 kHz* kann bei einer PeakForce von 200 nN bis mind. $\delta \approx 3{,}0$ nm gefittet werden (s. Tab. 6.3, Zeile 3 und zugehöriges Fitresiduum in orange in Abb. 6.51 oben rechts). Dementsprechend ergibt der Fit im Bereich

[238] Analog zur geringeren Ratenabhängigkeit von Polystyrol gegenüber PU9010 (s. Fußnote 218 in Kap. 6.1.4.3) zeichnet sich hier bei Dissipation und Modul der Einfluss der Lage des kalorischen Glasübergangs ab: Der Glasübergang von Körapur liegt 10 – 15 K höher als jener von PU9010 (s. Kap. 6.2.2), d. h. Körapur ist bei Raumtemperatur stärker verglast und reagiert bei der PF-QNM folglich weniger ratenabhängig als PU9010 (Faktor 4 zwischen dem 1 kHz- und dem 1 Hz-Modul vs. Faktor 10) sowie mit einer deutlich geringeren Energiedissipation im repulsiven Bereich für 1 Hz.

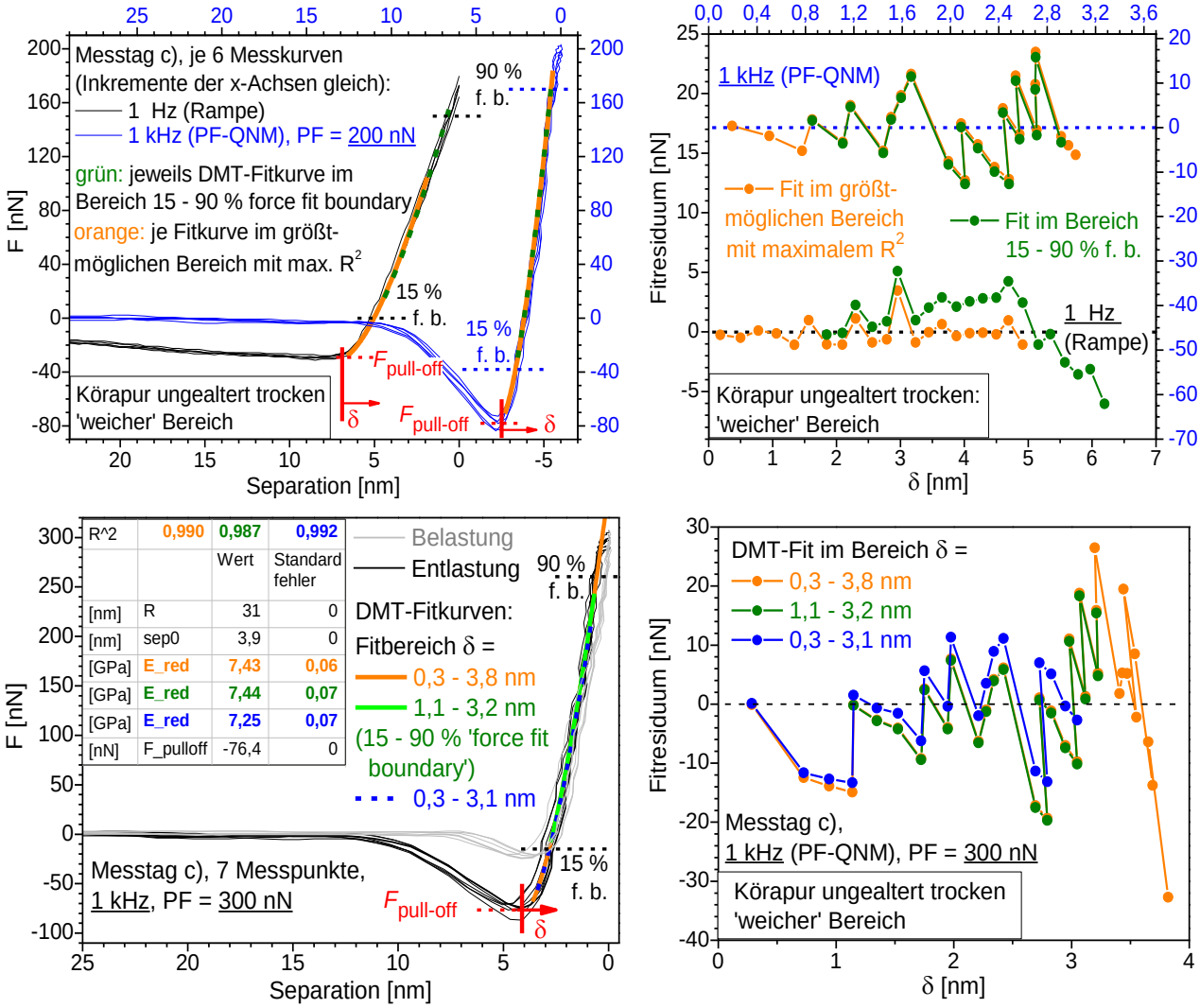


Abb. 6.51: Entlastungskurven von je 6 – 7 zufällig ausgewählten Rasterpunkten auf ‚weichen' Stellen von ungealtertem Körapur von Messtag c) für Rampen mit 1 Hz (bis 170 nN, oben) und die PF-QNM mit 1 kHz bis 200 nN (oben) bzw. 300 nN (unten, Belastungskurven ebenfalls eingeblendet) samt Fitkurven gemäß DMT-Modell (Gl. 5.66, reduzierter Modul) sowie zugehörige Fitresiduen als Funktion der nominellen Eindringtiefe δ (unten rechts)

Tab. 6.3: Fit gemäß DMT-Modell (Gl. 5.66): Fitwert ± Standardfehler und Korrelationsquadrat für die in Abb. 6.51 oben gezeigten Fitkurven

Zeile	Rampe / PF-QNM	Fitbereich: δ / ‚force fit boundary'	Sep_0 [nm] (fest)	$F_{pull\text{-}off}$ [nN] (fest)	DMT-Modul [GPa] (Fitwert & -fehler)	Korrelations-quadrat R^2
1	Rampe 1 Hz (bis 170 nN)	0,2 – 4,9 nm / 0 – 67 %	6,8	28,7	1,647 ± 0,005	0,999
2	Rampe 1 Hz (bis 170 nN)	1,8 – 6,2 nm / 15 – 90 %			1,603 ± 0,009	0,996
3	PF-QNM 1 kHz (PF = 200 nN)	0,2 – 3,0 nm / 3 – 92 %	3,5	75	6,59 ± 0,06	0,991
4	PF-QNM 1 kHz (PF = 200 nN)	0,9 – 2,9 nm / 15 – 90 %			6,62 ± 0,07	0,984

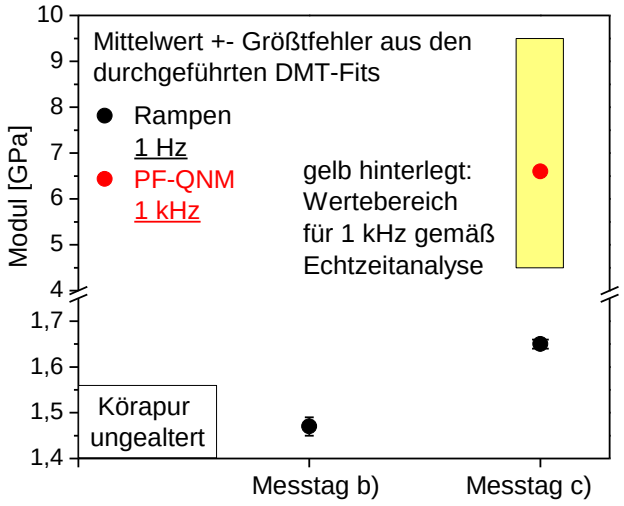
der bei der Echtzeitanalyse verwendeten Kraftfitgrenzen (15 – 90 %) den gleichen Modulwert (Zeilen 3 und 4 in Tab. 6.3). Demnach ist, wie bei PU9010, der über die Echtzeitanalyse ermittelte Modul verlässlich. Die bislang für 1 kHz konstatierte Fitobergrenze von $\delta \approx 3{,}0$ nm ist womöglich kleiner ist als die maximal mögliche Anwendbarkeitsgrenze des DMT-Modells (Obergrenze gemäß zulässigem Kontaktradius: $\delta \approx 5$ nm, s. o.). Deswegen sollen auch Fits für an 1 kHz-Kurven bis *300 nN*, also für eine etwas größere maximale Eindringtiefe, betrachtet werden (Abb. 6.51 unten). Für den Fit bis $\delta = 3{,}1$ nm streut das Residuum um null; für den Fit der relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % (grüne Kurve) und jenen im gesamten Deformationsbereich (bis $\delta = 3{,}8$ nm, orangene Kurve) weicht es ab $\delta \approx 3{,}0$ nm (zunächst) nach oben ab. Die zugehörigen Modulwerte unterscheiden sich allerdings nicht wesentlich von jenem des Fits bis 3,1 nm (7,4 ± 0,1 GPa vs. 7,3 ± 0,1 GPa, s. Tabelle in Abb. 6.51 links). Die Fitobergrenze von $\delta = 3{,}1$ nm ist also als konservativer Wert zu verstehen, und die für die Echtzeitanalyse gewählten Kraftfitgrenzen (15 – 90 %) ergeben für die hier vorliegende maximale Eindringtiefe ($\delta = 3{,}8$ nm) einen guten Fit. Hieraus folgt als Kriterium für die bei Körapur vorzugebende PeakForce (s. Überlegungen im Konntext der Diskussion von PU9010, Kap. 6.1.4.3), dass bei den hier gewählten relativen Kraftfitgrenzen (15 % bis 90 %) das Deformationssignal nicht größer sein darf als für die hier betrachtete Messstelle mit einer PeakForce von 300 nN. Konkret sind dies 2,7 ± 0,1 nm (s. Abb. 6.54, Tag c), erste Messstelle). Für die Alterungsuntersuchungen (Kap. 8.2.4 und 9.2.4) wurde dementsprechend eine PeakForce gewählt, für die das Deformationssignal für alle Probenzustände etwa 2,7 nm beträgt.

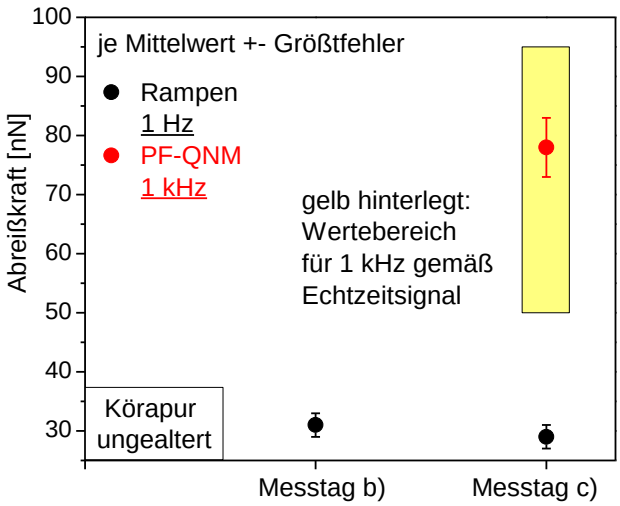
Ergänzend zu den bereits diskutierten Modulwerten für 1 Hz und 1 kHz sind in Abb. 6.52 auch die aus den exportierten Kurven ermittelten Werte für die Abreißkraft und die Dissipation[239] dargestellt[240]. Die Werte für *1 kHz* liegen stets im Wertebereich der zugehörigen Echtzeitsignale und bestätigen neben den Messungen an Polystyrol und PU9010 auch für Körapur die Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse. Gemäß den Werten für *1 Hz* fallen keine (Abreißkraft, Dissipation) bzw. keine großen (Modul, bei Tag c) ca. 12 % größer als bei Tag b)) Unterschiede zwischen den beiden Messtagen auf; weitere quantitative Betrachtungen zu Unterschieden zwischen verschiedenen Messtagen folgen im nächsten Abschnitt. Die Abreißkraft- und Dissipationswerte bilden, wie auch der Modul, die deutliche Ratenabhängigkeit von Körapur bei Raumtemperatur ab: Für 1 kHz ist die Abreißkraft etwa 1,5-mal höher als für 1 Hz, während die Dissipation nur etwa halb so groß ist wie für 1 Hz. Dieser Befund verdeutlicht einmal mehr die Wichtigkeit der Inspektion von Kraft-Abstands-Kurven, denn angesichts der für 1 kHz höheren Abreißkraft könnte man auch bei der Dissipation höhere

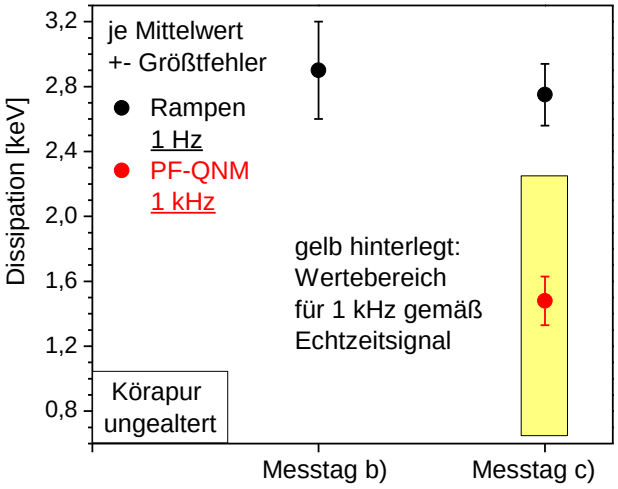
[239] Die Dissipation wurde über manuelle Integration in einem Separationsbereich von 0 nm bis 45 nm (1 Hz-Rampen von Tag b), 42 nm (1 Hz-Rampen von Tag c)) bzw. 20 nm (1 kHz-Kurven von Tag c)) ermittelt.

[240] Die Werte für die ‚Deformation' (Separationswert bei 15 % der PeakForce im Belastungsast) sind hier ausgelassen, da die Maximalkraft bei den Rampen mit 190 nN bzw. 170 nN kleiner ist als die PeakForce (200 nN) und die Vergleichbarkeit der Werte somit suboptimal ist. Für 1 Hz liegen sie mit etwa 4,8 nm bzw. 3,7 nm trotz kleinerer Maximalkraft noch deutlich oberhalb jener für 1 kHz (1,4 – 1,6 nm) und bilden somit (wie der Hochfrequenzmodul) die bei 1 Hz geringere effektive Steifigkeit ab. Zu den für 1 kHz ermittelten Werten sei angemerkt, dass sie im Wertebereich des Deformationssignals aus der Echtzeitanalyse liegen (1,1 – 2,8 nm) und folglich die Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse bestätigen.

Werte für 1 kHz erwarten (Dissipation im repulsiven Bereich jeweils vernachlässigbar, s. o.). Offenbar sind die Dissipationsmechanismen für 1 Hz und 1 kHz grundverschieden, was auch durch die unterschiedliche Reichweite der attraktiven Kräfte bei Entlastung deutlich wird (Abb. 6.50): Für 1 Hz reicht die Hysterese bis zu einer Separation von ~45 nm, für 1 kHz hingegen nur bis max. 20 nm.







Messtag	b)	c)
Messsonde #	1	
Steifigkeit Cantilever [N/m]	42,7	
Radius Messspitze [nm]	31	
Anzahl der zuvor mit der Sonde durchgeführten Scans	18	42
PF-QNM 1 kHz: Oszillationsamplitude [nm]	-	100
PeakForce [nN]	-	200
Rampen 1 Hz: Verfahrweg [nm]	300	200
Rampen Maximalkraft [nN]	170	190
Temperatur [± 1 K]	25 °C	24 °C
relative Luftfeuchtigkeit [%]	43 ± 1	57 ± 1

Abb. 6.52 Manuelle Analyse der für ungealtertes Körapur exportierten Kraft-Separations-Kurven von Rampen mit 1 Hz und der PF-QNM mit 1 kHz auf je einer Messstelle (5 x 2,5 µm^2) an Messtagen b) und c): Geschwindigkeit der Messspitze (negative zeitliche Ableitung der Separation, -d*Sep*/d*t*, oben), reduzierter E-Modul gemäß DMT-Fits (Fitbeispiele s. Abb. 6.51), ‚Deformation' gemäß Definition von Bruker (Mitte rechts) und Dissipation (unten links) sowie Informationen zu den Messbedingungen und -parametern der Messtage (unten rechts)

Reproduzierbarkeit der Echtzeitsignale und Abhängigkeit von der PeakForce

Nachdem die Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse belegt ist, können alle PeakForce QNM-Signale quantitativ (über Mittelwert und Standardabweichung der in guter Näherung gaußschen Häufigkeitsdichten, s. Abschnitt 6.2.4.2) untersucht werden (zugehörige Signalkarten und Häufigkeitsdichten s. Anhang, Kap. 13.10.2). Zunächst werden Reproduzierbarkeit und Wiederholgenauigkeit *für einen gegebenen Messtag* betrachtet. Dazu sind in Abb. 6.53 die Werte der Echtzeitanalyse

aufeinanderfolgender Scans auf zwei Messstellen aufgetragen, wobei Stelle #2 dreimal hintereinander gemessen wurde. Für aufeinanderfolgende Scans ist eine Tendenz zu kleineren Werten des Deformationssignals und zu höheren Werten bei Modul, Abreißkraft und Dissipation zu verzeichnen. Beim Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignal ist die maximale Werteänderung mit fast bzw. über 100 % Zunahme beträchtlich. Dies rührt nachweislich von einer Kontamination der Messspitze her, denn die Signalkarten von Stelle #2 weisen Sprünge nach oben auf (s. Signalkarten im Anhang, Kap. 13.10.2.1). Die erneute Abnahme von Abreißkraft und Dissipation zwischen zweiter und dritter Messung auf Stelle #2 ist dadurch bedingt, dass Kontaminationen beim Rastern auch wieder abgegeben werden können (klar sichtbar in den Karten in Kap. 13.10.2.1) bzw. noch kein stationär verdreckter Zustand erreicht ist. Womöglich ist bei den Tendenzen der Wiederholungsmessungen auch ein Verdichtungs- bzw. Versteifungseffekt infolge der Indentation beteiligt, welcher eine Erhöhung des (Hochfrequenz-)Moduls und eine Abnahme der Deformierbarkeit bewirkt.

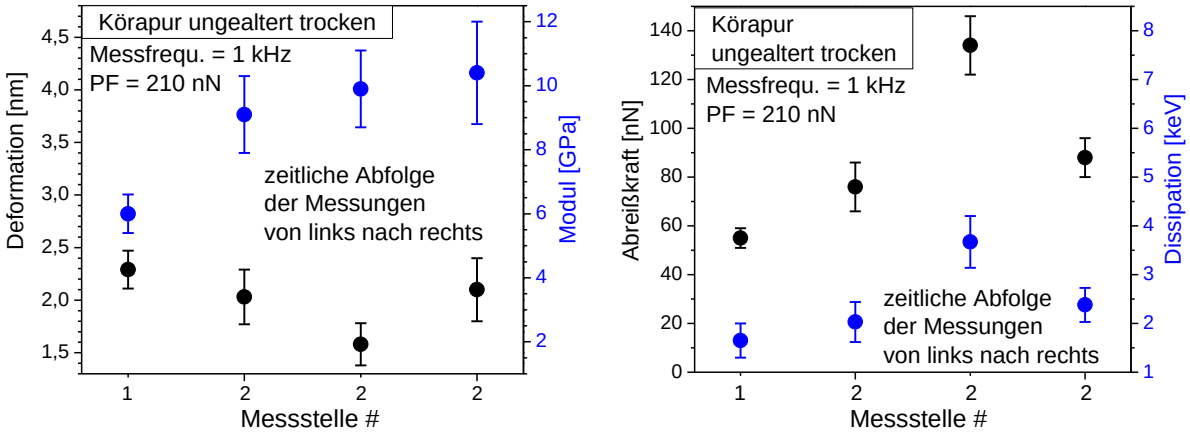
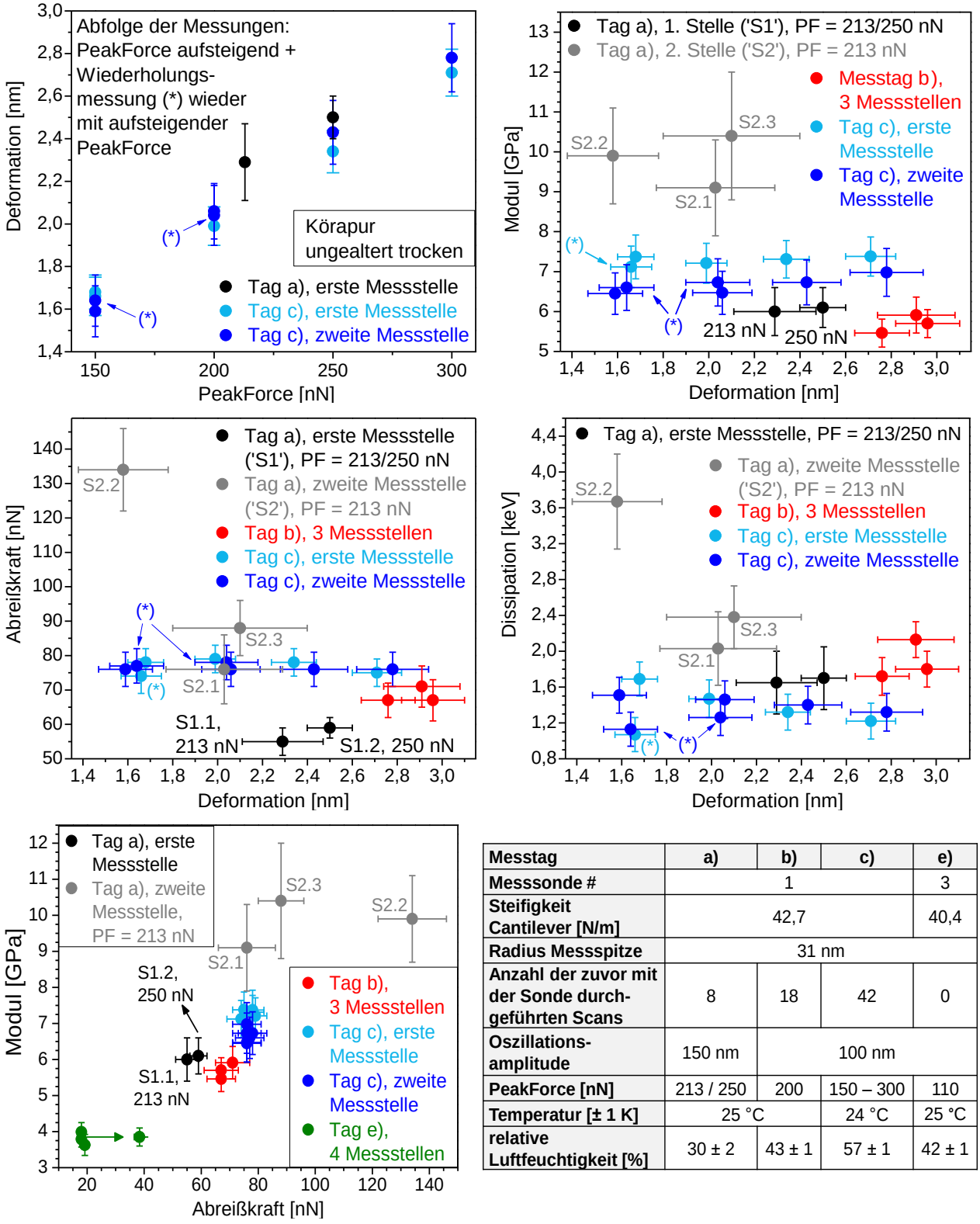


Abb. 6.53: Mittelwert und Standardabweichung der Häufigkeitsdichten der Messsignale der PF-QNM mit 1 kHz (Messtag a), PeakForce 210 nN, Amplitude 150 nm, Scangröße 5 x 2,5 µm^2 außer letzte Messung: 1,7 x 0,8 µm^2) für aufeinanderfolgende Messungen auf zwei Messstellen von Körapur im trockenen Referenzzustand (Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Messungen: 10 – 20 min)

Mehr Hinweise zur Kontaminationsproblematik, sowie einen Überblick zur *Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messtagen*, liefern die in Abb. 6.54 gezeigten Mittelwerte und Standardabweichungen aller Echtzeitmessungen von Messtagen a) bis c). An Tag a) und c) wurde, analog zu PU9010, die PeakForce variiert. Die Wiederholungsmessungen an Tag c) (gekennzeichnet durch (*)) zeigen dabei, dass keine Drift oder Veränderungen z. B. infolge einer Messspitzenschädigung vorliegen (Wertegleichheit der ersten und zweiten Messung mit 150 nN bzw. 200 nN). Zu den Messungen von Tag a) ist anzumerken, dass die Oszillationsamplitude mit 150 nm größer ist als jene der anderen Tage (100 nm). Im Gegensatz zu PU9010 wurde für Körapur der Amplitudeneinfluss nicht exemplarisch untersucht und kann folglich nicht eingeschätzt werden, d. h. die Absolutwerte für Tag a) sind nicht mit jenen der anderen Tage vergleichbar.

Das *Deformationssignal* steigt wie erwartet mit zunehmender PeakForce an (größere maximale Eindringtiefe bei größerer Indentierungskraft). Beim *Dissipationssignal* ist hingegen kein Anstieg mit



Messtag	a)	b)	c)	e)
Messsonde #	1			3
Steifigkeit Cantilever [N/m]	42,7			40,4
Radius Messspitze	31 nm			
Anzahl der zuvor mit der Sonde durchgeführten Scans	8	18	42	0
Oszillationsamplitude	150 nm	100 nm		
PeakForce [nN]	213 / 250	200	150 – 300	110
Temperatur [± 1 K]	25 °C		24 °C	25 °C
relative Luftfeuchtigkeit [%]	30 ± 2	43 ± 1	57 ± 1	42 ± 1

Abb. 6.54: Mittelwert und Standardabweichung der Messsignale der PF-QNM mit 1 kHz auf ungealtertem Körapur von vier Messtagen (je Messstellen à 5 x 2,5 µm^2, Messbedingungen s. Tabelle unten rechts): Deformationssignal als Funktion der PeakForce (oben links), Modul, Abreißkraft und Dissipation je als Funktion des Deformationssignals (oben rechts und Mitte) und Modul als Funktion der Abreißkraft (unten links). An Tag a) und c) wurde die PeakForce (‚PF') je ausgehend vom kleinsten Wert hin zum größten variiert; danach wurden im Fall von Tag c) Wiederholungsmessungen mit der kleinsten und zweitkleinsten PeakForce (gekennzeichnet mit (*)) durchgeführt.

der PeakForce bzw. der maximalen Eindringtiefe auflösbar. Ein Vergleich der Kurven für 200 nN und 300 nN von Tag c) (Abb. 6.50 und Abb. 6.51) deckt diesen Befund, denn in *beiden* Fällen ist die Dissipation im repulsiven Bereich vernachlässigbar und die Hysteresen im attraktiven Bereich sind gleich (gleiche Abreißkraft, gleiche Form und Breite der Hysterese). Die Erhöhung der PeakForce und maximalen Eindringtiefe sowie die damit verbundene Modifikation der Messkinetik haben bei Körapur also, im Gegensatz zu PU9010 (Kap. 6.1.4.3), keinen messbaren Einfluss auf die Dissipationsmechanismen. Zudem sind keine klaren Unterschiede zwischen Daten verschiedener Messtage feststellbar.

Die Betrachtung der *Abreißkraft* (Abb. 6.54 Mitte links) für die verschiedenen Messtage zeigt, dass es nach dem bereits diskutierten kontaminationsbedingten Anstieg während der Messung von Stelle #2 an Tag a) zunächst zu einer Abnahme (Tag b) vs. Tag a)) und danach zu einer leichten Zunahme (Tag c) vs. Tag b)) kommt. Zur besseren Beurteilbarkeit des *relativen Einflusses von Spitzenkontamination und Luftfeuchtigkeit* sind in Abb. 6.54 unten (analog zur Diskussion für PU9010) die Modulwerte gegen die Abreißkraft aufgetragen und um jene Werte ergänzt, welche im Rahmen der Alterungsmessungen mit einer *frischen* Messspitze für den trockenen Referenzzustand generiert wurden (Tag e), ähnliche Eindringtiefe wie für Tage a) bis c): Mittelwert des Deformationssignals bei 2,3 – 2,9 nm, s. Kap. 8.2.4.2). Zwischen den ersten drei Messstellen von Tag e) und der letzten Messstelle ist ein starker Anstieg der Abreißkraft zu verzeichnen (s. grüner Pfeil), wobei zwischen den ersten drei Messstellen und der letzten Messstelle der ungealterten Probe die *feuchte* Körapur-Probe charakterisiert wurde. Gemäß den Überlegungen in Kap. 8.2.4.2 ist der Anstieg durch eine erhöhte Konzentration von an der Messspitze adsorbiertem Wasser (nicht aber durch andere Adsorbate/Kontaminationen) bedingt. Gegenüber Tag b) (kontaminierte Messspitze) ist die Abreißkraft für Tag e) (frische Messspitze) *trotz gleicher Luftfeuchtigkeit* (s. Tabelle in Abb. 6.54 unten) viel kleiner (~20 nN vs. 70 nN). Zusammen mit der kontaminationsbedingten Variation der Abreißkraft an Tag a) weist dies darauf hin, dass sich die Kontamination der Messspitze bei den vorliegenden Messungen stärker auswirkt als die Variation der Luftfeuchtigkeit. Wie bei PU9010 ergibt sich eine starke *Abhängigkeit des Modulsignals von der Abreißkraft*, wobei die Modulwerte ähnlich wie bei PU9010 insg. um mehrere 100 % ansteigen. Analog zu PU9010 hängen Abreißkraft- und Modulsignal an Tag c) nicht messbar von der PeakForce ab. Bei Körapur ist dies, im Gegensatz zu PU9010, auch für Tag a) der Fall, wobei dies an einer fehlenden Auflösbarkeit (Erhöhung der PeakForce nur von 213 nN auf 250 nN, vs. bei PU9010 von 190 nN auf 300 nN) liegen kann. Für Überlegungen zu diesen Phänomenen (Anstieg des Moduls mit der Abreißkraft, Abhängigkeit von der PeakForce bzw. deren Fehlen) sei auf die Diskussion für PU9010 (Kap. 6.1.4.3) verwiesen. Ungeachtet der genauen Mechanismen zeigen die Daten für Körapur analog zu jenen für PU9010, dass Kontaminationen und Luftfeuchtigkeit kritische Faktoren hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und quantitativen Verlässlichkeit der PF-QNM sind und folglich im Versuch gezielt eingestellt bzw. kontrolliert werden müssen.

6.3 Trockener Referenzzustand: Zusammenfassung und Fazit

6.3.1 Basisklebstoff PU9010

PU9010 befindet sich nach der Herstellung (Vernetzung in getrockneter Luft) aus **IR-spektroskopischer** Sicht in einem stabilen, im Rahmen der Messgenauigkeit perfekt reproduzierbaren Ausgangszustand. Dieser weist während der Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur weder chemische noch strukturelle (konstante Form der Banden mit Beiträgen von freien und H-gebundenen Spezies) Veränderungen auf. Es sind Spuren von Isocyanat- und Uretdiongruppen vorhanden, welche bei der hygrothermalen Alterung u. U. mit Wasser reagieren werden. Angesichts der marginalen Konzentration sind jedoch keine Eigenschaftsveränderungen dadurch zu erwarten. Die Eignung des trockenen Ausgangszustands als Referenz für die Alterung ist also gegeben.

Die **kalorische Charakterisierung** bestätigt die Stabilität und sehr gute Reproduzierbarkeit des trockenen Ausgangszustands. Die Messkurven zeigen zudem, dass ungealtertes PU9010 amorph und einphasig ist. Gemäß der nur im ersten Heizlauf auftretenden, schwachen Enthalpieretardation am Hochtemperaturende des Glasübergangs befindet sich ein kleiner Teil der kooperativen Bewegungen nach dem Abkühlen von der Nachvernetzung in einem besonders behinderten Zustand. Dieser kann grundsätzlich anders altern als die Mehrheit der kooperativen Bewegungen; angesichts seines nur geringen Anteils ist jedoch nicht damit zu rechnen, dass seine eventuell spezielle Alterung bei der alterungsbedingten Veränderung der kooperativen Beweglichkeit dominiert. Als kalorische trockene Referenz für die gealterten Proben wird der dritte Heizlauf herangezogen, da der entsprechende Glasübergang im Gegensatz zum ersten Heizlauf nicht durch eine Enthalpieretardation überlagert ist. Anhand des kalorischen Glasübergangs im trockenen Referenzzustand (Anfang: $T_{GÜ,A} \approx$ -26 °C, Glasübergangstemperatur T_g = 26 °C, Ende: $T_{GÜ,E} \approx$ 52 °C) wurden drei Temperaturen zur kontinuumsmechanischen Charakterisierung ausgewählt (26/40/60 °C), mit denen sowohl viskoelastisches als auch entropieelastisches Verhalten abgetastet werden soll.

Die **uniaxialen Zugversuche** an PU9010 nach unterschiedlich langer Lagerung nach der Herstellung (bei 26 °C, Zug im Nichtgleichgewicht mit 10^{-3} s^{-1}) zeigen, dass der trockene Ausgangszustand nicht nur IR-spektroskopisch und kalorisch, sondern auch hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften stabil und reproduzierbar ist. Die insgesamt sehr gute Reproduzierbarkeit der Ansatzherstellung gewährleistet eine optimale Auflösbarkeit alterungsbedingter Effekte im Rahmen der Zugversuche, bei denen die hohe benötigte Probenmenge die Kombination verschiedener Ansätze erfordert. Insgesamt (IR-spektroskopisch, kalorisch und mechanisch) ist der durch die Vernetzung generierte Ausgangszustand optimal als Referenz für die Alterungsuntersuchungen geeignet.

Die anhand des kalorischen Glasübergangs getroffene Auswahl der Messtemperaturen für die *uniaxialen Zugversuche zur Erfassung von Visko- und Entropieelastizität* erweist sich, in Kombination mit den gewählten Dehnraten 10^{-3} s^{-1} und 10^{-2} s^{-1}, als zielführend: Bei 26 °C (kalorische T_g) ist eine

deutliche viskoelastizitätsbedingte Dehnratenabhängigkeit zu verzeichnen; bei 40 °C (knapp < $T_{GÜ,E}$) sind Nichtgleichgewichtsspannungen infolge von Viskoelastizität nur noch bei der höheren Dehnrate angedeutet, und bei 60 °C (> $T_{GÜ,E}$) läuft die Verformung für beide Dehnraten im Gleichgewicht ab. Zur quantitativen Analyse in Form von Modulwerten wurde zunächst über *Mehrfachzugversuche bei 60 °C* ein schädigungsfreier Deformationsbereich ermittelt, in dem eine Modulermittlung über (visko-/hyper-)elastische Materialgesetze grundsätzlich möglich ist. Dieser reicht, außer bei Zug bei 60 °C mit 10^{-3} s^{-1}, bis zu einer Längsdehnung ε_1 von *mindestens* 40 %. Die im schädigungsfreien Deformationsbereich ermittelten Poisson-Zahlen ergeben, dass PU9010 bis mind. $\varepsilon_1 \approx 15$ % im Gleichgewicht inkompressibel und im Nichtgleichgewicht leicht kompressibel (Volumenzunahme bei Zug) reagiert. Für größere Dehnungen ab ca. 25 % kommt es zu einer Volumenabnahme, was das Einsetzen von dehnungsinduzierter Anisotropie bzw. der damit verbundenen Kompaktierung (dichtere Packung von Kettensegmenten) markiert. Angesichts der Kompressibilität von PU9010 wird zur Modulermittlung eine *kompressible* Version des Neo-Hookeschen Gesetzes auf Eignung geprüft. Das kompressible Neo-Hookesche Gesetz ist in einem recht großen Deformationsbereich von bis zu $\varepsilon_1 \approx 45$ % anwendbar, wobei die danach einsetzende Abweichung der gemessenen Spannung *nach oben* mit der Kompaktierungstendenz von PU9010 bzw. der dehnungsinduzierten Anisotropie zu erklären ist. Der Neo-Hookesch ermittelte *Gleichgewichts*schermodul (Wert für 26 °C aus Gleichgewichtsspannungen der Spannungsrelaxationsversuche, s. u.) steigt *linear mit der Temperatur* (26/40/60 °C), ist also *entropieelastisch*. Da PU9010 bei 26 °C bereits ansatzweise verglast ist und sich die Modulwerte gut auf null bei 0 K extrapolieren lassen, ergibt sich der materialwissenschaftlich interessante Hinweis, dass die Gleichgewichtselastizität von PU9010 auch im Glas entropisch dominiert ist. Die formal über das Neo-Hookesche Gesetz bestimmten *effektiven* Schermoduli für Zug bei 26 °C mit 10^{-3}/10^{-2} s^{-1} quantifizieren den dann starken Einfluss viskoelastizitätsbedingter Nichtgleichgewichtsspannungen, nämlich in Form von etwas mehr bzw. etwas weniger als doppelt so großen Werten im Vergleich zum Gleichgewicht.

Die **Spannungsrelaxationsversuche bei 26 °C** ausgehend von unterschiedlichen Vordehnungen liefern weitere Erkenntnisse zur Viskoelastizität bzw. zum Relaxationsverhalten von PU9010. Zur (rheologischen) Modellierung eignet sich das auf linearer Viskoelastizität basierende Wiechert-Modell, wobei ein Ersetzen der *Hookeschen* Gleichgewichtsfeder durch eine Neo-Hookesche *keine* Verbesserung bringt. Das aus der Modellierung der Spannungsrelaxationsphase abgeleitete Relaxationszeitspektrum ist bis $\varepsilon_1 \approx 27$ % unabhängig von der Dehnung. Für größere Dehnungen kommt es, offenbar infolge der dann einsetzenden Kompaktierung und dadurch bedingten Zunahme interchenarer Wechselwirkungen, zu einer stärkeren Gewichtung der langsamen Relaxatoren und einer schwächeren Gewichtung der schnellen. Das Relaxationszeitspektrum ist, infolge des zu langsamen Anfahrvorgangs bei den Relaxationsversuchen (Dehnrate $3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}), zu kleinen Relaxationszeiten hin abgeschnitten und somit insg. falsch gewichtet. Somit können nur die Zugversuche für 10^{-3} s^{-1} (kleinere Dehnrate) erfolgreich bis $\varepsilon_1 \approx 25$ % (entsprechend der bis dahin gegebenen

Dehnungsunabhängigkeit des Relaxationsverhaltens, s. o.) simuliert werden. Zur vollständigen Erfassung des Relaxationszeitspektrums bzw. zur Modellierung/Simulation von Zugversuchen mit höherer Dehnrate wären Relaxationsversuche mit schnellerem Anfahrvorgang vonnöten. Alternativ könnten die Zugversuchskurven für 10^{-2} s^{-1} (größere Dehnrate) direkt mit dem Wiechert-Modell gefittet werden, allerdings nur unter Berücksichtigung des Anfahrvorgangs und somit nur unter Einsatz numerischer Methoden (analytische Lösung für *konstante* Dehnrate nicht mehr anwendbar).

Die Messungen mit der **PeakForce QNM** an PU9010 ergeben, dass die Oberfläche der charakterisierten Proben sehr glatt ist (*rms*-Rauigkeit 0,32 – 0,36 nm, Ermittlung über die Häufigkeitsdichte des gaußsch verteilten Höhensignals) und sich somit sehr gut für die mit der PF-QNM betriebene Nanomechanik geeignet (nachweislich kein Übersprechen der nodularen Topologie in die anderen Messsignale). Die 2D-Karten der Messsignale *Deformation*, *Abreißkraft*, *Dissipation* und *Modul* sowie ihre *gaußschen,* für verschiedene Messstellen gleichen Häufigkeitsdichten zeigen, dass PU9010 nur statistische Eigenschaftsfluktuationen aufweist und somit (wie anhand seiner Formulierung und der Kalorik vermutet) homogen ist. Dank ihrer gaußschen Verteilung sind die Messsignale über Mittelwert und Standardabweichung quantifizierbar.

Zur Einschätzung der Reproduzierbarkeit und absoluten Genauigkeit der PF-QNM erweisen sich die *Messungen auf **Polystyrol** als Referenzmaterial* als hilfreich. Die manuelle Analyse exportierter Kraft-Separations-Kurven für die PF-QNM mit 1 kHz und Rampenversuche mit 1 Hz (je für verschiedene Messtage und –stellen) ergibt, dass das zur Modulermittlung implementierte DMT-Modell bei geeigneter Wahl der Fitgrenzen *formal* anwendbar ist und – bedingt durch die Viskoelastizität von Polystyrol – *Hochfrequenz*moduli liefert. Die für 1 kHz manuell ermittelten Werte für Deformation, Abreißkraft, Dissipation und Modul stimmen, bis auf eine Ausnahme, mit den Echtzeitsignalen überein und bestätigen somit die *Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse der PF-QNM*. Die Ausnahme besteht in zu hohen Modulwerten im Echtzeitsignal von Tag c), an dem offenbar die *Sync Distance* nicht optimal kalibriert wurde und der Echtzeitfit den durch die fehlerhafte Sync Distance korrumpierten Kurvenanteil (nahe der PeakForce) beinhaltete. Die Auswirkung auf die Kurven ist so subtil, dass sie in der Echtzeitansicht nicht bemerkbar war. Zur Abhilfe sollten in zukünftigen Versionen des Messprogramms die Kurven im Wechselwirkungsbereich als Nahansicht gezeigt sowie die Fitkurven eingeblendet werden. Die Daten von Polystyrol ergeben eine gute *Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen desselben Messtags*. Nur in einem Fall bzw. an einem Messtag kam es, infolge einer Kontamination der Messspitze während des Rasterns, zu einer signifikant erhöhten Abreißkraft einer Probenstelle gegenüber der zuvor gemessenen. Hinsichtlich der *Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messtagen* fallen Unterschiede bei der Abreißkraft und Dissipation auf, welche auf eine Variation im Kontaminationszustand der Messspitze(n) und/oder der Luftfeuchtigkeit (pro Messtag konstant, für verschiedene Tage teils unterschiedlich) zurückzuführen sind. Die genauen Ursachen/Mechanismen sind unbekannt; mithilfe der manuellen Inspektion der Messkurven können die Unterschiede zwischen verschiedenen Messtagen aber wenigstens dem

attraktiven Bereich zugeordnet und teilweise – anhand der aus den exportierten Daten ermittelten Messspitzengeschwindigkeit – mit Veränderungen bei den Instabilitätspunkten (Ausprägung bzw. Auftreten bei Be- und Entlastung) korreliert werden. Umgekehrt zeigt dies, dass die Echtzeitsignale der PF-QNM (bzw. deren Variation) *ohne* Zuhilfenahme exportierter Messkurven *nicht* sicher interpretierbar sind. Der Hochfrequenzmodul ist von Variationen zwischen den Messtagen nicht betroffen und wurde, zwecks Einschätzung der absoluten Genauigkeit der PF-QNM, mit Literaturwerten analoger Versuche an Polystyrol verglichen. Für 1 Hz ist die Übereinstimmung zwischen der eigenen Messung (2,0 ± 0,6 GPa) und der Literatur (2,0 ± 0,3 GPa und 1,5 ± 0,1 GPa) sehr gut, was die *korrekte Kalibration der Deflection Sensitivity* bestätigt. Für 1 kHz liegen die eigenen Werte (5,6 ± 1,3 GPa) höher als jene der Literatur (2 kHz: 2,63 ± 0,35 GPa, 1 kHz: 1,6 ± 0,4 GPa). Angesichts der korrekten Kalibration und Auswertung ist dies auf materialbedingte Unterschiede zurückzuführen, wobei letztere den kalorischen Glasübergang betreffen (T_g des gemessenen Polystyrols ca. 10 K kleiner als T_g der meisten hochmolekularen Polystyrole) und somit sehr wahrscheinlich auch den dynamischen Glasübergang (stärkere Ratenabhängigkeit beim gemessenen Polystyrol).

Die *manuelle Analyse exportierter Kraft-Separations-Kurven* für ***PU9010*** (PF-QNM mit 1 kHz und Rampen mit 1 Hz) ergibt, dass das DMT-Modell nur für 1 kHz, nicht aber für 1 Hz phänomenologisch anwendbar ist. Grund hierfür ist die für 1 Hz ausgeprägte Spannungsrelaxation während der Indentierung, welche sich durch eine signifikante Dissipation bzw. eine große Hysterese im repulsiven Bereich bemerkbar macht. Der Hochfrequenzmodul für 1 Hz kann, infolge der dann mangelhaften Qualität der DMT-Fits, nur grob hinsichtlich seiner Größenordnung abgeschätzt werden. Er liegt bei einigen Hundert MPa und ist somit etwa zehnmal kleiner als jener für 1 kHz. Hierdurch wird die bei PU9010 stark ausgeprägte Ratenabhängigkeit infolge seiner Viskoelastizität deutlich, wobei sich diese auch in einer für 1 Hz etwa dreimal höheren Dissipation (primär infolge der größeren Hysterese im *repulsiven* Bereich) und einer drei- bis fünfmal höheren Deformation (infolge der geringeren effektiven Steifigkeit bei 1 Hz) im Vergleich zu 1 kHz niederschlägt.

Der maximale Fitbereich des DMT-Modells reicht für 1 kHz bis zu einer Eindringtiefe von mind. 4,6 nm (Indenterradius von 30 – 31 nm), wobei letztere – bei der manuellen Analyse sowie der Echtzeitanalyse – formal ab dem Punkt der Abreißkraft gezählt wird. (Abweichungen vom Hertzschen Kontaktprofil bzw. vom realen Kontaktpunkt sind grundsätzlich möglich und stellen somit eine nicht berücksichtigte Fehlerquelle dar.) Mithilfe dieses maximalen Fitbereichs kann eine Vorschrift zur verlässlichen Modulermittlung bei der Echtzeitanalyse formuliert werden: Für relative Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % ist die PeakForce so einzustellen, dass das Deformationssignal max. 3,8 nm beträgt. Da die Erstellung einer solchen Vorschrift nur mit manuellen Fits und allg. nur mit viel Aufwand möglich ist, sollten im Messprogramm – nebst vorgeschlagener Nahansicht der Kraftkurven samt Fitkurven (s. o.) – eine Echtzeitermittlung der (ab dem Punkt der Abreißkraft gezählten) Eindringtiefe und die Vorgabe der Fitgrenzen relativ zur maximalen *Eindringtiefe* (*unabhängige* Variable, vs. *abhängige* Variable im Fall der relativen *Kraft*fitgrenzen) implementiert werden.

Der Vergleich der Kraft-Separations-Kurven und der Messspitzen- bzw. Indentierungsgeschwindigkeit für Messtag b) und c) legt *qualitative* Unterschiede im attraktiven Wechselwirkungsbereich offen, welche ähnlich zu Polystyrol mit dem Auftreten bzw. der Ausprägung von Instabilitäten beim Annähern und Entfernen der Messspitze korrelierbar sind. Diese Unterschiede zeigen klar die Notwendigkeit der manuellen Inspektion von Messkurven zur korrekten Interpretation der Echtzeitsignale der PF-QNM. Hier sei beispielhaft der Abreißvorgang hervorgehoben, denn dieser ist bei den Rampen von Tag c) mit *zwei* Kraftminima assoziiert, wohingegen bei Tag b) nur *ein* Kraftminimum auftritt. Derartige Unterschiede können durch die Echtzeitsignale nicht wiedergegeben werden; im konkreten Fall würde das Abreißkraftsignal z. B. die Existenz eines einzigen (d. h. des absoluten) Kraftminimums suggerieren. Allgemein gehen die Unterschiede zwischen Tag b) und c) auf den an Tag c) höheren Nutzungs- bzw. Verschmutzungsgrad der verwendeten Messspitze und/oder der dann höheren relativen Luftfeuchtigkeit (Messung an Raumluft) zurück; zum Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen (bspw. Wirkung von Wassermenisken) wären Studien zur Rolle von Wasser und Kontaminationen im Versuch erforderlich.

Der Vergleich der manuell aus den Kurven für 1 kHz ausgewerteten Größen (Modul, Deformation, Dissipation) mit ihren Analoga aus der Echtzeitanalyse ergibt eine gute Übereinstimmung. Eine Ausnahme stellt die Deformation an Messtag c) dar, welche gemäß der manuellen Analyse ca. 30 % kleiner ist als gemäß der Echtzeitanalyse. Im Gegensatz zur Abweichung beim DMT-Modul bei Polystyrol an Tag c) ist die Ursache für die hier gesehene Diskrepanz unklar; vermutlich liegt die sie in (allg. sporadisch auftauchenden) Unterschieden der Messsignale für die beiden Rasterrichtungen (‚trace' und ‚retrace'). Angesichts der grundsätzlichen Möglichkeit solcher Diskrepanzen wird klar, dass die Werte der Echtzeitsignale zumindest stichprobenartig anhand exportierter Messkurven überprüft werden sollten.

Die exemplarisch durchgeführte Variation der Oszillationsamplitude auf einer Messstelle von PU9010 zeigt, dass der Amplitudeneinfluss auf die Messsignale bzw. das Probenverhalten signifikant sein kann, und zwar wegen der dadurch ebenfalls variierten Indentierungsgeschwindigkeit und Kontaktzeit. Im Gegensatz zur Messfrequenz und der PeakForce wird die Amplitude (analog dazu bei Rampen: maximaler Verfahrweg) – gemäß einer Literaturrecherche – seitens Bruker und anderen Autoren jedoch *nicht* als relevanter Messparameter dargestellt. Gemäß den Daten für PU9010 ist dies, zumindest bei viskoelastischen Materialien, ein nicht vernachlässigbarer Fehler.

Der Vergleich aufeinanderfolgender Scans auf insg. drei Messstellen bestätigt, im Fall der Abreißkraft und des Moduls, die Reproduzierbarkeit zwischen Messstellen desselben Messtags sowie für Wiederholungsmessungen auf derselben Messstelle. Beim Deformations- und Dissipationssignal ist eine zeitliche Drift angedeutet, womöglich infolge einer Plastifizierung des Messvolumens durch eindiffundierendes Wasser (nach Transfer der Probe von getrockneter Luft in die feuchtere Laborluft). Dies weist erneut auf die Luftfeuchtigkeit als kritischen Parameter bei den Messungen hin und

verdeutlicht, dass Messreihen (z. B. Untersuchung verschiedener Probenzustände, Variation eines Messparameters) – zwecks Identifikation bzw. Ausschluss von Drift – mit Wiederholungsmessungen versehen werden müssen (bei den Alterungsuntersuchungen dieser Arbeit umgesetzt).

Der Vergleich der Echtzeitsignale für verschiedene Messtage (a), b), c) und teilweise d)) und für verschiedene PeakForce-Werte (150 – 300 nN) legt teils massive Unterschiede zwischen den Messtagen offen, nämlich eine Zunahme der Abreißkraft und des DMT-Moduls um ca. 600 % (Abreißkraft) bzw. 140 % (Modul) ausgehend von den Messungen mit einer frischen bzw. während des Rasterns *nicht* kontaminierten Messspitze. Grundsätzlich kommen für diese Unterschiede zwischen den Messtagen unterschiedliche Verschmutzungsgrade der verwendeten Messspitze(n) und die teils unterschiedliche Luftfeuchtigkeit infrage. Der Vergleich der Messsignale für die vier Messtage unter Berücksichtigung des Kontaminationszustands der verwendeten Messspitze(n) und der Luftfeuchtigkeit ergibt, dass die Messspitzenkontamination während des Rasterns insg. einen größeren Einfluss auf Abreißkraft und DMT-Modul hat als die Variation der Luftfeuchtigkeit[241]. Die scheinbare Abhängigkeit des Moduls von der Abreißkraft (Anstieg) ist allgemein damit zu erklären, dass Kontaminationen und Wasser (adsorbiert oder in Form von Wassermenisken) die Wechselwirkungsverhältnisse zwischen Probe und Messspitze modifizieren und zu einem Versagen des DMT-Modells führen. Da letzteres adhäsive Wechselwirkungen lediglich über einen *konstanten* Kraftoffset berücksichtigt, kann eine modifizierte Abhängigkeit adhäsiver Wechselwirkungen vom Probe-Spitze-Abstand (und ggf. auch von der Messkinetik) nicht abgebildet werden. Konkret führen Kontaminationen und ggf. die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit offenbar zu steileren Kraft-Separations-Kurven, welche einen größeren Modul vortäuschen. Neben der Variation von Abreißkraft und Modul für verschiedene Messtage wird auch ein qualitativer Unterschied zwischen Tag a) und Tag c) beobachtet, und zwar der Anstieg von Abreißkraft und Modul mit der PeakForce im Fall von Tag a) im Kontrast zur fehlenden Abhängigkeit im Fall von Tag c). Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Rolle dynamischer Effekte, welche angesichts der mit der PeakForce ebenfalls variierten mittleren Indentierungsgeschwindigkeit und Kontaktzeit allgemein zu erwarten sind. An Tag c) sind dynamische Effekte womöglich aufgrund der dann höheren Luftfeuchtigkeit bzw. einer dann stärkeren Plastifizierung des Messvolumens schwächer bzw. bei Variation der PeakForce nicht mehr auflösbar. Zum Verständnis der Rolle von Kontaminationen und Wasser bzw. den damit einhergehenden Mechanismen wären umfangreiche Versuche in Kombination mit einer Modellierung erforderlich.

Als praktische Konsequenz folgt, dass reproduzierbare, quantitative PeakForce QNM-Messungen nur mit einer frischen bzw. während des Rasterns nicht kontaminierten Messspitze und bei konstanter, minimaler Feuchte möglich sind. Bei Kontamination der Spitze während der Messung muss

[241] Im Gegensatz zu Abreißkraft und Modul liegen beim Dissipationssignal – offenbar zufälligerweise – keine auflösbaren Unterschiede zwischen den Messtagen vor. Die Dissipationswerte steigen jeweils in gleicher Weise mit der PeakForce, was mithilfe der Kraft-Separations-Kurven mit einer steigenden Dissipation im repulsiven Bereich (infolge der Erhöhung der maximalen Eindringtiefe bei Erhöhung der PeakForce) sowie erhöhten Energieverlusten beim Abreißen der Messspitze (inkl. größerer Hysteresebreite) korrelierbar ist.

letztere gereinigt oder durch eine frische Messsonde ersetzt werden. Bei hoher Kontaminationswahrscheinlichkeit ist diese Option zeit- und/oder kostenintensiv; alternativ ist – für *stabile* Messungen *ohne verlässliche Absolutwerte* – die Verwendung einer stationär kontaminierten Spitze (über Rastern des zu untersuchenden Probenmaterials) sinnvoll. Hinsichtlich der Minimierung der Umgebungsfeuchte ergibt sich bei den Alterungsuntersuchungen dieser Arbeit das Problem, dass neben dem trockenen Materialzustand auch der feuchte Zustand charakterisiert werden soll und bei Messung in trockenen Bedingungen eine starke Rücktrocknung der feuchten Proben riskiert wird. Deswegen fällt die Wahl bei den durchgeführten Alterungsmessungen auf eine mittlere, für beide Probenzustände gleiche Luftfeuchte. Das gleiche Messklima ermöglicht den direkten Vergleich der Messergebnisse für die beiden Probenzustände, wobei als Nachteil eine gewisse Befeuchtung der trockenen Proben und eine partielle Rücktrocknung der feuchten Proben in Kauf genommen wird. Alternativ kann die Messung der feuchten Proben in Wasser stattfinden, wobei dann die Vergleichbarkeit mit den Daten der in trockener Atmosphäre gemessenen trockenen Proben – infolge der grundsätzlich unterschiedlichen Wechselwirkungsverhältnisse bei den beiden Umgebungsmedien – nicht ohne Weiteres gegeben ist. Bei geeigneter Modellierung wäre aber zumindest eine korrekte Bestimmung des Hochfrequenzmoduls bzw. ein Vergleich der repulsiven Bereiche möglich.

6.3.2 Industrieklebstoff Körapur

Körapur muss wegen seiner Formulierung mit Isocyanatüberschuss einer Nachvernetzung an *feuchter* Luft unterzogen werden. Diese führt zum gewünschten Umsatz überschüssiger Isocyanatgruppen mit Wasser (unter Bildung von Harnstoff in IR-spektroskopisch detektierbarer Menge) und bedingt, dass Körapur nach der feuchten Nachvernetzung eine signifikante Menge an Wasser besitzt (gravimetrisch nachweisbar). Letzteres macht sich **IR-spektroskopisch** jedoch nicht bemerkbar; gemäß den µ-ATR-Spektren ist Körapur chemisch und bzgl. struktureller Umlagerungen (Banden freier und H-gebundener Spezies) während der Raumtemperaturlagerung stabil. Dies gilt auch für das nach der feuchten Nachvernetzung noch schwach konzentrierte Carbodiimid, welches grundsätzlich mit Wasser zu Harnstoff reagieren kann. Die Reproduzierbarkeit der Ansatzherstellung ist gemäß den Spektren als gut einzustufen, wobei verschiedene Reaktionsansätze teils noch knapp voneinander diskriminierbar sind. Vor diesem Hintergrund sind IR-spektroskopische Alterungsuntersuchungen mit Körapur-Proben *desselben* Ansatzes durchzuführen.

Die **DSC-Messungen** zeigen, dass sich Körapur noch bis ca. 5 d nach Abschluss der feuchten Nachvernetzung (dann Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft) kalorisch verändert. Die Veränderungen sind dabei nicht nur durch die Desorption von Wasser bedingt, sondern auch durch die physikalische Alterung des bei Raumtemperatur verglasenden Körapurs. Letztere äußert sich bei *bereits trockenen* Proben mit gleicher Temperaturhistorie (Abkühlen von 60 °C auf Raumtemperatur) kalorisch völlig analog, und zwar über eine mit der Zeit sehr stark werdende Enthalpieretardation im Temperaturbereich des kalorischen Glasübergangs. Der erreichte Endzustand ist also

ein ausgeprägtes Nichtgleichgewicht. Genau wie PU9010 ist die maximal vernetzte, trockene *PU-Matrix* von Körapur amorph, wobei ihr kalorischer Glasübergang etwas (10 – 15 K) höher liegt als bei PU9010. Wie bei PU9010 wird als trockene Referenz der dritte Heizlauf herangezogen, da sein Glasübergang nicht durch eine Enthalpieretardation überlagert wird. Verschiedene Reaktionsansätze sind hinsichtlich ihres Glasübergangs teilweise voneinander unterscheidbar. Da die Unterschiede maximal nur knapp oberhalb der Auslösungsgrenze liegen (wie auch bei der IR-Spektroskopie), ist die Reproduzierbarkeit der Ansatzherstellung auch aus kalorischer Sicht sehr gut.

Die **uniaxialen Zugversuche** bei T_g (40 °C) im Nichtgleichgewicht (Dehnrate 10^{-3} s^{-1}) ergeben, dass ca. zwei Wochen nach der feuchten Nachvernetzung (Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft) ein zeitlich stabiler Zustand erreicht wird. Ab dann kann also die mechanische Charakterisierung des trockenen Referenzzustands bei den gewählten Temperaturen (40/60/75 °C) erfolgen[242]. Die mechanische Reproduzierbarkeit verschiedener Ansätze (Zug mit 10^{-3} s^{-1} bei 40 °C) ist im Rahmen der Messgenauigkeit perfekt. Somit liegen beste Voraussetzungen für die Detektierbarkeit alterungsbedingter Effekte vor. Wie anhand des kalorischen Glasübergangs abgeschätzt, ist mit den verwendeten Dehnraten (10^{-3}/10^{-2} s^{-1}) bei 40 °C (= kalorische T_g) deutlich viskoelastisches Verhalten zu beobachten und bei 60 °C (knapp < $T_{Gü,E}$) eine gegenüber 40 °C schwächere Viskoelastizität. Entgegen der Prognose gemäß dem kalorischen Glasübergang liegt bei 75 °C (> $T_{Gü,E}$) immer noch eine deutlich auflösbare Viskoelastizität vor. Da es sich bei 75 °C um die methodische Temperaturobergrenze handelt, ist der entropieelastische Temperaturbereich nicht erreichbar. Die Messkurven bei 40 °C sind in der Spannungs-Dehnungs-Auftragung sowie der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung stark nichtlinear, sodass die Ermittlung eines effektiven Schermoduls bei 40 °C nicht möglich ist. Die Alterungsuntersuchungen werden deswegen, und wegen des fehlenden Mehrwerts der Charakterisierung bei 75 °C, auf Messungen bei 60 °C beschränkt. Gemäß dem durch Mehrfachzugversuche ermittelten schädigungsfreien Deformationsbereich ist eine Modulermittlung grundsätzlich bis ε_1 = 6 % möglich. Gemäß seiner effektiven Poisson-Zahl und der relativen Volumenänderung reagiert Körapur bei Zug bei 60 °C mit 10^{-3}/10^{-2} s^{-1} leicht kompressibel, was die Verwendung des *kompressiblen* Neo-Hookeschen Gesetzes motiviert. Dies ist formal bis zu einer Längsdehnung von 5 % möglich (linearer Bereich der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung) und liefert, wegen der Heterogenität von Körapur (gefüllt mit Calcitpartikeln) und der hier stets vorhandenen Nichtgleichgewichtsbeiträge zur Spannungsantwort, *effektive* Steifigkeiten. Gemäß der Abschätzung des *Gleichgewichts*schermoduls bei 60 °C (~10 MPa) ist Körapur deutlich steifer als PU9010 (μ_{eq}(60 °C) ≈ 2 MPa), was v. a. an der verstärkenden Wirkung der Kreidepartikel liegen muss. Ein weiterer, qualitativer Unterschied zwischen den PUs besteht im Deformationsverhalten

[242] Der identifizierte Zeitraum von zwei Wochen gilt für die hier verwendete Probengeometrie (Dicke 2 mm); bei kleineren bzw. größeren Dimensionen ist er entsprechend kleiner bzw. größer. Zudem ist anzumerken, dass die mechanische Stabilität nach zwei Wochen *nicht* mit einer vollständigen Rücktrocknung einhergeht: Gemäß den Gravimetriedaten einer ähnlich dicken Probe (2,5 mm, Kap. 7.2.1) besitzen feucht vernetzte Zugproben nach zwei Wochen Raumtemperaturlagerung noch eine Wasserkonzentration von 0,4 m%. Dieser Wassergehalt macht sich hier mechanisch offensichtlich nicht bemerkbar (s. auch Fußnote 255 in Kap. 7.2.1).

kurz vor Bruch: Während bei PU9010 keine plastische Verformung erkennbar ist, liegt bei Körapur ein ausgeprägte Plastizität vor. Das Bruchverhalten beider PUs wird in Kap. 8 näher betrachtet.

Die Messungen der **PF-QNM** an Körapur ergeben, dass sich unter den verwendeten Substratmaterialen zur Generierung glatter Körapur-Oberflächen Polystyrol (vs. Silizium und Polypropylen) am besten eignet. Die Topologie der über Polystyrol hergestellten Proben ähnelt – entsprechend einem rückstands- und schädigungsfreiem Ablösen – jener des Polystyrols und zeichnet sich durch eine ‚Hügel-Streifen'-Struktur aus. Deren Höhensignal (Topographie) ist für verschiedene Messstellen und -tage reproduzierbar und ergibt, über die in guter Näherung gaußschen Häufigkeitsdichten, eine *rms*-Rauigkeit von 3 – 4 nm. Gemäß den 2D-Karten aller Messsignale spricht die Streifenstruktur der Topographie in das Modul-, Deformations-, Abreißkraft- und Dissipationssignal über, maskiert allerdings nicht die vorhandenen Materialkontraste. Letztere zeichnen sich durch vereinzelt auftauchende Stellen (Durchmesser ca. 200 nm) mit geringerer Deformierbarkeit und einem etwa doppelt so hohen Hochfrequenzmodul aus (‚steife' Bereiche) und können – angesichts des Fehlens analoger Kontraste bei der Abreißkraft und der Dissipation – Bereichen mit erhöhter Calcitpartikelkonzentration nahe der Probenoberfläche zugeordnet werden, wobei die Calcitagglomerate mit einer dünnen Klebschicht überzogen sind. Mit der PF-QNM ist also ein expliziter Nachweis der (nano- bis mikroskaligen) Heterogenität von Körapur möglich. Die sonstigen Bereiche sind durch statistische Fluktuationen geprägt, was sich bei den Häufigkeitsdichten der Messsignale durch eine in guter bzw. sehr guter Näherung gaußschen Verteilung niederschlägt. Die quantitative Diskussion der Messsignale kann also, wie bei PU9010, über Mittelwert und Standardabweichung erfolgen.

Die Betrachtung exportierter Kraft-Separations-Kurven (PF-QNM mit 1 kHz und Rampen mit 1 Hz) zeigt, dass die in den 2D-Karten gesehenen Materialkontraste (‚weiche' und ‚steife' Bereiche) klar über entsprechend unterschiedliche Kurvensteigungen aufgelöst werden können und somit die (mindestens qualitative) Verlässlichkeit der Echtzeitanalyse bestätigt wird. Der Vergleich der Kurven der ‚weichen' Bereiche für 1 Hz und 1 kHz offenbart eine deutliche Ratenabhängigkeit von Körapur, im attraktiven Bereich bzgl. der Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen und im repulsiven Bereich bzgl. der Kurvensteigung. Zudem können, mithilfe der ermittelten Messspitzengeschwindigkeit, ratenbedingte Unterschiede bei der Ausprägung von Instabilitäten bei Annähern und Entfernen der Messspitze identifiziert werden, was (wie im Kontext von Polystyrol und PU9010 bereits erwähnt) über die Echtzeitsignale offensichtlich nicht möglich ist. Das DMT-Modell ist sowohl für 1 kHz als auch für 1 Hz (dank der dann ebenfalls nur marginalen Dissipation bei der Indentierung) phänomenologisch anwendbar und ergibt Werte im GPa-Bereich, wobei der Hochfrequenzmodul für 1 kHz infolge der Viskoelastizität von Körapur etwa viermal größer ist als jener für 1 Hz[243]. Der maximale Fitbereich für Körapur (für den Indenterradius von 30 – 31 nm) beläuft sich auf eine

[243] Über den Vergleich dieses Faktors (ca. 4) mit jenem für Polystyrol (ca. 2,8) und PU9010 (ca. 10) wird die Rolle der durch den kalorischen Glasübergang widergespiegelten Polymerdynamik deutlich: Je höher die Lage des Glasübergangs relativ zur Messtemperatur, desto geringer fällt hier die Ratenabhängigkeit aus infolge der zunehmend ‚geklemmten' Materialantwort bei der Indentierung (Polystyrol < Körapur < PU9010).

Eindringtiefe von ca. 3,1 nm. Die daraus abgeleitete Vorschrift zur Ermittlung verlässlicher Modulwerte bei der Echtzeitanalyse lautet, dass bei relativen Kraftfitgrenzen von 15 – 90 % die PeakForce so einzustellen ist, dass das Deformationssignal Werte von etwa 2,7 nm annimmt. Neben dem (Hochfrequenz-)Modul sind auch die Abreißkraft und die durch den attraktiven Bereich dominierte Dissipation stark ratenabhängig, wobei die Dissipation für 1 kHz trotz größerer Abreißkraft *kleiner* ist als für 1 Hz. Über die Inspektion der Kurven kann die für 1 kHz kleinere Dissipation mit einer deutlich kleineren Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen bei Entlastung bzw. einer viel kleineren Hysteresebreite korreliert werden, was erneut die Notwendigkeit der Begutachtung von Messkurven zum Verständnis der ausgegebenen Echtzeitsignale (Modul, Deformation, Abreißkraft, Dissipation) darlegt.

Die für 1 kHz manuell ermittelten Werte stimmen mit jenen der Echtzeitanalyse ausnahmslos überein und zeigen so, zusammen mit den Ergebnissen für Polystyrol und PU9010, dass die Echtzeitanalyse i. d. R. verlässliche Werte liefert. Angesichts der bei Polystyrol (Modul) und PU9010 (Deformation) jeweils einmal vorgekommenen Diskrepanz zwischen Echtzeitsignal und manuell ermittelten Werten sollten allerdings, zumindest bei Tendenzen in den Echtzeitsignalen nahe der Auflösungsgrenze, exportierte Kraft-Separations-Kurven zur Verifizierung der Werte aus der Echtzeitanalyse zurate gezogen werden.

Der Vergleich der Echtzeitsignale aufeinanderfolgender Scans auf zwei Messstellen legt starke Änderungen bei Modul, Abreißkraft und Dissipation offen, wobei diese anhand der zugehörigen Signalkarten eindeutig einer Spitzenkontaminierung während des Rasterns der zweiten Stelle zugeordnet werden können. Im Rahmen der Kontaminierung steigen die besagten Signale zunächst stark an (um ca. 100 %) und nehmen im Fall der Abreißkraft und Dissipation zwischen der ersten und zweiten Wiederholungsmessung auf Messstelle 2 – offenbar infolge der noch nicht *stationären* Verdreckung der Messspitze – erneut etwas ab. Somit wird, zusätzlich zu den Untersuchungen an PU9010, der potentiell verheerende Einfluss von Spitzenkontamination bei der PF-QNM deutlich.

Der Vergleich der Echtzeitsignale verschiedener Messtage (a), b), c) und teilweise e)) unter Berücksichtigung des Kontaminationszustands der Messspitze(n) und der Luftfeuchtigkeit ergänzt die Datenlage zur Kontaminationsproblematik, wobei völlig analoge Ergebnisse zu PU9010 vorliegen: Modul und Abreißkraft steigen um bis zu mehrere 100 %, wobei die Hauptursache hierfür die Kontaminierung der Messspitze während des Rasterns ist[244]. Die Untersuchungen an Körapur unterstreichen somit das Fazit, dass Kontaminationen und Luftfeuchtigkeit kritische, zu kontrollierende Einflussfaktoren bei der PF-QNM sind.

[244] Analog zu PU9010 sind bei Körapur beim Dissipationssignal, im Gegensatz zu Abreißkraft und Modul, (zufällig) keine Unterschiede zwischen verschiedenen Messtagen feststellbar. Zudem ist, im Gegensatz zu PU9010, bei der Dissipation keine Abhängigkeit von der PeakForce (Variation wie bei PU9010: 150 – 300 nN) zu erkennen.

7 Ergebnisse: Wasseraufnahme (Bulk)

7.1 Wasseraufnahme des Basisklebstoffs PU9010

Für PU9010 wird zunächst die Wasseraufnahme auf kurzen Zeitskalen betrachtet, d. h. für den Zeitraum bis Erreichen eines Masseplateaus (Abschnitte 7.1.1 und 7.1.2). Konkret werden Kinetik und Thermodynamik der Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten diskutiert unter Berücksichtigung möglicher Einflüsse durch Rücktrocknung während der Wägung und durch Wassereintritt über die Probenränder (Abweichung von eindimensionaler Diffusion). Anschließend wird das Langzeitsorptionsverhalten von PU9010 dargelegt (Abschnitt 7.1.3) und mithilfe von Rücktrocknungsversuchen untersucht, ob die Feuchteauslagerung eine messbare Desorption von Probenmaterial bewirkt (Abschnitt 7.1.4).

7.1.1 Kurzzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F.: Einfluss der Probendicke

Nachfolgender Graph (Abb. 7.1) stellt die relative Masseänderung von ursprünglich trockenem, ungealtertem PU9010 während der Lagerung an 60 °C warmer, mit Wasser gesättigter (100 % r. F.) Luft für verschiedene mittlere Probendicken d_{mean} (1,29/1,70/2,01 mm) dar. Zusätzlich sind aus [45] Daten analoger Experimente mit noch dickeren Proben (3,11 mm; vergleichbare Breite und Länge) veranschaulicht[245]. Die relative Masseänderung ist jeweils vollständig auf die Wasseraufnahme zurückzuführen, da die Desorption von Material aus der Probe für kurze Zeiträume keine messbare Rolle spielt (s. Abschnitt 7.1.4).

Die Verläufe zeigen, dass sich je nach Probendicke zwischen 0,5 d (dünnste Proben mit d_{mean} = 1,29 mm) und 3 d (dickste Proben mit d_{mean} = 3,11 mm) ein Masseplateau einstellt. Die Plateaus der beiden kleinsten Probendicken (1,29 und 1,70 mm) liegen dabei unterhalb jener der beiden größten (2,01 und 3,11 mm), s. auch die zugehörigen Wasserkonzentrationen in Tab. 7.1. Der scheinbare Anstieg der Plateauwerte mit zunehmender Probendicke ist auf die Rücktrocknung an den großen Außenflächen der Proben während der Wägung zurückzuführen: Bei den dünnen Proben fällt der (absolut gesehen je gleich große) rücktrocknungsbedingte Masseverlust prozentual stärker ins Gewicht als bei den dicken Proben. Die Gleichheit der Plateaus für die Dicken von 2,01 und 3,11 mm weist darauf hin, dass die Rücktrocknung ab einer Dicke von etwa 2 mm keinen messbaren Einfluss mehr auf die relative Masseänderung hat. Für verlässliche Gravimetrieexperimente müssen die Proben also mind. ~2 mm dick sein.

[245] In [45] wurden die Proben bei 60 °C in destilliertem Wasser ausgelagert (Wasserimmersion). Die Daten sind mit den Messreihen an feuchter Luft mit 100 % r. F. unmittelbar vergleichbar, da das chemische Potential von Wasser in Luft mit 100 % r. F. genauso groß ist wie in seiner flüssigen Reinphase (s. auch Kap. 5.3.2). Dies ist leicht einsehbar anhand der Tatsache, dass die feuchte Luft mit 100 % r. F. im Experiment gerade mithilfe eines Wasserreservoirs mit destilliertem Wasser generiert wird, die beiden Phasen also im Gleichgewicht zueinander stehen.

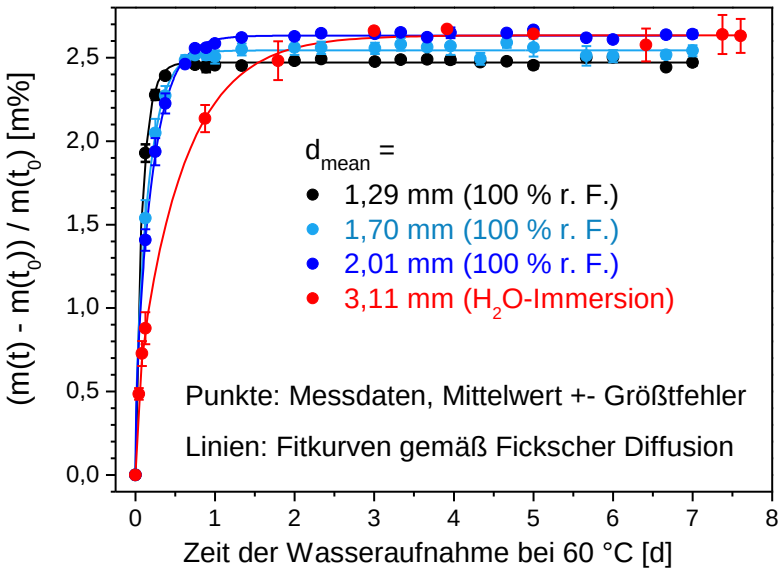


Abb. 7.1: Relative Masseänderung von PU9010 (anfänglich im trockenen Referenzzustand) während der Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. für Proben mit den drei mittleren Dicken d_{mean} = 1,29/1,70/2,01 mm (Rohdaten aus [177]) sowie Vergleich mit Wasserimmersion bei 60 °C von Proben mit d_{mean} = 3,11 mm (Rohdaten aus [45], Probenlänge und -breite je mit den dünneren Proben vergleichbar: 9 x 3,5 cm^2). Die Fehlerbalken sind teils kleiner als die Datenpunkte.

Tab. 7.1: Wasseraufnahme bei 60 °C in Luft mit 100 % r. F. bzw. in Wasser für verschiedene Probendicken: Fitparameter ± Fitstandardfehler des jeweiligen Fits gemäß Fickscher Diffusion (Gl. 5.14, bis 1 Woche Auslagerungszeit) an den Daten in Abb. 7.1

Umgebungs-medium	**mittlere Probendicke [mm]**	**Diffusions-koeffizient [10^{-11} m^2/s]**	**Gleichgewichts-konzentration [m%]**	**Korrelations-quadrat R^2**
Luft mit 100 % r. F.	1,29 ± 0,13	1,97 ± 0,05	1,470 ± 0,005	1,00
Luft mit 100 % r. F.	1,70 ± 0,18	1,92 ± 0,05	1,543 ± 0,006	1,00
Luft mit 100 % r. F.	2,01 ± 0,11	2,08 ± 0,03	2,632 ± 0,005	1,00
Wasserimmersion (Rohdaten aus [45])	3,11 ± 0,31	1,89 ± 0,07	2,634 ± 0,013	1,00

Die Messdaten in Abb. 7.1 lassen sich perfekt durch die Kurvenform der Fickschen Diffusion beschreiben. Neben der sehr guten Übereinstimmung zwischen Messpunkten und Fitkurven ist dies auch durch die ‚perfekten' Korrelationsquadrate (Tab. 7.1) angedeutet; die statistische Absicherung dazu (zufällig verteilte Fitresiduen) ist in Anhang 13.3 zu finden. Die phänomenologische Eignung des Fickschen Diffusionsmodells bedeutet jedoch nicht, dass das Modell selbst zutrifft. Wie in Kap. 5.3.3 erwähnt, basiert es auf der thermodynamisch grundsätzlich falschen Annahme, dass der Stofftransport durch Konzentrationsgradienten (vs. Gradienten im chemischen Potential) angeschoben wird. Zudem kann nicht allgemein vorausgesetzt werden, dass der Eintritt des Diffusanten (hier: Wasser) in das Medium quasi-instantan, also ohne ‚Übergangswiderstand', erfolgt. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass das Ficksche Modell Wechselwirkung zwischen Diffusant und Medium vernachlässigt und dass das Wasser nachweislich mit der PU-Matrix wechselwirkt (s. Kap. 8.1.1).

Die Fickschen Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich für die verschiedenen Dicken im Rahmen des Fitfehlers nicht voneinander; Mittelwert und Größtfehler betragen $(2{,}0 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-11}$ m^2/s (s. Tab. 7.1). Anders als bei der Wassergleichgewichtskonzentration wirkt sich die je nach Probendicke unterschiedlich stark gewichtete Rücktrocknung während der Wägung also nicht auf die gemessene Diffusionskinetik aus. Dies bedeutet ebenfalls, dass bis mind. einer Dicke von 3 mm von *eindimensionaler* Diffusion ausgegangen werden darf, d. h. dass die Wasseraufnahme über die Seitenflächen nicht signifikant ist[246]. Unter Berücksichtigung der oben konstatierten Mindestprobendicke von 2 mm ergibt sich also, dass sowohl 2 mm und 3 mm dicke Proben zur Behandlung als eindimensionales Problem geeignet sind. Für die im Folgenden vorgestellten gravimetrischen Untersuchungen an PU9010 wurden stets Proben mit einer Dicke von 2 mm verwendet.

7.1.2 Kurzzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten

Nach der Ermittlung einer experimentell geeigneten Probendicke (Abschnitt 7.1.1) kann die Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten (29/67/95/100 % r. F.) betrachtet werden. Die entsprechenden zeitlichen Verläufe der relativen Masseänderung (= Wasserkonzentration in PU9010, s. Anmerkungen in Abschnitt 7.1.1 und 7.1.4) sind in Abb. 7.2 samt Fitkurven gemäß Fickscher Diffusion dargestellt, und die zugehörigen Fitergebnisse sind, samt Angabe des absoluten Wassergehalts der Luft, in Tab. 7.2 zusammengetragen.

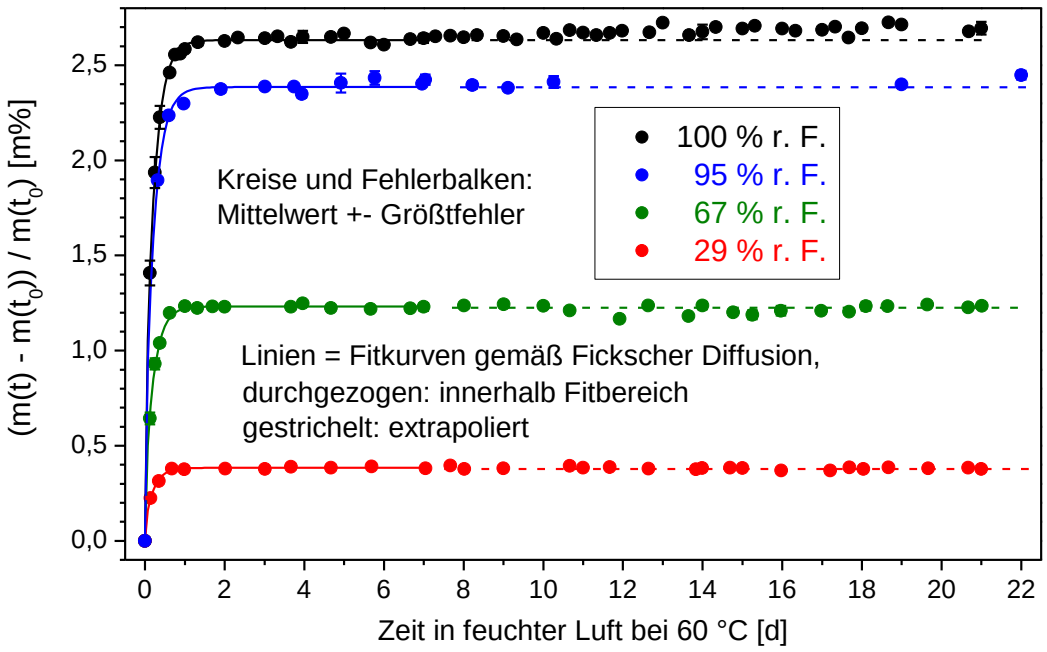


Abb. 7.2: Relative Masseänderung von anfänglich trockenem, ungealtertem PU9010 während der Lagerung in Luft bei 60 °C mit verschiedenen Luftfeuchten (Rohdaten für 100 % r. F. aus [177]) samt Fitkurven gemäß Fickscher Diffusion (Gl. 5.14). Die Fehlerbalken sind teils kleiner als die Datenpunkte.

[246] Wenn dies der Fall wäre, würden die gemäß 1D-Diffusion ermittelten Diffusionskoeffizienten den wahren Diffusionskoeffizienten mit steigender Probendicke zunehmend überschätzen.

Tab. 7.2: Wasseraufnahme von PU9010 bei 60 °C in Luft verschiedener Feuchtegehalte: Probendicke (Mittelwert ± Größtfehler) sowie Fitparameter ± Standardfehler der Kurvenanpassung gemäß Fickscher Diffusion (Gl. 5.14, bis 1 Woche Auslagerungszeit) für die Daten in Abb. 7.2

relative Luftfeuchte [%]	absoluter H_2O-Gehalt der Luft [g(H_2O)/kg(Luft)]	mittlere Probendicke [mm]	Diffusionskoeffizient [m^2/s]	Gleichgewichtskonzentration von H_2O in PU9010 [m%]	Korrelationsquadrat
29	38	1,95 ± 0,04	$(2,09 \pm 0,09)\cdot10^{-11}$	0,384 ± 0,002	1,00
67	94	2,00 ± 0,07	$(2,14 \pm 0,05)\cdot10^{-11}$	1,232 ± 0,004	1,00
95	143	2,00 ± 0,07	$(1,98 \pm 0,08)\cdot10^{-11}$	2,385 ± 0,010	1,00
100	152	2,01 ± 0,11	$(2,08 \pm 0,03)\cdot10^{-11}$	2,632 ± 0,005	1,00

Analog zum bereits diskutierten Verlauf für 100 % r. F. (Abschnitt 7.1.1) wird auch bei den kleineren Luftfeuchten nach ca. 1 d ein Masseplateau erreicht, und die Kurven gehorchen der Fickschen Diffusion (Fit bis 1 Woche, statistische Verifikation über Phasenhäufigkeitstests s. Anhang 13.3). Die Fickschen Diffusionskoeffizienten sind für alle Luftfeuchten gleich, d. h. die Diffusionskinetik hängt nicht von der Wasserkonzentration ab. Insgesamt ist die Wasseraufnahme im gesamten Wasserkonzentrationsbereich durch das Ficksche Modell mit ein und demselben Diffusionskoeffizienten beschreibbar, welcher $(2,1 \pm 0,1)\cdot10^{-11}$ m^2/s beträgt (Mittel und Größtfehler der Werte in Tab. 7.2, ≙ Werte aus Abschnitt 7.1.1). Praktische Konsequenz ist, dass Wasserkonzentrationsprofile für unterschiedliche Auslagerungsfeuchten und/oder -dauern stets gemäß Fickscher Diffusion berechenbar sind. Konkret wird dies bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen genutzt (Kap. 8.1.1).

Das nach ca. 1 d erreichte Wasserkonzentrationsplateau bleibt für Luftfeuchten bis 95 % r. F. mind. 3 Wochen lang erhalten. Bei 100 % r. F. zeichnet sich hingegen ca. 1 Woche nach Erreichen des ersten Plateaus ein weiterer Masseanstieg ab. Dies deutet auf einen zweiten Wasseraufnahmemechanismus bei hohen Wassergehalten hin, was im nächsten Kapitelabschnitt näher betrachtet wird.

Zum Abschluss des Kapitelabschnitts soll das Löseverhalten von PU9010 gegenüber Wasser betrachtet werden. Hierzu ist in Abb. 7.3 die Wasserkonzentrationen der Masseplateaus[247] als Funktion der relativen Luftfeuchte bzw. des Wasserdampfpartialdrucks aufgetragen. Wie thermodynamisch zu erwarten, steigt die Sättigungskonzentration von Wasser in PU9010 mit zunehmender Wasserkonzentration in der umgebenden Luft (d. h. mit zunehmendem chemischen Potential des Wassers in der Luft, s. Kap. 5.3.2). Der Verlauf ist spätestens ab einer relativen Feuchte von 30 % linksgekrümmt. Die Linkskrümmung ist charakteristisch für eine endotherme Mischung (s. die in Kap. 5.3.2 vorgestellten Lösungsmodelle), wobei insb. bei hohen Teilchenkonzentrationen (hier: Wasserkonzentration) eine Tendenz zur Clusterbildung (hier: Wassercluster) vorliegt (siehe auch

[247] Diese sind gemäß der Fickschen Diffusion selbstverständlich als Gleichgewichtskonzentrationen für Wasser in PU9010 zu werten. Im Fall der Lagerung bei 100 % r. F. handelt es sich allerdings genau genommen, in Anbetracht der Vorläufigkeit des Masseplateaus (leichter Masseanstieg ab etwa 1 Woche Auslagerung, s. o.), nicht um ein Gleichgewicht.

Zusammenfassung der Literatur hierzu in Kap. 3.4). Die Möglichkeit der Clusterbildung wird im nächsten Kapitelabschnitt und in Kap. 8.1 näher diskutiert.

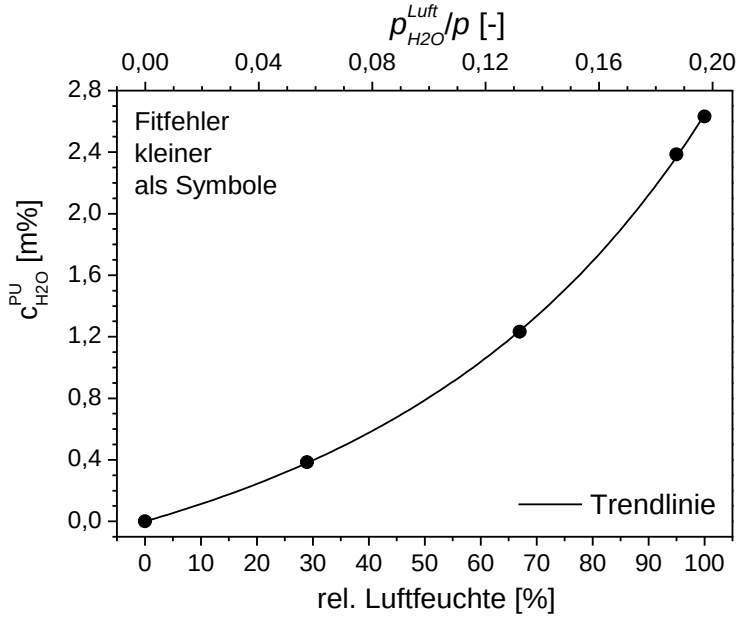


Abb. 7.3: Wassergleichgewichtskonzentration in PU9010 bei 60 °C (Werte aus Tab. 7.2) als Funktion der relativen Luftfeuchte und des Wasserdampf-Partialdrucks

Die bei den verschiedenen Luftfeuchten ermittelten Wassergleichgewichtskonzentrationen dienen der Untersuchung des kalorischen Glasübergangs und der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (s. Kap. 8.1.3). Da die mechanischen Eigenschaften nicht nur bei der hier vorliegenden Temperatur von 60 °C, sondern auch bei 26 °C und 40 °C betrachtet werden, wird abschließend noch auf die Temperaturabhängigkeit der Wassergleichgewichtskonzentration eingegangen. Diese ist für die hier betrachtete Temperaturspanne nur sehr schwach ausgeprägt: Bei 25 °C beträgt die maximale Wasserkonzentration 2,48 ± 0,01 m% (Lagerung in destilliertem Wasser [28], äquivalent zur Lagerung in feuchter Luft mit 100 % r. F., Erklärung s. o.) und ist somit nur geringfügig kleiner als jene bei 60 °C (2,632 ± 0,005 m%, s. Tab. 7.2); die Sättigungskonzentration bei 45 °C ist mit 2,64 ± 0,01 m% [28] im Rahmen des Messfehlers sogar genauso groß wie bei 60 °C. Die thermodynamisch bedingte Desorption von Wasser bei Abkühlen von 60 °C auf die mechanischen Messtemperaturen von 26 °C bzw. 40 °C ist also vernachlässigbar.

7.1.3 Langzeit-Wasseraufnahme bei 60 °C und hohen relativen Luftfeuchten

Der bei 60 °C, 100 % r. F. angedeutete Masseanstieg nach Erreichen des Masseplateaus kann anhand von Langzeitdaten näher untersucht werden. Hierfür ist in Abb. 7.4 die relative Masseänderung für die Auslagerung an 60 °C warmer Luft mit 95 % bzw. 100 % r. F. während der gesamten Alterungszeit von 1 Jahr nach Erreichen des anfänglichen Masseplateaus (ab 1 Woche Alterung) dargestellt. Wie bei den zeitlichen Verläufen bis 3 Wochen (Abschnitt 7.1.2) bereits angedeutet, ist

im Fall der Auslagerung bei 100 % r. F. eine leichte Massenzunahme nach Erreichen des anfänglichen Plateaus zu verzeichnen. Diese mündet nach ca. 3 Monaten in ein zweites Masseplateau und resultiert in einer zusätzlich aufgenommenen Wassermenge von ca. 0,05 m%, also einer Massenzunahme von etwa 2 % in Relation zum ersten Plateau (Wert des zweiten Plateaus: 2,67 m% vs. Wert des ersten Plateaus: 2,62 m%). Es liegt also ein zweiter, langsamer Wasseraufnahmemechanismus vor. Im Fall der Lagerung bei 95 % r. F. ist die Wassermenge in PU9010 hingegen ab Erreichen des Masseplateaus mind. 1 Jahr lang konstant. Dies bestätigt den in Abschnitt 7.1.2 gezogenen Schluss, dass der zweite Sorptionsmechanismus erst bei hohen Wassergehalten nahe der Sättigungskonzentration bei 100 % r. F. greift.

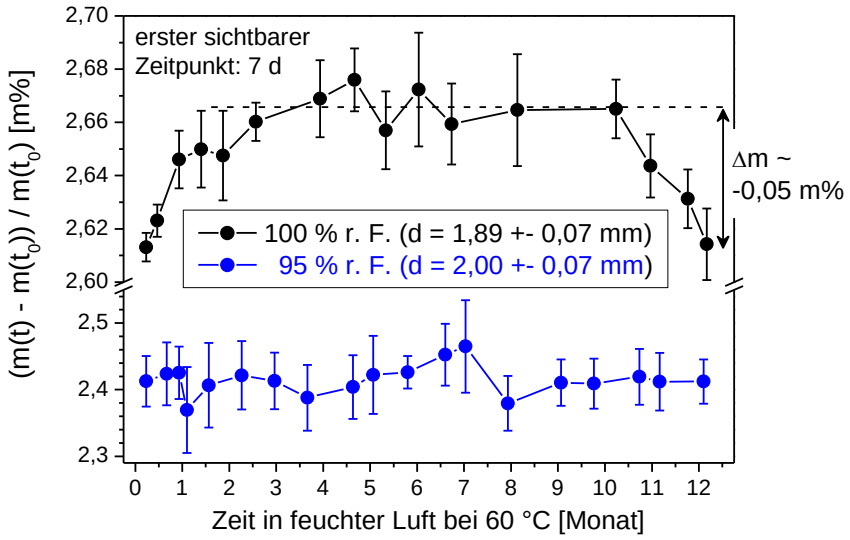


Abb. 7.4: Relative Masseänderung von anfänglich trockenem, ungealtertem PU9010 während der Langzeitlagerung bei 60 °C und 95 % bzw. 100 % r. F. (Lagerungszeiten zwischen 1 Woche und 1 Jahr)

Ab etwa 10 Monaten Alterung bei 60 °C und 100 % r. F. ist ein Masseverlust zu verzeichnen, der bis zur maximalen Alterungszeit von 12 Monaten zufällig so groß ist wie die durch den zweiten Aufnahmemechanismus bedingte Wasseraufnahme (0,05 m%). Dieser Masseverlust wird durch Rücktrocknungsversuche bestätigt und im zugehörigen Kapitelabschnitt (7.1.4) diskutiert. Zunächst soll noch näher auf das Wesen des zweiten Wasseraufnahmemechanismus eingegangen werden. Wie in Abb. 7.5 oben zu sehen, werden die Gravimetrieproben ab ca. 3 Wochen Lagerung bei 60 °C, 100 % r. F.[248] merklich opak (trüb). Bei erneuter Rücktrocknung geht die Opazität verloren (s. auch Querschnitte von am Rand rückgetrockneten Zugproben in Abb. 7.5 unten), und bei leicht geringeren Wassergehalten (Lagerung bei 95 % r. F., $c_{H2O} \approx 2{,}4$ m%, ≙ ~90 % der Sättigungskonzentration für 60 °C, 100 % r. F.) ist sie in erster Linie nicht zu beobachten[249].

[248] Diese Lagerungszeit ist äquivalent zur Alterungszeit ab Erreichen des ersten Wassersättigungsplateaus, da letzteres für die vorliegenden Proben bereits nach 1 d (vernachlässigbar gegenüber 3 Wochen) vorliegt.
[249] Zusätzlich zur Opazität ist eine Intensivierung der gelb-orangenen Färbung zu beobachten, welche auch nach der Rücktrocknung vorhanden ist. Die gelb-orangene Farbe bzw. deren Intensivierung ist auf die aromatischen Strukturen der Isocyanatkomponente zurückzuführen, was in Kap. 9.1.1.1 diskutiert wird.

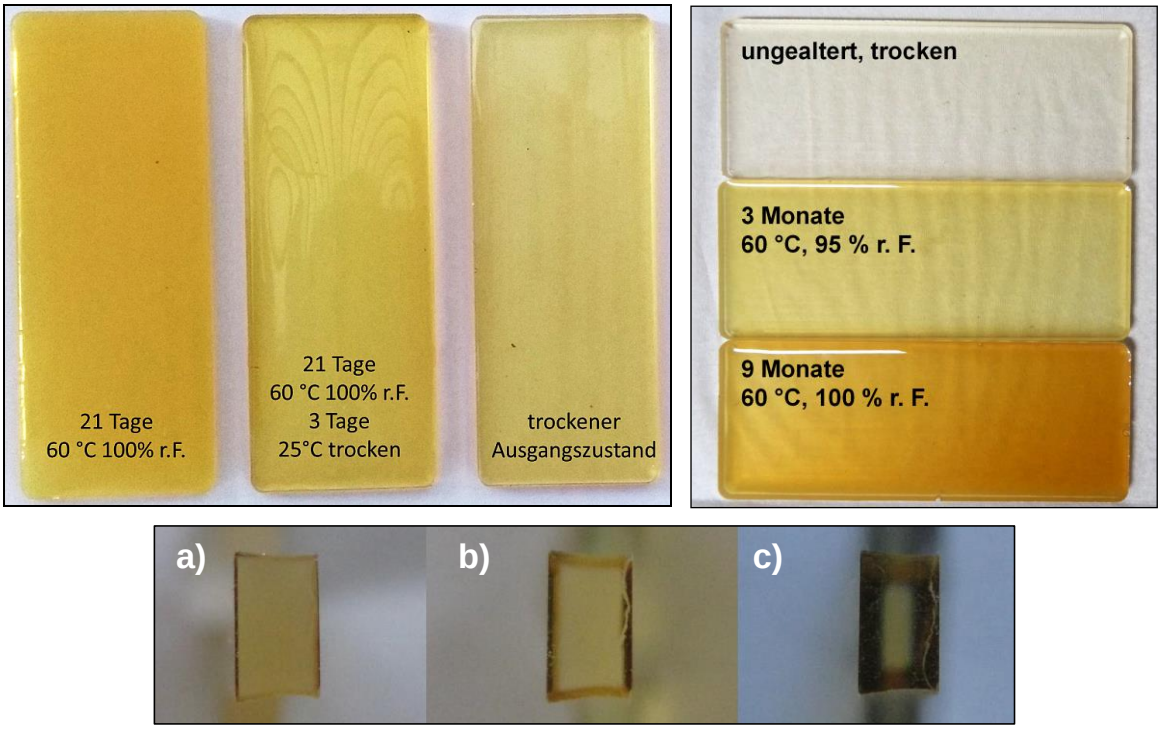


Abb. 7.5: Oben: Gravimetrieproben für die Zustände ‚ungealtert', ‚3 Wochen gealtert bei 60 °C, 100 % r. F.' und ‚3 Wochen gealtert bei 60 °C, 100 % r. F. + rückgetrocknet' (links, nach [177]) sowie ‚ungealtert', ‚3 Monate gealtert bei 60 °C, 95 % r. F.' und ‚9 Monate gealtert bei 60 °C 100 % r. F.' (rechts). Die Streifen auf der mittleren Probe im linken Bild stammen von der Reflektion der Zimmerdecke an der Probenoberfläche; die Streifen hinter den Proben im rechten Bild stammen von der Unterlage (gewelltes dünnes Papier), d. h. es handelt sich nicht um Interferenzmuster.
Unten: Querschnittsfläche einer Zugprobe von PU9010 nach mind. 4 Wochen Wasserimmersion bei 60 °C: a) direkt nach Entnahme aus dem Wasser b) nach ca. 2,5 h Trocknung an Raumluft c) nach ca. 24 h Trocknung an Raumluft [45]

Die Opazität tritt also, genau wie die zusätzliche Wasseraufnahme bei 100 % r. F., nur bei hohen Wassergehalten nahe des Sättigungswerts und bei längeren Auslagerungszeiten auf. Dies deutet darauf hin, dass Langzeitwasseraufnahme und Opazität durch denselben Mechanismus bedingt sind. Zur Aufklärung des Mechanismus hinter der Ausbildung der Opazität (ausgehend von transparenten, gelblichen Proben, s. insb. Abb. 7.5 rechts oben) ist es hilfreich, die zugrunde liegende optische Ursache zu betrachten. Im vorliegenden Fall kommt nur die Mie-Streuung des (sichtbaren) Lichts infrage, da die optische Erscheinung von (fast oder ganz wassergesättigtem) PU9010 weißlich-trüb ist und keinen Blaustich enthält, wie es bei der Rayleigh-Streuung der Fall wäre[250]. Gemäß der Mie-Streuung ist PU9010 im opaken Zustand ein dielektrisches, isotropes Medium mit sphärischen Streuzentren (statistisch verteilt) in der Größenordnung der Lichtwellenlänge[251]. Letztere

[250] Bei der Rayleigh-Streuung wird bevorzugt Licht kleiner Wellenlängen gestreut, d. h. bei sichtbarem Licht enthält das Streulicht besonders viel Blauanteile und weniger Rotanteile. Bei der Mie-Streuung kommt es hingegen nicht zu einer ‚Farbselektion' im sichtbaren Bereich.

[251] In der Literatur werden i. d. R. folgende grobe Bereiche angegeben: Die Rayleigh-Streuung dominiert, wenn der Streuparameter x (= Quotient aus Partikelumfang und Wellenlänge λ im Medium) viel kleiner als 1 ist (z. B. Partikelgröße < 0,1 λ [271]), und die Mie-Streuung dominiert für $x \approx 1$ [271-274]. Bei großen Partikeln mit $x >> 1$ (z. B. $x > 10$ [274]) erfolgt schließlich der Übergang zur optischen Streuung.

besitzen einen anderen Brechungsindex als das umgebende Medium, also die PU-Matrix. PU9010 ist im opaken Zustand also heterogen, wobei die streuenden Partikel hier Durchmesser von 10^1 bis 10^2 nm besitzen[252]. Angesichts der oben konstatierten Tendenz zur Bildung von Wasserclustern liegt nahe, dass es sich bei den Streuzentren gerade um Wassercluster, also näherungsweise sphärische, wasserreiche Bereiche in der PU-Matrix handelt. Die Opazität bildet sich, wie oben eruiert, erst bei hohen Wasserkonzentrationen nahe dem Sättigungswert aus. Möglicherweise sammelt sich Wasser bei hohen Wassergehalten verstärkt in freien Volumina an, welche bereits im trockenen Zustand vorhanden waren und durch die Ansammlung von Wasser bzw. die dann entstehenden Brechungsindexunterschiede ‚sichtbar' gemacht werden. Die mit der Ausbildung der Opazität einhergehenden Umlagerungen im Netzwerk führen offensichtlich zu einer zusätzlichen, schwach ausgeprägten Wasseraufnahme. Die Bildung von Wasserclustern ab einer kritischen Wasserkonzentration wird in den Kapiteln zur Kurz- und Langzeitalterung (Kap. 8 und 9) experimentell belegt. Die dort vorgestellten Ergebnisse zeigen außerdem, wie Wasser vor der Bildung der Wassercluster (d. h. bei kleineren Wasserkonzentrationen) bzw. ansonsten im PU-Netzwerk vorliegt, nämlich als Solvatationshülle um die Kettensegmente (Anlagerung u. a. an Urethangruppen, s. Kap. 8.1.1). Erst bei fortgeschrittener Solvatation der PU-Matrix (d. h. nahe der Sättigung der Wechselwirkungspartner) assoziiert das Wasser vermehrt mit sich selbst (Clusterbildung und -wachstum).

7.1.4 Rücktrocknung nach Auslagerung in feuchter Luft bei 60 °C

Durch Vergleich der Masse hygrothermal gealterter, rückgetrockneter Proben mit der ursprünglichen Trockenmasse (vor Alterung) kann festgestellt werden, ob es zu einem alterungsbedingten Materialverlust kommt. Bei letzterem kann es sich um die Desorption von während der Alterung entstandenen Degradationsprodukten handeln, aber auch um schon im ungealterten Netzwerk vorhandene niedermolekulare Bestandteile. Letztere wurden für PU9010 durch NMR-Messungen explizit nachgewiesen (Amine aus der Reaktion von MDI mit Wasser [29]). Nachfolgender Graph (Abb. 7.6) zeigt die relative Masseänderung (bezogen auf die Trockenmasse ungealterter Proben) kurz vor und nach Erreichen des jeweiligen Masseplateaus der vollständig rückgetrockneten Proben, und Tab. 7.3 fasst die prozentuale Masseänderung gealterter, rückgetrockneter Proben relativ zur ursprünglichen Trockenmasse für verschiedene Alterungshistorien zusammen.

Im Fall der hygrothermalen Kurzzeitalterung von 3 Wochen bei 60 °C und 29/67/100 % r. F. besitzen die Proben nach vollständiger Rücktrocknung wieder ihre ursprüngliche Trockenmasse (vor der Alterung), d. h. die hygrothermale Kurzzeitalterung führt zu keinem messbaren Materialverlust[253].

[252] Dies folgt aus dem Kriterium $x \approx 1$ für die Mie-Streuung (s. Fußnote 251) im hier vorliegenden Fall von Licht im sichtbaren Bereich (Vakuumwellenlänge 400 – 700 nm) und einem Brechungsindex für PU9010 im sichtbaren Bereich von etwa 1,5.

[253] Gemäß dem Geruch der hygrothermal alternden PU9010-Proben (sofort mit Beginn der Alterung) treten tatsächlich niedermolekulare Stoffe aus. Die desorbierte Masse ist aber offensichtlich so klein, dass sie gravimetrisch nicht nachweisbar ist.

Im Umkehrschluss bedeutet dies (vgl. Abschnitt 7.1.1) dass Masseänderungen in diesem Alterungszeitraum vollständig der Wasseraufnahme zuordenbar sind. Im Fall der Langzeitalterung (1 Jahr) bei 60 °C, 100 % r. F. ist bei den rückgetrockneten Proben ein Masseverlust von ~0,05 m% gegenüber den ungealterten Proben zu verzeichnen. Dieser Wert ist gerade so groß wie die Massenabnahme derselben Proben im noch wassergesättigten Zustand im Alterungszeitraum zwischen 10 und 12 Monaten (s. Abschnitt 7.1.3). Es handelt also um denselben Masseverlust. Dieser wird erst ab 10 Monaten messbar und kann somit nur durch die Desorption von Abbauprodukten bedingt sein, welche erst während längerer Alterungszeiträume in messbarer Menge entstanden sind. Die Gravimetrie zeigt somit, dass es spätestens ab 10 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. zu einer chemischen Degradation des PU-Netzwerks kommt. Gemäß Untersuchungen in [29] (Gaschromatographie sowie Massen- und Kernspinresonanzspektroskopie) handelt es sich (alleinig oder u. a.) um die Hydrolyse von Urethangruppen, im Zuge derer niedermolekulare Fragmente auf Basis von MDI sowie auf Basis von Wiederholeinheiten von Propylenethertriol und -diol entstehen[254].

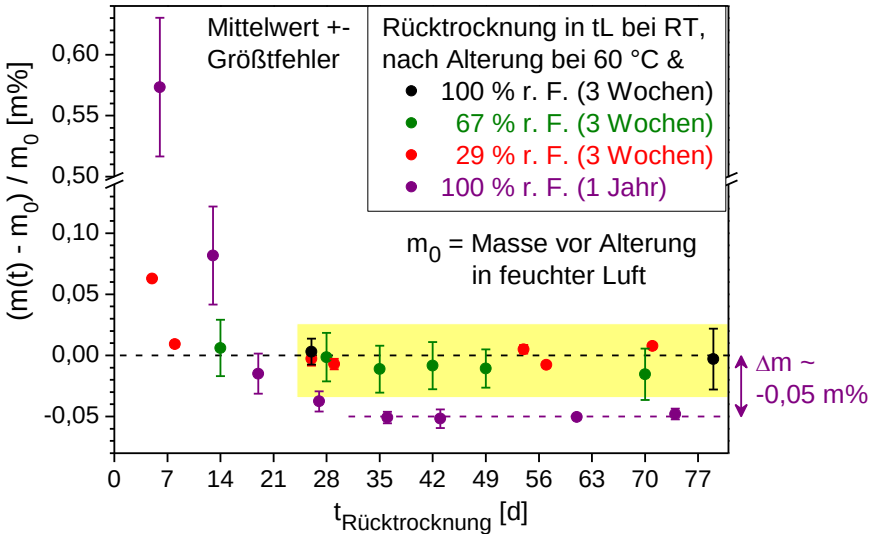


Abb. 7.6: Relative Masseänderung von PU9010 (bezogen auf die Trockenmasse vor der Alterung, m_0) während Rücktrocknung in getrockneter Luft (Taupunkt -56 °C) bei Raumtemperatur ausgehend von verschiedenen Alterungszuständen (3 Wochen/1 Jahr bei 60 °C und 29/67/100 % r. F.).

Tab. 7.3: Masse der gealterten (60°C, verschiedene Luftfeuchten) und rückgetrockneten (Raumtemperatur, getrocknete Luft) Proben, $m_{Rück}$, bezogen auf die Trockenmasse vor der Alterung, m_0

Dauer der Alterung (60 °C, feuchte Luft)	**relative Feuchte der Luft bei 60 °C [%]**	**$m_{Rück}$ / m_0 [m%]**
3 Wochen	29	0,000 ± 0,012
3 Wochen	67	-0,009 ± 0,024
3 Wochen	100	-0,006 ± 0,012
1 Jahr	100	-0,050 ± 0,009

[254] Die Ergebnisse der zitierten Quelle wurden für die Wasserimmersion bei 60 °C generiert, welche thermodynamisch äquivalent ist zur Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., s. Fußnote 245. Der Nachweis der Hydrolyse der Urethangruppen und der Abbauprodukte erfolgte bereits für 2 – 3 Monate lang gealterte Proben.

7.2 Wasseraufnahme des Industrieklebstoffs Körapur

7.2.1 Rücktrocknung nach Nachvernetzung in feuchter Luft

Vor Beginn der Wasserabsorptionsversuche müssen die feucht vernetzten Körapur-Proben rückgetrocknet werden zum Erreichen der Trockenmasse. Wie in Abb. 7.7 gezeigt, dauert dies bei Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur und der vorliegenden Probendicke von ca. 2,5 mm ca. 2 Monate[255].

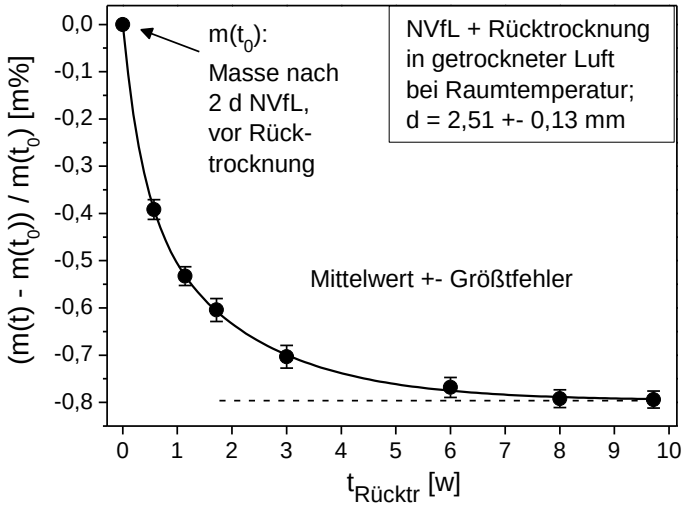


Abb. 7.7: Relative Masseänderung von Körapur während der Rücktrocknung (‚w' = Woche) bei Raumtemperatur in getrockneter Luft (Taupunkt -56 °C) ausgehend vom feucht vernetzten Zustand (2 d NVfL)

7.2.2 Wasseraufnahme bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten

Die Wasserabsorption von Körapur bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten ist in Abb. 7.8 durch die Auftragung der relativen Masseänderung (bzgl. der Trockenmasse, s. Abschnitt 7.2.1) gegen die Auslagerungszeit veranschaulicht. Es ist zu betonen, dass Körapur heterogen ist (mind. zwei Phasen: PU-Matrix und Füllstoffpartikel aus Calcit, s. Kap. 4.2) und die Wasseraufnahme hier durch einen Effektivmedienansatz behandelt wird. Real finden mehrere gekoppelte Wassertransportprozesse mit unterschiedlicher Kinetik statt, mind. der Transport durch die PU-Matrix und die Wasseraufnahme durch die Calcitpartikel. Zudem sei vorweggenommen, dass der Masseverlust durch Desorption von Probenmaterial für die hier betrachtete Alterungszeit max. 0,05 m% beträgt und somit keine signifikanten Auswirkungen auf die Kurven hat (s. Abschnitt 7.2.3), d. h. letztere können unmittelbar mit der Wasseraufnahme korreliert werden. Für relative Luftfeuchten bis mind. 67 % ist die Wasseraufnahme makroskopisch durch Ficksche Diffusion beschreibbar, was anhand der sehr guten Übereinstimmung der entsprechenden Messdaten mit der Fitkurve bis zum Masseplateau ab

[255] Dieser Rücktrocknungszeitraum ist deutlich größer als jene, die zum Erreichen stabiler kalorischer (5 d, s. Kap. 6.2.2) bzw. mechanischer (2 Wochen, s. Kap. 6.2.3.1) Eigenschaften benötigt werden. Dies liegt im Wesentlichen an Unterschieden in der Probengeometrie (Gravimetrieproben dicker als die ca. 1 mm dicken Platten für die DSC-Proben und breiter als die 4 – 15 mm breiten Zugproben) und der unterschiedlichen Auflösbarkeit wasserbedingter Effekte je nach Messmethode bzw. abgetasteter Probeneigenschaft.

ca. 2 d (Abb. 7.8 oben; statistische Verifikation anhand Phasenhäufigkeitstest s. Anhang 13.3.3) sowie dem hohen Korrelationsquadrat und den kleinen Fitfehlern (s. Tab. 7.4) deutlich wird.

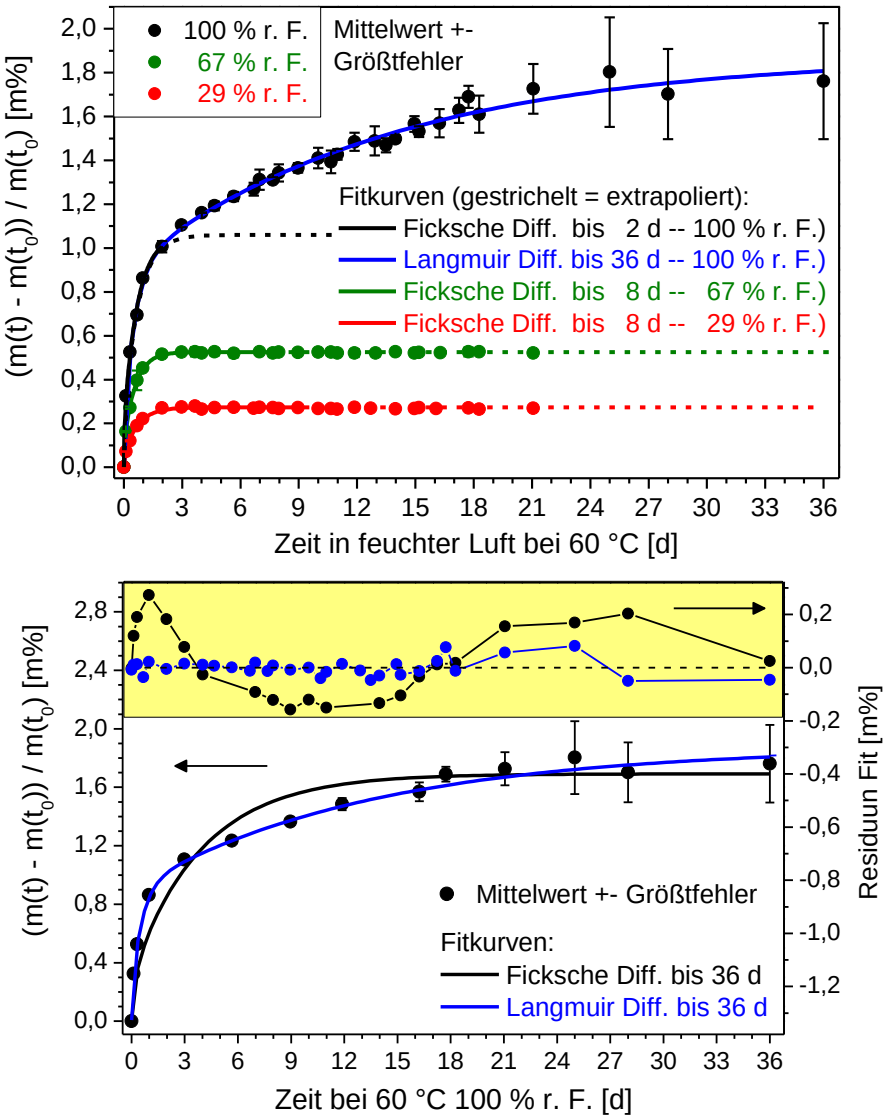
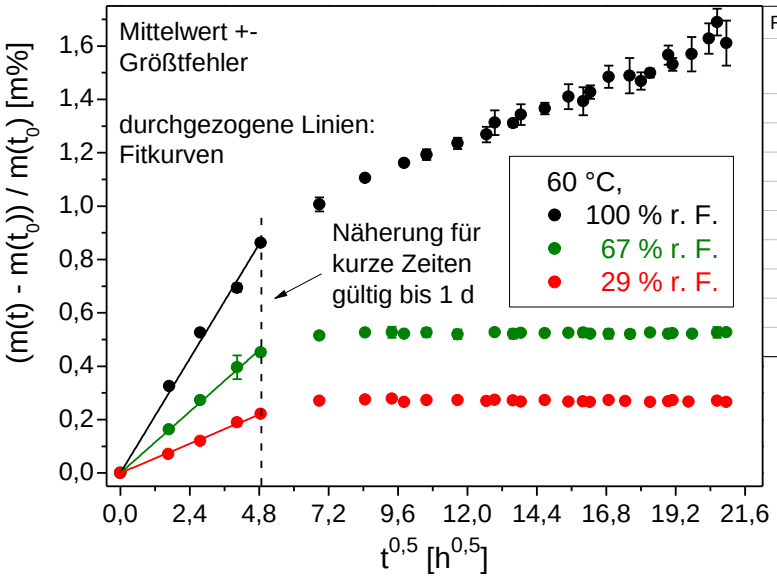


Abb. 7.8: Relative Masseänderung von Körapur (bzgl. anfänglicher Trockenmasse; Fehlerbalken teils kleiner als Datenpunkte) während 36 d Auslagerung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. samt Fitkurven gemäß Fickscher bzw. Langmuir-Diffusion (Gl. 5.14 bzw. Gl. 5.20, oben, Fitbereiche s. Graph) sowie Fitresiduen der Fickschen und Langmuirschen Fits für 60 °C, 100 % r. F. bis 36 d (unten)

Tab. 7.4: Wasseraufnahme bei 60 °C in Luft verschiedener Feuchtegehalte: mittlere Probendicke und Fitparameter ± Standardfehler der Anpassung der Daten von Abb. 7.9 gemäß Fickscher Diffusion (Gl. 5.14) und bei 100 % r. F. auch gemäß Langmuir-Diffusion (Werte in blau, Gl. 5.20)

rel. Luftfeuchte [%]	Probendicke [mm]	Fitbereich [d]	Diffusionskoeffizient [10^{-11} m^2/s]	Gleichgewichtskonzentration [m%]	β [10^{-7} s^{-1}]	γ [10^{-7} s^{-1}]	Korr.-quadrat R^2
29	2,49 ± 0,15	0 - 8	1,02 ± 0,05	0,273 ± 0,002	/	/	1,00
67	2,52 ± 0,24	0 - 8	1,28 ± 0,02	0,526 ± 0,002	/	/	1,00
100	2,52 ± 0,17	0 - 2	1,05 ± 0,11	1,06 ± 0,04	/	/	1,00
		0 - 36	1,25 ± 0,15	1,88 ± 0,04	9 ± 1	8 ± 1	0,99

Spätestens bei Lagerung an wassergesättigter Luft (60 °C, 100 % r. F.) weicht die Wasseraufnahme deutlich vom Fickschen Verhalten ab: Ein Masseplateau wird nicht wie bei den kleineren Luftfeuchten nach ca. 2 d erreicht, sondern ist erst nach etwa 3 Wochen angedeutet. Ein Fickscher Fit ist hier nur bis 2 d bzw. bis ca. 1 m%, also bis weit vor Erreichen des Masseplateaus, erfolgreich (Abb. 7.8 oben und Tab. 7.4); ein Fit bis einschließlich dem Plateau (bis 36 d) weist hingegen starke Abweichungen von den Messdaten auf (s. Abb. 7.8 unten). Dass das Wasserabsorptionsverhalten bei 60 °C, 100 % r. F. zu Anfang der Wasseraufnahme noch Ficksch ist, wird auch durch die Auftragung der Masseänderung gegen die Wurzel der Zeit deutlich (Abb. 7.9): Die Kurvenanpassung mit der Näherungslösung für kleine Zeiten (Fit im linearen Anfangsbereich der Auftragung) liefert für die drei Luftfeuchten im Rahmen des Fitfehlers gleiche Werte für den (effektiven) Diffusionskoeffizienten, wobei diese mit jenen oben diskutierter Fits übereinstimmen (Mittelwert ± Größtfehler der Werte aus Tab. 7.4: $D = (1{,}03 \pm 0{,}15)\cdot 10^{-11}$ m^2/s, Mittelwert ± Größtfehler der Werte aus Abb. 7.9: $D = (1{,}15 \pm 0{,}15)\cdot 10^{-11}$ m^2/s). Der qualitative Unterschied zwischen der Wasserabsorption bei kleinen bis mittelhohen Luftfeuchten und jener bei 100 % r. F. weist darauf hin, dass in Körapur ab einer gewissen Wasserkonzentration andere Transportmechanismen (bzw. eine andere Kombination davon) aktiv sind als bei kleineren Wassergehalten. Hinsichtlich der Calcitpartikel ist wahrscheinlich, dass diese bei höheren Wassergehalten, und zwar nahe der Sättigung der PU-Matrix mit Wasser, verstärkt als Senken fungieren[256]. Dieser Sachverhalt motiviert die Anwendung des in



R^2	0,99	1,00	1,00
		Wert	Standard fehler
	a	2,52	0
	D	9,9E-12	4E-13
	c_sat	1,06	0
	a	2,52	0
	D	1,15E-11	3E-13
	c_sat	0,526	0
	a	2,49	0
	D	9,5E-12	3E-13
	c_sat	0,273	0

Abb. 7.9: Daten der relativen Masseänderung von Abb. 7.8 aufgetragen gegen die Wurzel der Zeit samt Fitkurven gemäß der Näherung der Fickschen Diffusion für kleine Zeiten (Gl. 5.15, Fit bis 1 d, links) und der Ergebnistabelle der Fits (rechts; *a* = Dicke in mm, *D* = Diffusionskoeffizient in m^2/s, *c_sat* = Sättigungskonzentration in Masseprozent übernommen von Tab. 7.4)

[256] Begünstigt wird dies voraussichtlich durch die bekanntlich starke Adsorption von Wasser an Calcit (bis hin zur Chemisorption) [275]. In Anwesenheit von Wasser *und* CO_2 kann Calcit zudem auch gelöst werden (Bildung von Calciumionen, Ca^{2+}, und Hydrogencarbonationen, HCO_3^-) [275]. Gemäß der IR-Spektroskopie an feuchten, bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Proben (s. Kap. 8.2.1) findet ein Lösen jedoch nicht wesentlich statt, denn die für Calcit charakteristische Bande bei 712 cm^{-1} zeigt keine Intensitätsabnahme.

Kap. 5.3.3 vorgestellten des Langmuir-Modells. Tatsächlich können die Daten für 60 °C, 100 % r. F. bis 36 d gut durch die Langmuir-Diffusion beschrieben werden: Die entsprechende Fitkurve stimmt gut mit den Messdaten überein (s. Abb. 7.8 inkl. Fitresiduen), das Korrelationsquadrat ist hoch, und die Fitfehler sind klein (max. 12 %, s. Tab. 7.4). Außerdem stimmt die Sättigungskonzentration gemäß Fit (1,88 ± 0,04 m%, Tab. 7.4) mit dem Plateauwert der Messung überein (Mittelwert ± Größtfehler der Messwerte von 21 – 36 d: 1,8 ± 0,3 m%). Die Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. ist also über einen Effektivmedienansatz mittels Langmuir-Modell beschreibbar. Der Langmuirsche Diffusionskoeffizient ist dabei so groß wie die Fickschen Diffusionskoeffizienten (s. Tab. 7.4)[257], d. h. die effektive Transportkinetik ist für alle Luftfeuchten bzw. Wassergehalte in Körapur gleich.

Das bei 60 °C, 100 % r. F. nach ca. 3 Wochen erreichte Masseplateau ist ~2 Wochen stabil. Wie in Abb. 7.10 zu sehen, wird es für längere Alterungszeiten (ab ~5 Wochen) von einer zweiten Wasseraufnahmephase abgelöst. Letztere mündet nach 3 – 4 Monaten (ca. 4 – 5 Monate Gesamtalterungszeit) in ein zweites Masseplateau, welches bis ca. 10 Monaten erhalten bleibt. Ähnlich wie bei PU9010 wird also bei hohen Wassergehalten ein weiterer, langsamer Wasseraufnahmemechanismus aktiv. Auffällig ist dabei die deutliche Zunahme der Messstreuung und die im Vergleich zu PU9010 viel stärkere Ausprägung der zusätzlichen Massezunahme (Anstieg von ~1,9 m% auf 3 m%, d. h. relativer Anstieg um 50 %, vs. PU9010: relativer Anstieg um nur 2 %).

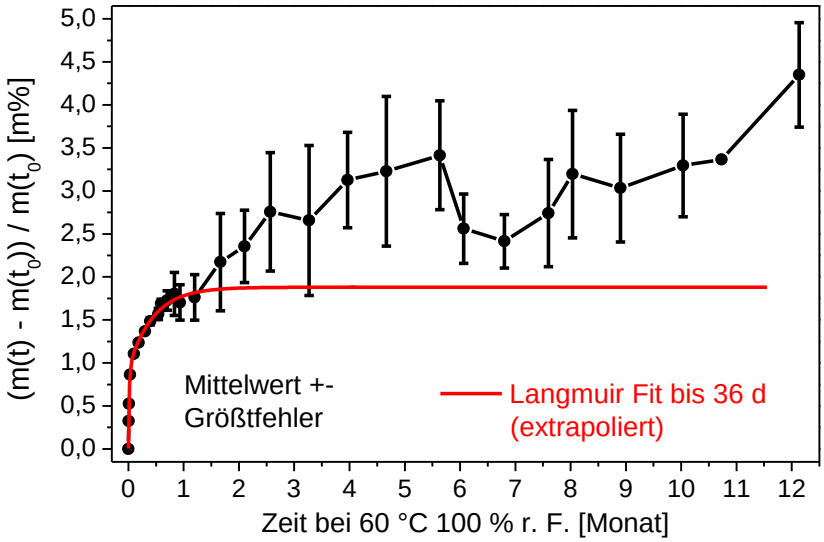


Abb. 7.10: Relative Masseänderung von Körapur (anfänglich im trockenen Referenzzustand) während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. bis zu 1 Jahr (unten) samt Fitkurve gemäß Langmuir-Diffusion (Gl. 5.20, Fit bis 36 d). Die Fehlerbalken sind teils kleiner als die Datenpunkte.

Über die zugrunde liegenden Vorgänge im Material kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage getroffen werden. Wie oben erwähnt, ist davon auszugehen, dass sich bei hohen Wassergehalten vermehrt Wasser in den Calcitpartikeln ansammelt und dadurch die zusätzliche, im

[257] Die Diffusionskoeffizienten beider Modelle sind vergleichbar, da der Diffusionskoeffizient beim Langmuir-Modell zur mobilen Spezies gehört, welche der Fickschen Diffusion gehorcht.

Vergleich zu PU9010 viel stärker ausgeprägte Wasseraufnahme ermöglicht wird. Zudem ist wie bei PU9010 die Bildung von Wasserclustern in der PU-Matrix denkbar. Eine Trübung der Proben als Hinweis entfällt bei Körapur allerdings, da dieses bereits im trockenen Referenzzustand (wegen der Füllstoffpartikel) opak ist. Auch die bei PU9010 angestellte Betrachtung des Löseverhaltens (Wassergleichgewichtskonzentration bei verschiedenen Luftfeuchten) ist bei Körapur obsolet, weil es sich nicht um ein binäres System (Polymer + Wasser) handelt, auf das die Lösungsmodelle in Kap. 5.3.2 angewandt werden können. Die Diskussion der Alterungsvorgänge bei hohen Wassergehalten wird im Kontext der Kalorik wieder aufgegriffen (Kap. 8.2.2 und 9.2.2). Zuletzt sei angemerkt, dass die nach 1 Jahr bei 60 °C, 100 % r. F. verzeichnete relative Masseänderung wahrscheinlich ein Ausreißer nach oben (bspw. infolge von an den Proben kondensiertem Wasser) ist. Diesbezüglich sei auf das Kalorik-Kapitel zur Langzeitalterung (Kap. 9.2.2, Fußnote 372) verwiesen.

7.2.3 Rücktrocknung nach der Wasseraufnahme in feuchter Luft bei 60 °C

Wie den Kurven in Abb. 7.11 zu entnehmen ist, bewirkt eine dreiwöchige hygrothermale Alterung (unabhängig von der Alterungsfeuchte) einen Masseverlust von 0,05 m%. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich ausschließlich um die Desorption von bereits vor Alterungsbeginn vorhandenen niedermolekularen Stoffen[258], denn eine chemische Netzwerkdegradation ist erst bei monatelang gealterten Proben angedeutet (s. Kap. 9.2). Für 1 Jahr Alterung bei 60 °C und 100 % r. F. beläuft sich der Masseverlust auf einen deutlich höheren Wert von 0,26 m% (d. h. etwa fünfmal höher als für 3 Wochen Alterung). Als Mitursache kann die Desorption von Calciumstearat genannt werden,

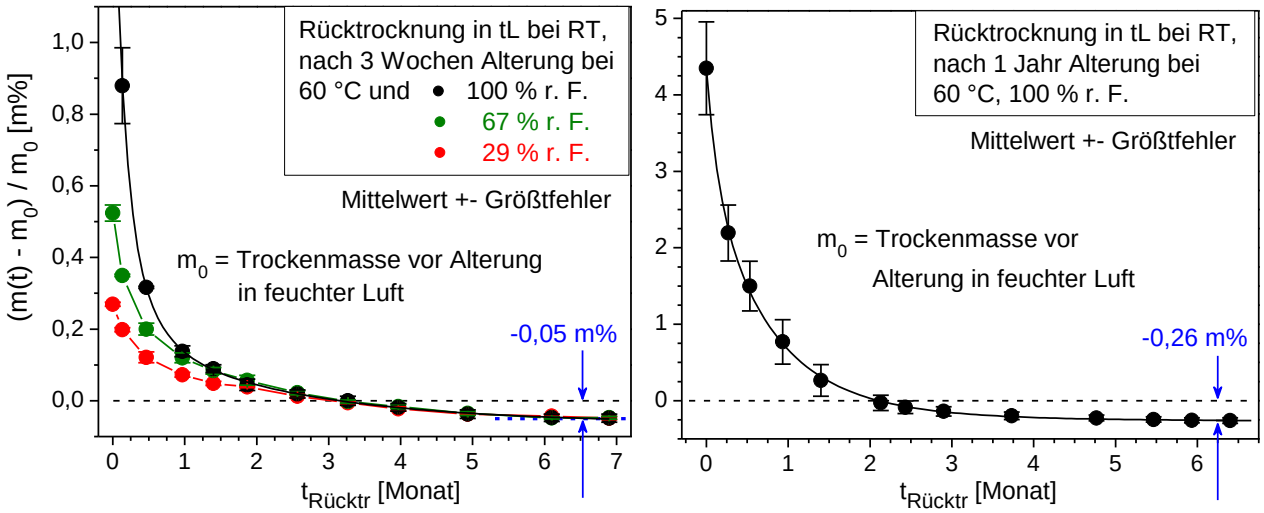


Abb. 7.11: Relative Masseänderung (bezogen auf die ursprüngliche Trockenmasse vor der Alterung, m_0) von 3 Wochen (links) bzw. 1 Jahr (rechts) hygrothermal gealtertem Körapur während der Rücktrocknung in getrockneter Luft (Taupunkt -56 °C) bei Raumtemperatur. Bei 100 % r. F. entspricht der erste gezeigte Punkt einer Rücktrocknungszeit von 2 Wochen (links) bzw. 1 Woche (rechts).

[258] In kommerziellen 2K-PUs ist stets von niedermolekularen Bestandteilen auszugehen, obgleich die genaue Rezeptur bei Körapur nicht bekannt ist. Die Existenz und Desorption niedermolekularer Stoffe geht außerdem, ähnlich wie bei PU9010, klar aus dem Geruch der hygrothermal alternden Proben hervor.

welches als Additiv in Körapur vorhanden ist und ab etwa 5 Monaten Alterung nachweislich an die Probenoberfläche gelangt (s. Kap. 9.2.1). Zudem spielt wahrscheinlich, gemäß obiger Anmerkung bzw. Kap. 9.2, die Desorption von während der Alterung entstehenden Degradationsprodukten eine messbare Rolle.

Zuletzt ist anzumerken, dass die ab etwa 1 Monat sehr große Messwertstreuung im Fall der Auslagerung bei 60 °C, 100 % r. F. infolge der Rücktrocknung wieder deutlich abnimmt. Bei stark wasserhaltigen Proben streut der tatsächliche Wassergehalt also mehr als bei weniger feuchten Proben und/oder die Messunsicherheit ist größer. Letzteres ist insofern denkbar, als dass die Rücktrocknung nach der Probenentnahme und während der Wägung bei Proben mit hohen Wasserkonzentrationen erwartungsgemäß stärker ausgeprägt ist als bei weniger feuchten Proben (größerer Gradient im chemischen Potential von Wasser zwischen der Probe und der Raumluft) und als Messartefakt somit stärker ins Gewicht fällt[259].

[259] Ein nicht einheitlicher Füllstoffgehalt bei den Proben ist als Ursache auszuschließen, da die untersuchten Proben aus demselben Reaktionsansatz stammen und weil die Reproduzierbarkeit von verschiedenen Proben desselben Ansatzes und sogar von verschiedenen Ansätzen sehr gut ist (s. Kap. 6.2.1 bis 6.2.3).

7.3 Wasseraufnahme: Zusammenfassung und Fazit

7.3.1 Basisklebstoff PU9010

Die Wasserabsorption von PU9010 in feuchter Luft bei 60 °C ist bis Erreichen eines Masseplateaus durch Ficksche Diffusion beschreibbar, wobei der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Luftfeuchte bzw. Sättigungskonzentration ist und $(2{,}1 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-11}$ m^2/s beträgt. Dank der damit berechenbaren Wasserkonzentrationsprofile und der Sättigungskonzentrationen können feuchtebedingte Eigenschaftsveränderungen als Funktion des Wassergehalts quantifiziert werden (s. Kap. 8.1).

Das Löseverhalten von Wasser in PU9010 ist typisch für eine endotherme Mischung, was eine Bildung wasserreicher Cluster (Bereiche mit selbstassoziiertem Waser) bei hohen Wassergehalten nahelegt. Diese ist mögliche Ursache zweier Langzeitphänomene, welche nach Erreichen der Wassersättigung bei 60 °C, 100 % r. F. (d. h. nur bei hohen Wassergehalten) auftreten: Erstens kommt es ca. 1 Woche nach Sättigung zu einer zusätzlichen, langsamen (über ca. 3 Monate) und schwach ausgeprägten Wasseraufnahme (‚zweite Wasseraufnahmephase'); zweitens werden die PU9010-Proben spätestens 3 Wochen nach Sättigung opak. Die Opazität ist bedingt durch Mie-Streuung und zeigt somit die Existenz von Streuzentren (Heterogenitäten) in der Größenordnung $10^1 – 10^2$ nm. Die Opazität tritt *nur bei hohen Wassergehalten* (Verschwinden der Opazität bei Rücktrocknung, keine Opazität bei kleineren Wasserkonzentrationen) auf, was den Verdacht auf *Wasser*cluster als Streuzentren bekräftigt. Dieser Verdacht bzw. die Existenz von Wasserclustern in ausreichend feuchten Proben wird in Kap. 8 und 9 bestätigt. Vorgreifend sei erwähnt, dass Wasser *vor* Einsetzen der Clusterbildung (und selbstverständlich auch noch danach) als Solvatationshülle um die PU-Ketten vorliegt (Wechselwirkung u. a. in Form von Wasserstoffbrücken mit Carbonylgruppen) und dass die Clusterbildung bzw. Selbstassoziation von Wasser erst bei bereits fortgeschrittener Solvatisierung virulent wird.

Die Rücktrocknung hygrothermal gealterter Proben ergibt, dass bei einer Kurzzeitauslagerung (3 Wochen) keine messbaren Mengen an Probenmaterial desorbieren. Der Geruch der Proben beweist allerdings, dass eine Desorption zumindest in kleinen Mengen stattfindet. Bei der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (ab 10 Monaten) kommt es hingegen zu einem deutlichen Masseverlust (-0,05 m%), der auf die Bildung (und anschließende Desorption) niedermolekularer Abbauprodukte, d. h. auf chemische Degradation hinweist. Gemäß früherer Untersuchungen handelt es sich konkret (alleinig oder unter anderem) um die Hydrolyse von Urethangruppen und bei den Abbauprodukten um oligomere Ethersegmente sowie Fragmente auf Basis von MDI.

7.3.2 Industrieklebstoff Körapur

Die Wasseraufnahmekinetik des füllstoffhaltigen Körapurs bei 60 °C ist abhängig vom Wassergehalt. Bei Lagerung in Luft mit geringer bis mittlerer Feuchte ist sie durch einen Effektivmedienansatz mittels Fickscher Diffusion beschreibbar und mündet in ein bis mind. 3 Wochen zeitlich stabiles Masseplateau. Bei Lagerung in Luft mit 100 % r. F. weicht die Wasseraufnahme ab einem frühen Stadium klar vom Fickschen Verhalten ab, und das Masseplateau wird deutlich später erreicht als bei den kleineren Luftfeuchten. Der Effektivmedienansatz ist allerdings auch hier erfolgreich, und zwar mit dem Langmuir-Diffusionsmodell. Dessen Anwendung wird im Fall von Körapur insb. durch die Existenz der Füllstoffpartikel motiviert: Gemäß der Langmuirschen Modellvorstellung fungieren letztere als Senken, in denen die Wassermoleküle ‚gebunden', d. h. unbeweglich werden. Die Fickschen Diffusionskoeffizienten der Wasseraufnahme bei 60 °C, 29/67 % r. F. und der Langmuirsche Diffusionskoeffizient für 60 °C, 100 % r. F. sind im Rahmen des Messfehlers gleich.

Während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (ab ca. 2 Wochen nach Erreichen des Masseplateaus) kommt es, ähnlich wie bei PU9010, zu einer weiteren Wasseraufnahme bzw. einer zweiten Wasseraufnahmephase. Diese dauert ebenfalls mehrere Monate (Erreichen eines zweiten Masseplateaus nach 3 – 4 Monaten bzw. bei ca. 4 – 5 Monaten Gesamtalterungszeit). Analog zu PU9010 ist hier denkbar, dass es bei hohen Wassergehalten zur Bildung von Wasserclustern kommt und die damit verbundenen Umlagerungen eine weitere Wasseraufnahme ermöglichen. Wegen der fehlenden optischen Transparenz im trockenen Referenzzustand (auch schon vor Alterung opak wegen der enthaltenen Calcitpartikel) ist bei Körapur allerdings keine Probentrübung als Hinweis auf die Ausbildung von Wasserclustern (Streuzentren) beobachtbar. Beim Mechanismus hinter der zusätzlichen Wasseraufnahme nach Erreichen des ersten Masseplateaus spielen bei Körapur wahrscheinlich die Calcitpartikel eine große Rolle, da sie erwartungsgemäß bei hohen Wassergehalten (nahe der Sättigung der PU-Matrix) verstärkt Wasser aufnehmen. Dies erklärt auch den Sachverhalt, dass die zusätzliche Langzeitaufnahme von Wasser viel stärker ausgeprägt ist als bei PU9010 (Massezunahme um ca. 50 % bei Körapur vs. ca. 2 % bei PU9010 ausgehend vom Wasserkonzentrationsplateau der ersten Wasseraufnahmephase).

Die Rücktrocknungsversuche zeigen, dass bereits für *kurze* Alterungszeiträume (3 Wochen) Material in messbaren Mengen aus Körapur desorbiert (-0,05 m%). Mangels Hinweisen auf chemische Degradation kommen hier im Wesentlichen nur niedermolekulare Stoffe infrage, welche bereits vor der Alterung in Körapur vorhanden sind. Für die maximale Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F. von 1 Jahr fällt der desorptionsbedingte Masseverlust etwa viermal so hoch (-0,26 m%), d. h. deutlich größer aus. Neben der nachgewiesenen Desorption von Calciumstearat (Kap. 9.2.1) ist dies wahrscheinlich auch durch das Entweichen von Abbauprodukten infolge von chemischer Netzwerkdegradation bedingt.

8 Ergebnisse: Kurzzeiteffekte der hygrothermalen Alterung (Bulk)

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen am PU-Bulk beziehen sich auf kurze Alterungszeiten, d. h. Zustände bis bzw. kurz nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F. (erste Wasseraufnahmephase, s. Kap. 7). Wie nachfolgend für PU9010 und Körapur deutlich wird, macht sich eine chemische Degradation im zugehörigen Zeitraum (max. 2,5 Monate) noch nicht bemerkbar. Fokus ist somit der (physikalische) Kurzzeiteinfluss von Wasser in PU inkl. der quantitativen Korrelation makroskopischer Eigenschaften mit dem Wassergehalt.

8.1 Basisklebstoff PU9010

8.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010)

Zu Anfang der IR-spektroskopischen Diskussion[260] des feuchten Zustands[261] von PU9010 wird der Bereich von 2400 cm^{-1} bis 1760 cm^{-1} betrachtet, in dem sich die jeweils extrem schwachen Banden der asymmetrischen Isocyanatstreckschwingung und der Carbonylstreckschwingung des Uretdionrings (Abb. 8.1 links) befinden. Wie anhand des Spektrenvergleichs zwischen den ungealterten und den bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Proben zu sehen ist, nimmt die Konzentration von Uretdion infolge der Lagerung in wassergesättigter Luft bis unterhalb der Nachweisgrenze ab. Somit ist die Existenz eines chemischen Alterungsmechanismus bei hohen Wassergehalten nachgewiesen. Bei geringeren Luftfeuchten bzw. Wassergehalten in der Probe ist die Bande von Uretdion hingegen stabil (s. Spektren für 60 °C und 29/67 % r. F.), d. h. der Abbau von Uretdion findet bei geringen Wassergehalten entweder nicht statt oder ist wesentlich langsamer als bei hohen Wassergehalten. Als Reaktionsprodukte kommen grundsätzlich Carbodiimid (Rückspaltung von Uretdion in zwei Isocyanatgruppen und anschließende Kondensation, s. Kap. 3.1.3 und [39]) sowie primäre Amine und Harnstoffgruppen infrage (Rückspaltung von Uretdion in zwei Isocyanatgruppen und anschließende Reaktion mit Wasser, s. Kap. 3.1.2 und [39]). Bei den betreffenden IR-Banden ist allerdings keine Intensitätszunahme auflösbar (s. Abb. 8.1 links: fehlende Bande der asymmetrischen Carbodiimidstreckschwingung bei 2180 – 2090 cm^{-1} sowie Abb. 8.12: keine Intensitätszunahme der Amin- und Carbonylstreckschwingungsbanden von rückgetrocknetem PU9010 im Vergleich zu ungealtertem PU9010). Angesichts der hier nur sehr kleinen Edukt- bzw. Produktkonzentrationen spielt die bei 60 °C, 100 % r. F. beobachtete chemische Alterung also voraussichtlich keine Rolle.

[260] Es sei daran erinnert, dass die IR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die IR-Spektren geben somit den Zustand bei Raumtemperatur mit der bei 60 °C erzeugten Sättigungskonzentration wieder.

[261] Die bis Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus (s. Kap. 7.1.2) benötigte Zeit beträgt für die ATR-Proben ca. 1 Tag (s. Kap. 7.1.2, Dicke der ATR-Proben = Dicke der Gravimetrieproben ≈ 2 mm). Die im oberflächennahen Informationsvolumen (Informationstiefe bei ATR ≈ 10^{-1} – 10^{0} µm, s. Kap. 5.4.2) ablaufende Rücktrocknung bis zum Einbau der ATR-Probe wird nach Anpressen an den ATR-Kristall durch das ‚Nachfüllen' von Wasser aus tieferen Probenschichten kompensiert, d. h. Rücktrocknungseffekte sind nicht virulent.

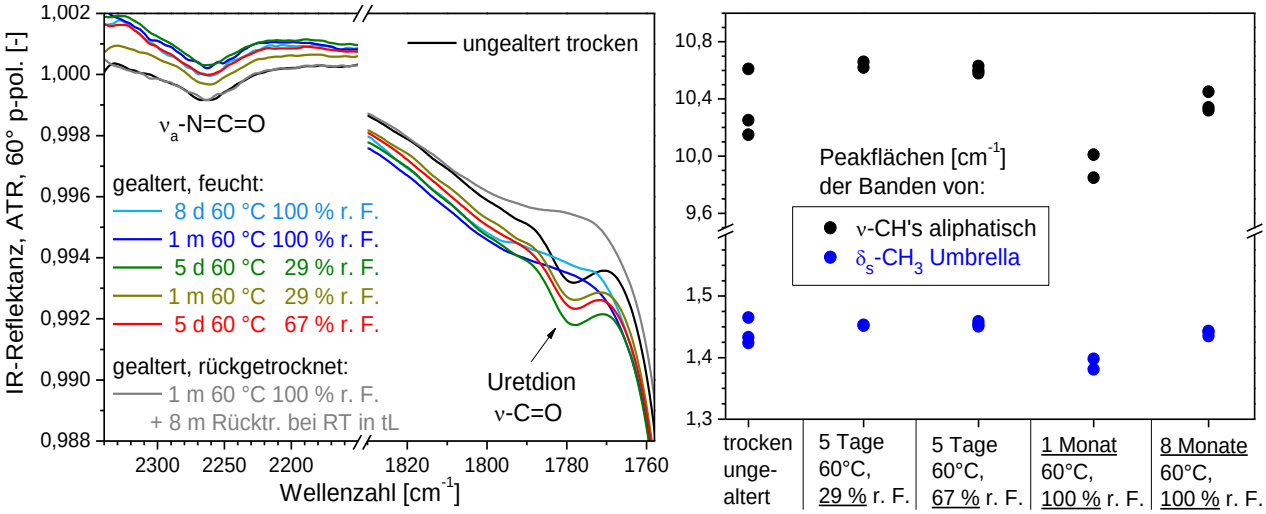


Abb. 8.1: PU9010 im trockenen Referenzzustand und für diverse Feuchte- bzw. Alterungszustände: ATR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Isocyanat- bzw. Carbodiimidstreckschwingung und der Carbonylstreckschwingung der Uretdiongruppe (links, ‚m' = Monat) sowie Peakflächen der aliphatischen CH-Streckschwingungen und des Umbrella-Modes der Methylgruppe (rechts)

Die sonstigen Spektralbereiche sind in Abb. 8.2 gezeigt. Zur optischen Vergleichbarkeit sind die Spektren auf die Peakfläche des Umbrella-Modes der CH_3-Gruppe normiert und teils geringfügig gegeneinander verschoben. Wie in Kap. 5.4.5 dargelegt, sind die Bande des CH_3-Umbrella-Modes (für Wellenzahlen < 2000 cm^{-1}) sowie das Ensemble der aliphatischen CH-Streckschwingungen (für Wellenzahlen > 2000 cm^{-1}) als Referenz für PU9010 verwendbar. Dies geht auch aus den hier vorgestellten Daten hervor: Weder Form (s. Abb. 8.2, 3050 – 2700 cm^{-1} & 1374 cm^{-1}) noch Intensität (s. Abb. 8.1 rechts) dieser Banden hängen vom Wassergehalt in PU9010 bzw. dessen Alterungszustand ab (s. auch Kap. 9.1.1). Aus chemischer Sicht liegt die Eignung an der (infolge ihrer geringen Polarität) sehr kleinen Affinität der C-H-Bindung gegenüber Wasser.

In den Spektren von feuchtem PU9010 schlägt sich die IR-Absorption von Wasser[262] im je typischen Bereich seiner Streckschwingungen (ν_a- und ν_s-HOH) bzw. seiner Deformationsschwingung (δ-HOH) nieder (s. Spektrum von destilliertem Wasser und zugehörige Balken in Abb. 8.2). Bei den PU-Banden ist im Fall der *Carbonylstreckschwingung* von Urethan (1765 – 1650 cm^{-1}) eine Veränderung infolge der Befeuchtung nachweisbar, nämlich die relative Zunahme der wasserstoffbrückengebundenen Spezies[263] und somit ein modifizierter Wechselwirkungszustand. Ansonsten weicht der Bereich der *COC-Streckschwingungsbanden* bei 1140 – 1020 cm^{-1} für 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. deutlich von jenem der anderen Alterungszustände ab. Das dann insg. niedrigere Niveau der Reflektanzwerte bei Wellenzahlen < 1340 cm^{-1} (infolge von Spektrenverkippung und/oder einem erhöhten Absorptionsuntergrund) verhindert jedoch eine sichere Beurteilung.

[262] Die Bildung eines Wasserfilms zwischen ATR-Kristall und Probe und somit auch die Verfälschung der IR-Spektren sind hier ausgeschlossen. Eine Wasserfilmbildung macht sich erst ca. 10 min nach Probeneinbau bemerkbar (abnehmende Intensität der PU-Banden) und wurde durch Unterschreiten dieser Zeit vermieden.
[263] Es handelt sich um einen realen Effekt und nicht um ein Artefakt der benachbarten Wasserdeformationsbande. Dieser Punkt wird bei der vertieften Diskussion der Carbonylbande weiter unten wieder aufgegriffen.

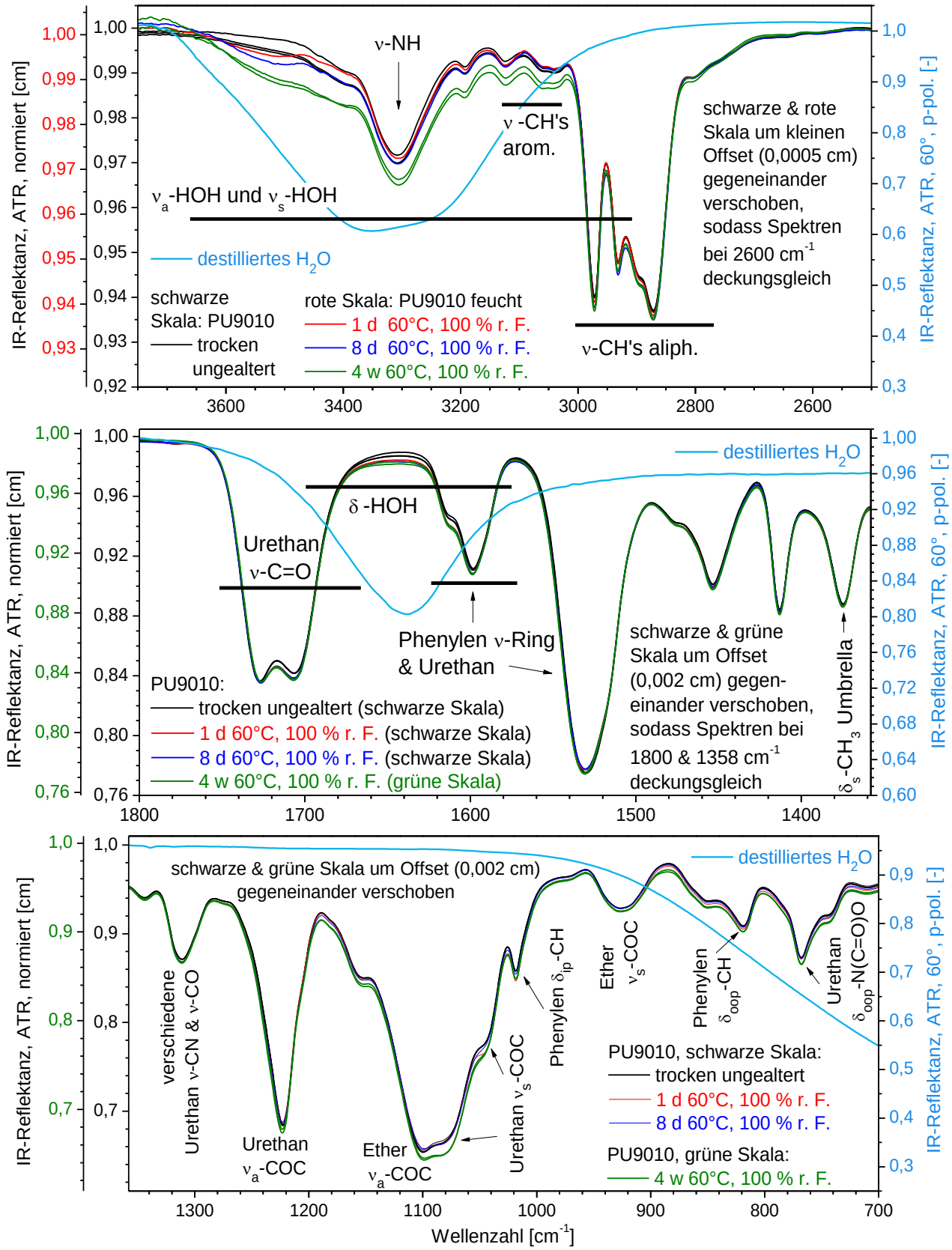


Abb. 8.2: ATR-Spektren von PU9010 (normiert auf die Peakfläche des CH_3-Umbrella Modes und an Stellen ohne Banden aufeinandergeschoben): trockener Referenzzustand verglichen mit dem feuchten Zustand nach 1 Tag, 1 Woche bzw. 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (‚w' = Woche). Zusätzlich ist das ATR-Spektrum von destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gezeigt (rechte, blaue Skala).

Zur Klärung eventueller Bandenveränderungen in diesem Bereich wird die in Abb. 8.3 gewählte Darstellung betrachtet, in der alle Spektren separat und derart skaliert sind, dass sie so viel wie möglich überlagern. In dieser alternativen Darstellung sind die oben suggerierten spektralen Unterschiede zwischen der Probe nach 1 Monat Alterung und jenen nach 1 d bzw. 8 d Alterung größtenteils nicht vorhanden; es ist lediglich eine leicht erhöhte Absorption für < 920 cm^{-1} erkennbar. Letztere kann durch die Librationsschwingung von Wasser (Peak bei 645 cm^{-1} [39, 276, 277]) erklärt werden, welche im Fall der 1 Monat lang gealterten Probe – genau wie die anderen Wasserschwingungen – stärker absorbiert als im Fall der kürzer gealterten Proben (s. u.). Ansonsten zeichnen sich tatsächlich, wie oben vermutet, wasserbedingte Bandenveränderungen für die COC-Streckschwingungen ab, und zwar bei den Schultern der Alkoxygruppen von Urethan bei ~1070 und 1040 cm^{-1}. Die Unterschiede treten allerdings nicht erst wie durch Abb. 8.2 suggeriert zwischen 8 d und 1 Monat Alterung (d. h. während der zweiten Wasseraufnahmephase, s. u.) auf, sondern zwischen dem trockenen Referenzzustand einerseits und allen feuchten Zuständen andererseits. Wie die Carbonylbande spiegelt das Bandenensemble der COC-Streckschwingungen also feuchtebedingte Veränderungen der Wechselwirkungsverhältnisse bei der Urethangruppe wider[264].

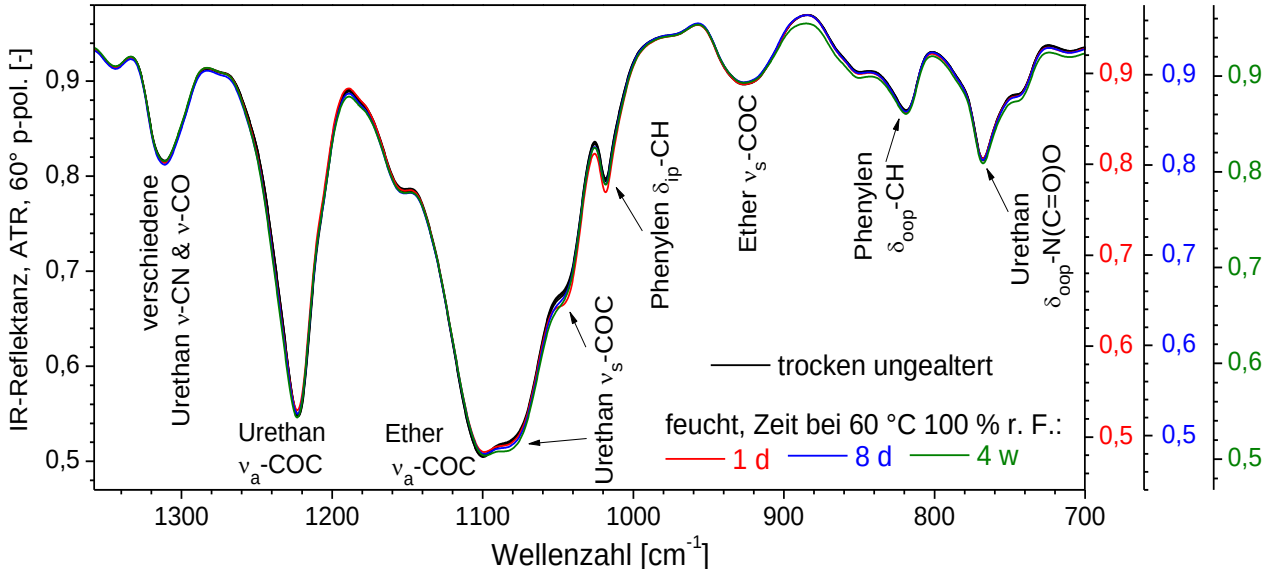


Abb. 8.3: ATR-Spektren von PU9010 im trockenen Referenzzustand verglichen mit dem feuchten Zustand nach 1 Tag, 1 Woche bzw. 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (‚w' = Wochen) im Absorptionsbereich mit den COC-Streckschwingungsbanden. Die Spektren sind so skaliert, dass sie für möglichst viele Banden deckungsgleich sind.

Wasser verändert also den Bindungszustand der Urethangruppe, u. a. in Form einer relativen *Zunahme* der wasserstoffbrückengebundenen (‚H-gebundenen') Carbonyle. Somit ist eine der molekularen Ursachen für die in Kap. 7.1 bewiesene Affinität von PU9010 zu Wasser gefunden: Die Urethan-Carbonyle bilden H-Brücken mit Wasser aus, sodass insg. mehr Carbonyle H-gebunden

[264] Genauere Aussagen können wegen der Überlagerung beim besagten Bandenensemble nicht getroffen werden. Die Interpretation der COC-Streckschwingungspeaks von Urethan im Sinne konkreter Bindungszustände ist sogar ohne Überlagerung mit der Bande der Ethersegmente bereits recht schwierig [91].

sind als in Abwesenheit von Wasser[265]. Angesichts der starken Erhöhung der molekularen Beweglichkeit bei Befeuchtung (s. Kap. 8.1.2 und 8.1.3) ist anzunehmen, dass die H-Brücken zwischen Wasser und Matrix mit den Interurethan-Wasserstoffbrücken (zwischen Carbonyl und Amin, s. Kap. 3.2) konkurrieren: Letztere werden reduziert und somit die interchenaren Wechselwirkungen insgesamt geschwächt (Wasser als Abschirmweichmacher, s. auch Kap. 3.4)[266].

Als Ergänzung dieser Überlegungen kann die Existenz von H-Brücken zwischen Wasser und Matrix anhand der Bande der *Wasserstreckschwingungen* (s. Abb. 8.2 oben) bewiesen werden[267]. Form und Intensität dieser Bande ändern sich nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus (ab 1 d 60 °C, 100 % r. F., s. Fußnote 261 und Kap. 7.1.2) bzw. während des zweiten Wasseraufnahmestadiums (Spektrum für 4 Wochen bei 60 °C, 100 % r. F.): Bis 1 Woche nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase (Spektren für 1 d und 8 d) ist sie noch recht schwach sowie schmal und hochfrequent (3650 – 3400 cm^{-1}); drei Wochen später (Spektrum für vier Wochen 60 °C, 100 % r. F.) ist sie deutlich intensiver und breiter mit einer neu gebildeten Niederfrequenzschulter (3400 – 3000 cm^{-1}, insg. somit 3700 – 3000 cm^{-1}). Die Intensitätszunahme korreliert offensichtlich mit dem während der zweiten Phase zusätzlich aufgenommenen Wasser. Die Modifikation der Bandenform zeigt, dass sich der Wechselwirkungszustand des Wassers im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase ändert. Gemäß der zunächst schmalen, hochfrequenten Schulter sind die Wassermoleküle während des ersten Wasseraufnahmestadiums nur schwach (und ggf. teils überhaupt nicht) H-gebunden[268]. Die nur schmale Bande ohne Absorption für < 3400 cm^{-1} ist dabei nur für

[265] Außerdem ist mit H-Brücken zwischen Wasser und den Amin- und Alkoxyteilen der Urethangruppe sowie den Ethergruppen der Oligo- bzw. Polyethersegmente zu rechnen (s. Kap. 3.4).

Die scheinbare Konstanz der Etherbanden in obigen Spektren schließt dabei nicht aus, dass sich die H-Brücken-Verhältnisse ändern. Es können bspw. H-Brücken mit Amingruppen durch ähnliche H-Brücken mit Wasser ausgetauscht werden, d. h. ohne Änderung der Absorptionsfrequenz.

Zu H-Brücken zwischen Wasser und Amingruppen ist zu sagen, dass die zur Untersuchung infrage kommende Bande (Streckschwingung, 3470 – 3210 cm^{-1}) ungeeignet ist. Auf methodischer Seite macht ihr nur kleiner integraler Extinktionskoeffizient eine Analyse recht schwierig, da Änderungen somit nicht gut auflösbar sind. Zudem bereitet die Überlagerung mit der Wasserstreckschwingungsbande im feuchten Zustand Probleme. Auf probenphysikalischer Seite kommt hinzu, dass die Amine wegen der Fülle möglicher Bindungspartner (Carbonyl-, Alkoxy- und Ethergruppen, s. Kap. 3.2) bereits im trockenen Zustand größtenteils H-gebunden sind. Dies wird daran deutlich, dass das Gros der Bande durch die Absorption der H-gebundenen Spezies (hier: 3380 – 3210 cm^{-1}, Absorptionsmaximum allg. bei 3340 – 3250 cm^{-1} [82-84, 90, 98, 136, 278]) zustande kommt und eine nur sehr schwache Schulter (~3470 – 3340 cm^{-1}) durch die freien Amine (Maximum allg. bei 3410 – 3390 cm^{-1} [136], speziell für den hier vorliegenden Fall bei 3400 cm^{-1} [62]). Bei der Bildung von H-Brücken mit Wasser kann also der Anteil der H-gebundenen Amine nicht merklich zunehmen, sondern es kommt lediglich zu einem Austausch der Bindungspartner (Wasser statt Carbonyl/Alkoxy/Ether), was keine großen Auswirkungen auf die Absorptionsfrequenz hat.

[266] Somit ist ausgeschlossen, dass sich hinter der relativen Zunahme der H-gebundenen Carbonyle eine signifikanter Zuwachs an Interurethan-Wasserstoffbrücken verbirgt, denn dies würde eine *Reduktion* der molekularen Beweglichkeit bewirken.

[267] Im Rahmen der Literaturrecherche wurde hingegen kein expliziter Nachweis von H-Brücken zwischen PU und Wasser gefunden; sie werden lediglich postuliert (s. Kap. 3.4).

[268] Nicht H-gebundenes Wasser absorbiert bei 3670 – 3580 cm^{-1} [136, 276, 279], d. h. die hier beobachtete hochfrequente Schulter bei 3650 – 3450 cm^{-1} überlappt mit diesem Bereich. Da sie sich aber auch über noch deutlich kleinere Frequenzen ausdehnt, ist die Existenz von schwach H-gebundenem Wasser sicher.

Wasser möglich, das *nicht* mit sich selbst wechselwirkt: Erstens absorbieren bereits Wassermoleküle mit nur einer H-Brücke zu einem anderen Wassermolekül (‚Dimere') bei deutlich kleineren Frequenzen (Maxima bei ~3450 & 3260 cm^{-1} [280], insg. 3550 − 3230 cm^{-1} [136]); zweitens sind die Absorptionsbanden von selbstassoziiertem Wasser (bzw. der flüssigen Reinphase) stets sehr breit und decken auch den Bereich bei < 3450 cm^{-1} ab [276, 279, 281][269]. Bei den Bindungspartnern des durch die schmale Schulter repräsentierten schwach H-gebundenen Wassers handelt es sich also um funktionelle Gruppen der Matrix[270] (Carbonylgruppen, s. o., sowie wahrscheinlich Alkoxy-, Amin- und Ethergruppen, s. auch Fußnote 265). Ab der zweiten Wasseraufnahmephase (bzw. spätestens ab dann, s. u.) liegt hingegen, gemäß dem breiten Intensitätszuwachs inkl. neuer Niederfrequenzschulter, selbstassoziiertes Wasser vor (vgl. Spektrum für 4 Wochen 60 °C, 100 % r. F.). Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von Kap. 7.1.3, d. h. mit der Clustertendenz von Wasser bei hohem Wassergehalt und der sich während der zweiten Wasseraufnahmephase ausbildenden optischen Heterogenität. In der *ersten* Wasseraufnahmephase lagert sich Wasser also bevorzugt an die PU-Ketten an (Solvatation, inkl. Bildung der H-Brücken mit der PU-Matrix), und das ‚überschüssige' Wasser aggregiert zu Clustern[271], welche sich im Zuge der *zweiten* Wasseraufnahmephase als breite, intensive Wasserstreckschwingungsbande bemerkbar machen. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass die Cluster schon während der ersten Wasseraufnahmephase entstehen (bei mittleren Wasserkonzentrationen relativ zum Maximalwert, s. Kap. 9.1.2.2), wobei sie dann offenbar noch zu schwach konzentriert sind für einen IR-spektroskopischen Nachweis.

Die erste Wasseraufnahmephase wird also durch die Solvatation der Netzwerkketten durch Wasser – unter Bildung von H-Brücken zwischen Wasser und PU – dominiert. Vor diesem Hintergrund ist

[269] Die bei flüssigem Wasser große Breite der Streckschwingungsbande ist v. a. auf die Verteilung von Bindungsstärken der H-Brücken (und folglich der Absorptionsfrequenz, ‚heterogene Verbreiterung') und die sog. Lebensdauerverbreiterung zurückzuführen.

Hinsichtlich der Verteilung der Bindungsstärken existieren im Wesentlichen zwei Extremvorstellungen: Zum einen wird die Existenz distinkter Bindungsgeometrien in flüssigem Wasser postuliert (z. B. 2-, 3-, 4-fach H-gebunden), zum anderen wird davon ausgegangen, dass die meisten oder sogar alle Wassermoleküle vierfach H-gebundenen sind (2 pro H-Atom, 2 pro freiem Elektronenpaar des Sauerstoffs) und die Winkel und Abstände der H-Brücken infolge der thermischen Bewegungen in der fluiden Phase (Zusammenstöße) modifiziert werden (dadurch kontinuierliche Verteilung von Bindungsstärken). [276, 279, 281]). Wie in [276, 281] erläutert und anhand von IR-Untersuchungen gezeigt wird, ist die erste Vorstellung (distinkte Wasserspezies) in der fluiden Phase nicht haltbar, und die zweite (Kontinuums-)Vorstellung ist vorzuziehen.

Die Lebensdauerverbreiterung ist ein quantenmechanischer Effekt, gemäß dem eine Reduktion der effektiven Lebensdauer des angeregten Zustands (allg. durch Wechselwirkung mit der Umgebung) zu einer Ungenauigkeit der Absorptionsfrequenz und somit zu einer Bandenverbreiterung führt [144, 182, 282]. Bei flüssigem Wasser ist dieser Effekt stark ausgeprägt wegen des ‚Netzwerks' intermolekularer H-Brücken, in dem die angeregten Zustände sehr schnell unter Energieabfuhr an die Umgebung relaxieren können [182, 276, 283].

[270] Für H-Brücken zwischen Wasser und Carbonylen der Acetylgruppe (-CO-CH_3) liegen die Absorptionsmaxima der asymmetrischen bzw. symmetrischen Wasserstreckschwingung z. B. bei 3630 und 3550 cm^{-1} [280].

[271] Vorstufe der Cluster sind die Wasserdimere. Diese sind über die Spektren (1/8 d 60 °C, 100 % r. F.) nicht nachweisbar, da ihr Absorptionsbereich (3550 − 3230 cm^{-1}, s. o.) zu stark mit jenem der Aminbande überlagert (3460 – 3210 cm^{-1}). Zudem sei angemerkt, dass die Wassermoleküle der Cluster zwar primär selbstassoziiert sind, aber zu einem gewissen Anteil zwangsläufig auch mit Kettensegmenten wechselwirken, die wegen der (thermodynamisch zwingenden) Randlöslichkeit in den Clustern enthalten sind (keine Reinphase).

von Interesse, wie der Effekt von Wasser auf die Wechselwirkungsverhältnisse der PU-Matrix *quantitativ* (d. h. mit dem Wassergehalt) skaliert. Zur Beantwortung dieser Frage ist die Carbonylbande der Urethangruppen hilfreich, denn die Peakflächen ihrer freien und H-gebundenen Anteile können über eine Bandenanpassung mit Gauß-Profilen (Gleichung dazu und allg. Vorgehen s. Kap. 5.4.6) extrahiert werden[272]. Vor der Erläuterung dieser Bandenanalyse wird noch anhand Abb. 8.4 gezeigt, dass der Intensitätszuwachs im Bereich der H-gebundenen Carbonyle *kein* Artefakt der benachbarten Wasserdeformationsbande ist. Hierfür wird vom Spektrum für 8 d 60 °C, 100 % r. F. ein Bruchteil des Wasserspektrums abgezogen. Letzterer ist so bemessen, dass die Wasserdeformationsbande verschwindet. Das resultierende Differenzspektrum (‚nach H_2O-Subtraktion') ist bei 1690 – 1630 cm^{-1} quasi deckungsgleich mit dem Spektrum des trockenen Zustands, d. h. der Einfluss der IR-Absorption durch Wasser konnte in diesem Bereich eliminiert werden. (Die verbleibende leichte Diskrepanz für < 1630 cm^{-1} ist der Tatsache zuzuschreiben, dass schwach H-gebundene Spezies in flüssigem Bulk-Wasser weniger stark gewichtet sind als bei Wasser in PU9010 und somit die Niedrigfrequenzflanke im Verhältnis schwächer ist[273]). Für Wellenzahlen > 1690 cm^{-1}, und somit im Hauptabsorptionsbereich der H-gebundenen Carbonyle, stimmt das Differenzspektrum

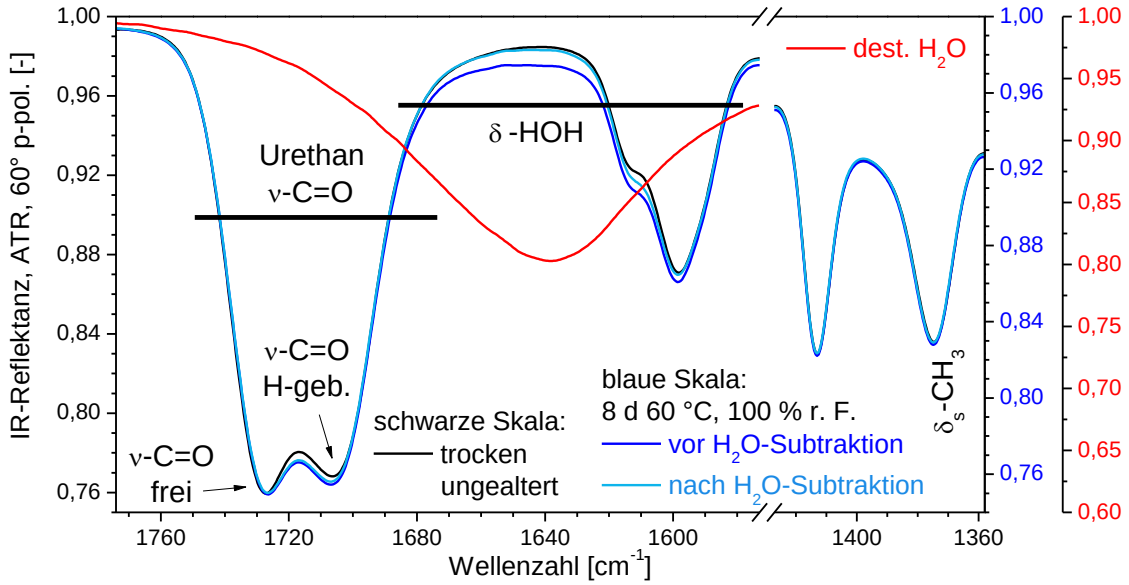


Abb. 8.4: ATR-Spektren von PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie nach 8 Tagen Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. im Absorptionsbereich der Streckschwingung der Urethan-Carbonyle, der Wasserdeformationsschwingung und des Methyl-Umbrella-Modes (δ_s-CH_3). Zusätzlich ist das Spektrum von destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gezeigt sowie jenes für PU9010 nach 8 Tagen bei 60 °C, 100 % r. F. nach Subtraktion eines Bruchteils des Wasserspektrums (‚H_2O-Subtraktion', Erläuterung s. Text). Die Spektren sind so skaliert, dass sie im Bereich von δ_s-CH_3 deckungsgleich sind.

[272] Im Gegensatz dazu ist die Aminbande bei 3450 – 3200 cm^{-1} nicht analysierbar, da ihre freien und H-gebundenen Anteile nicht klar diskriminiert werden können (kein Peakmaximum der freien Anteile erkennbar) und nicht einmal wasserbedingte Veränderungen der Bandenform erkennbar sind (s. Abb. 8.2). Zudem ist die Interpretation der Aminbande komplexer, da die Amingruppen nicht nur mit benachbarten Carbonylgruppen (und ggf. Wasser), sondern auch mit Ether- bzw. Alkoxygruppen H-Brücken eingehen können.
[273] Die Schwächung der kovalenten Bindungen durch die H-Brücken führt bei *Streck*schwingungen zu einer *Absenkung* der Absorptionsfrequenz, bei *Deformations*schwingungen hingegen zu einer *Anhebung* [284].

mit jenem vor der Subtraktion überein. Dies belegt, dass es sich beim Intensitätszuwachs in diesem Bereich um die Absorption H-gebundener Carbonyle handelt und dass die Carbonylbande bis auf eine Absenkung ihrer Niederfrequenzflanke nicht durch die Wasserabsorption korrumpiert ist.

Zur quantitativen Analyse der Carbonylbande dienen Spektren, die mittels *µ-ATR*-Methode[274] ortsaufgelöst entlang von Querschnitten 3 mm dicker Proben nach unterschiedlich langer Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. gemessen wurden (methodische Details s. Kap. 5.4.7). Diese lokale Messung entlang von Wasserkonzentrationsprofilen hat den Vorzug, dass mit nur wenigen Proben Spektren für viele Wasserkonzentrationswerte aufgenommen und analysiert werden können. Die Wasserkonzentrationen für bestimmte Diffusionszeiten und Abstände vom Rand werden gemäß dem (für PU9010 anwendbaren) Fickschen Diffusionsmodell (Gl. 5.16) mit den in Kap. 7.1.2 ermittelten Werten für Diffusionskoeffizient und Sättigungskonzentration berechnet. Nachfolgende Abbildung veranschaulicht diesen methodischen Ansatz anhand der Spektren einer Probe nach 6 h Wasseraufnahme sowie einigen Fickschen Wasserkonzentrationsprofilen. Wie erwartet liegen die Spektren der 6 h gealterten Probe zwischen jenen der Extremzustände ‚trocken ungealtert' und ‚7 d 60°C, 100 % r. F.' (gesättigt bzgl. erster Wasseraufnahmephase), und der Anteil der H-gebundenen Carbonyle entlang des Wasserkonzentrationsprofils steigt ausgehend vom bereits gesättigten Probenrand (0 µm) hin zur nur noch recht schwach befeuchteten Probenmitte (1500 µm) an.

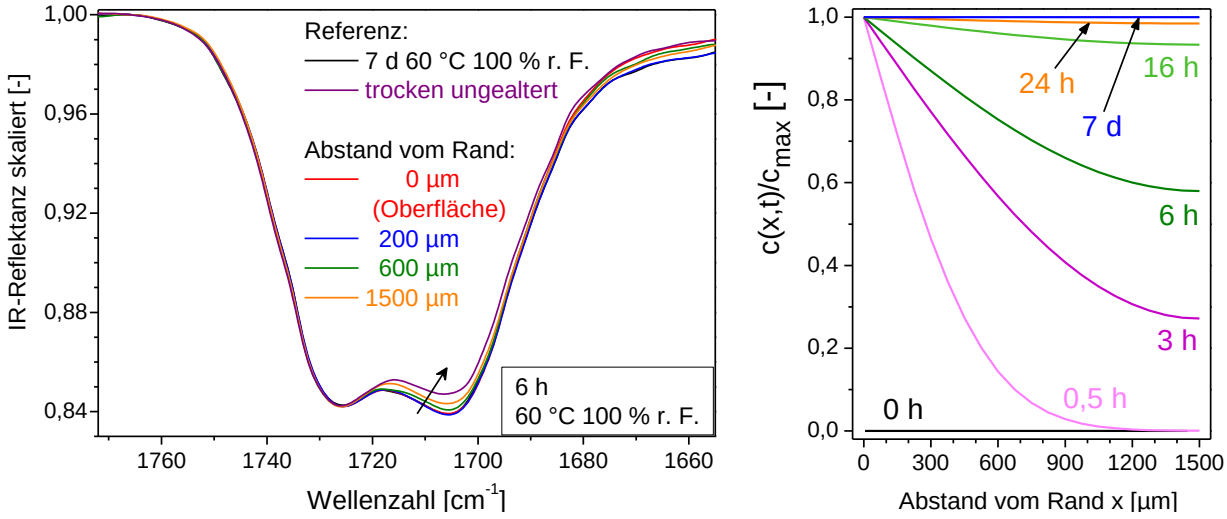


Abb. 8.5: Wasseraufnahme von PU9010 bei 60 °C, 100 % r. F.: Carbonylbande gemäß µ-ATR entlang eines Probenquerschnitts (Rand bis Probenmitte bei 1500 µm) nach 6 h (links, Bande zur optischen Vergleichbarkeit so skaliert, dass im Bereich der Hochfrequenzflanke deckungsgleich, Rohdaten aus [177]) und simulierte Ficksche Konzentrationsprofile (rechts) für Diffusionsdauern zwischen 0 h (trocken ungealtert) und 7 d (gesättigt bei erstem Wasserkonzentrationsplateau, ≙ c_{max})

Die mit der µ-ATR-Methode aufgenommenen Spektren sind in Abb. 8.6 oben für die beiden Extremzustände (trocken und wassergesättigt) im Bereich der Carbonylbande visualisiert. Analog zu

[274] Für alle anderen IR-Messungen kommt die ATR-Methode zum Einsatz, weil sowohl die methodisch bedingte Streuung als auch die Absorption von CO_2 und gasförmigem Wasser aus der Umgebungsluft geringer ist als bei der µ-ATR-Methode (Messung in getrockneter, CO_2-armer Luft vs. Messung an Laborluft).

den ATR-Spektren ist auch hier der relative Anstieg des H-gebundenen Anteils mit bloßem Auge auflösbar. Des Weiteren ist die oben bereits erwähnte Absenkung der Niederfrequenzflanke infolge der Absorption der Wasserdeformationsschwingung zu erkennen. Dies ist durch die roten Linien veranschaulicht, welche die für den gewählten Fitbereich (1772 – 1655 cm^{-1}) resultierenden Basislinien angeben. Die Konsequenz dieser Basislinienabsenkung wäre, dass die Fläche der Carbonylbande – v. a. im Bereich der H-gebundenen Carbonyle – mit zunehmendem Wassergehalt unterschätzt wird. Zur Behebung dieser Unsicherheit wurde, analog zu den *ATR*-Spektren in Abb. 8.4, das ATR-Spektrum von destilliertem Wasser mit einer jeweils passenden Gewichtung von den

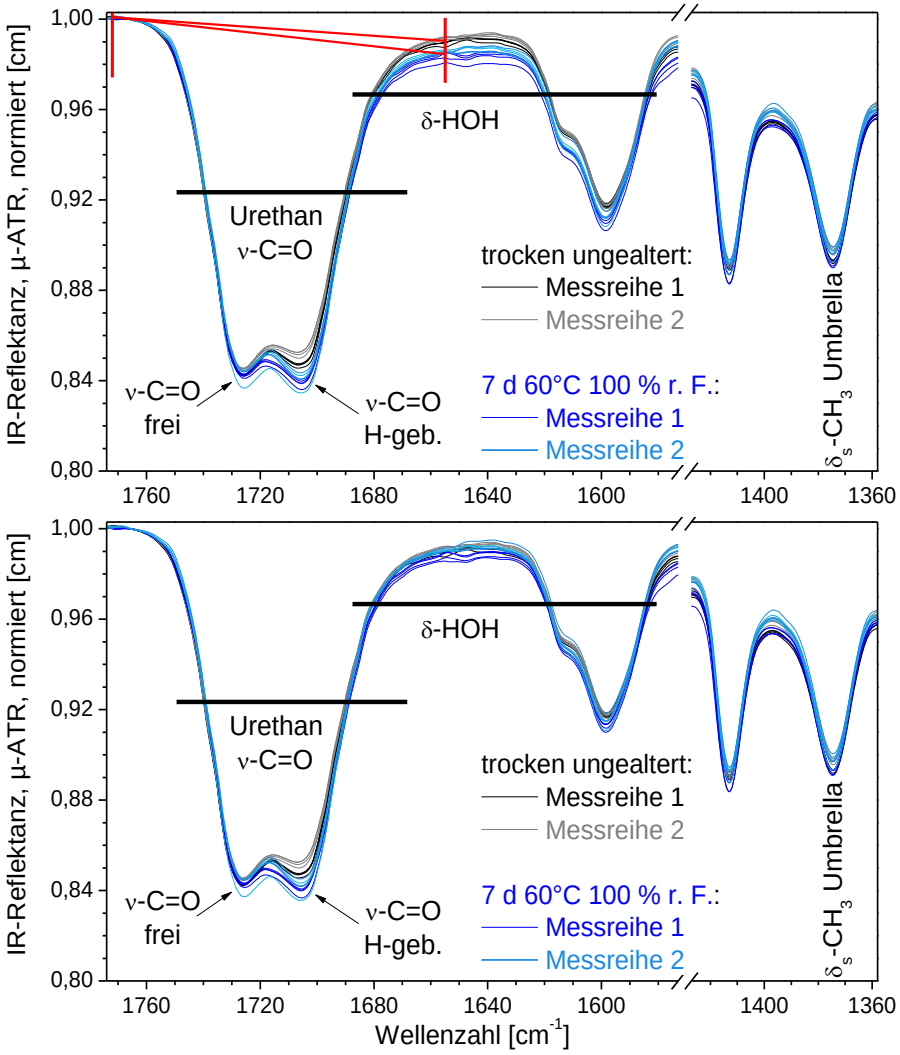


Abb. 8.6: Oben: µ-ATR-Spektren (pro Messreihe Messung auf der Querschnittsfläche einer je 3 mm dicken Probe (s. Kap. 5.4.7, Rohdaten aus [177]) im Absorptionsbereich der Carbonylstreckschwingung und der Deformationsschwingung von Wasser für PU9010 im trockenen, ungealterten Zustand sowie im wassergesättigten Zustand (7 d bei 60 °C, 100 % r. F.). Zwecks Vergleichbarkeit sind die Spektren auf die Peakfläche des Umbrella-Modes von CH_3 normiert und an der Hochfrequenzflanke der freien Carbonyle aufeinandergeschoben (bei 1765 cm^{-1}). Die roten Vertikalen geben die Fitgrenzen der Bandenanpassung mittels Gauß-Peaks an, und die anderen beiden roten Linien die damit jeweils entstehende Basislinie für die beiden gezeigten Materialzustände.
Unten: Analoge Daten nach Korrektur der Wasserabsorption im Fall des wassergesättigten Zustands (Erläuterungen s. Text)

µ-ATR-Spektren der feuchten Materialzustände abgezogen[275]. Die so korrigierte Carbonylbande des wassergesättigten Zustands ist in Abb. 8.6 unten gezeigt. Es wird deutlich, dass die Basislinienabsenkung infolge der Wasserabsorption[276] nach der Subtraktion vollständig (Messreihe 2) bzw. fast vollständig (Reihe 1) verschwunden ist und (wie erwünscht) die Wellenzahlbereiche außerhalb der Absorption der Wasserdeformationsschwingung nicht korrumpiert wurden. Die Korrektur der Wasserabsorption ist also erfolgreich, und die so modifizierten Carbonylbanden können, zusammen mit jenen des trockenen Referenzzustands, mittels Gauß-Peaks analysiert werden.

Für eine physikalisch sinnvolle Wahl von Anzahl und Position der Gauß-Peaks ist die Form der Carbonylbande näher zu betrachten. Grundsätzlich ergeben die freien Urethan-Carbonyle *einen* Peak (Maximum bei 1740 – 1720 cm^{-1} [83, 87-89, 98-100]) und die H-gebundenen Carbonyle *einen oder zwei*, in Abhängigkeit davon, ob neben *schwach* H-gebundenen Carbonylen (Maximum bei 1720 – 1700 cm^{-1} [83, 87, 99, 100]) auch *stark* H-gebundene Spezies (Maximum: 1704 – 1684 cm^{-1} [83, 99, 100]) in nachweisbarer Menge vorliegen (Modellvorstellungen zu den damit assoziierten H-Brücken s. Kap. 3.2). Einen ersten Hinweis auf den Peak der stark H-gebundenen Spezies liefert die auffallend weitläufige Niederfrequenzflanke (s. Abb. 8.4). Bei der genaueren Einschätzung helfen die Derivativspektren (zweite Ableitung der Reflektanz nach der Wellenzahl, je für die trockene Referenz und den wassergesättigten Zustand nach 7 d 60 °C, 100 % r. F.) in Abb. 8.7.

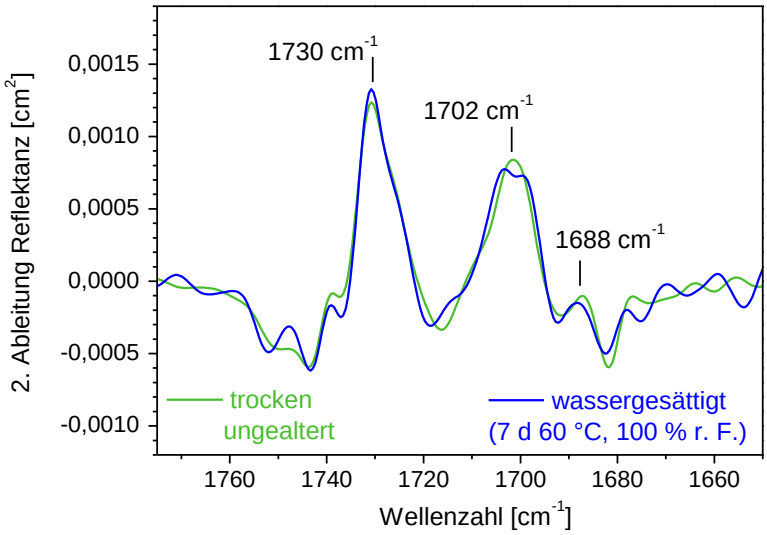


Abb. 8.7: Zweite Ableitung der µ-ATR-Spektren (je normiert auf Peakfläche der Umbrella-Bande von CH_3) nach der Wellenzahl im Absorptionsbereich der Carbonylstreckschwingung für den trockenen Referenzzustand und den wassergesättigten Zustand nach 7 d bei 60 °C, 100 % r. F.

[275] Basisliniendefinitionen anhand eines nicht durch Wasser beeinflussten Fixpunkts oder gar die Verwendung einer konstanten Basislinie sind nicht zielführend, da dann ein Peak für die Wasserdeformationsschwingung angesetzt werden müsste. Dieser wäre extrem schwach und kaum definiert, was zu einer nicht handhabbaren wechselseitigen Abhängigkeit zum Peak der stark H-gebundenen Carbonyle (s. u.) führen würde.

[276] Die Basislinie ist auch für trockenes PU9010 leicht gekippt (niederfrequenter Ausläufer der Carbonylbande bei kleinerem Reflektanzwert als der hochfrequente). Fittechnisch ist dies unproblematisch, da die Modellprofile in *OriginPro* ausgehend von der Basislinie definiert werden. Mathematisch ist dies äquivalent zur Anpassung ‚normaler' Gauß-Profile mit konstanter Basislinie an eine basislinienkorrigierte Bande ohne Kippung.

Gemäß den Derivativspektren liegt der Peak der freien Carbonyle, in Einklang mit obigen Literaturangaben, bei 1730 cm^{-1}. Im Bereich der H-gebundenen Carbonyle ist ein Peak bei 1702 cm^{-1} sowie ein kleiner bei 1688 cm^{-1} zu sehen, wobei die Peakpositionen zu den Literaturangaben für schwach bzw. stark H-gebundene Carbonyle passen (s. o.). Neben oben diskutierter Niederfrequenzflanke deuten also auch die Derivativspektren auf die Existenz stark H-gebundener Carbonyle hin. Zur Anpassung der Carbonylbande (Erinnerung: Fitbereich 1772 – 1655 cm^{-1}) werden also drei Gauß-Peaks angesetzt, je einer für die freien, die schwach H-gebundenen und die stark H-gebundenen Carbonyle. Als Initialwerte der Peakpositionen dienen die anhand der Derivativspektren ermittelten Zahlen (frei: 1730 cm^{-1}, schwach H-gebunden: 1702 cm^{-1}, stark H-gebunden: 1688 cm^{-1}). Nach einer groben Festlegung der Halbwertsbreiten und Peakflächen (anhand der Vorschau der Gesamtfitkurve in *OriginPro*) werden zunächst die Parameter der freien Carbonyle optimiert (Festhalten aller anderen Parameter), gefolgt von den Parametern der schwach H-gebundenen Carbonyle und danach von jenen der stark H-gebundenen. Zur Feinanpassung werden schließlich alle Parameter bis auf die Peakposition der stark H-gebundenen Spezies[277] gleichzeitig variiert. Die Sinnhaftigkeit der Fits (Anzahl und Positionen der Einzelpeaks, Wahl des Gauß-Profils) wird mithilfe von Abb. 8.8 und Abb. 8.9 anhand der beiden Randfälle ‚trocken ungealtert' und ‚wassergesättigt' (7 d 60 °C, 100 % r. F.) belegt: Mess- und Gesamtfitkurve stimmen jeweils sehr gut überein (Abb. 8.8), und die Reihenfolge der Peakbreiten (Abb. 8.9) im Sinne von ‚frei (24 ± 1 cm^{-1}) < schwach H-gebunden (25 ± 1 cm^{-1}) < stark H-gebunden (29 ± 3 cm^{-1})' ist physikalisch sinnvoll, da für die H-gebundenen Spezies die heterogene Verbreiterung hinzukommt und mit zunehmender Stärke der H-Brücken bzw. Schwingungsdämpfung die Lebensdauerverbreiterung größer wird (s. auch Fußnote 269). Die Positionen und Halbwertsbreiten aller Gauß-Peaks sind stabil bzw. unabhängig vom Wassergehalt.

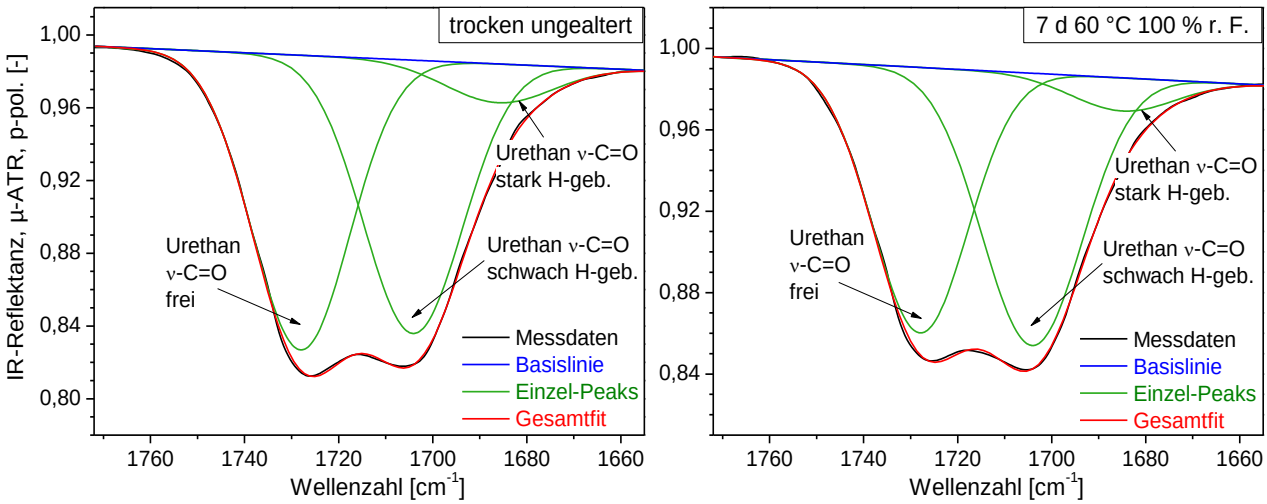


Abb. 8.8: Carbonylbande für PU9010 im trockenen, ungealterten Zustand sowie im wassergesättigten (7 d bei 60 °C, 100 % r. F.) samt Gesamtfitkurve und Einzelpeaks für die freien, schwach bzw. stark H-gebundenen Carbonyle gemäß der Anpassung mit Gauß-Profilen (Rohdaten aus [177])

[277] Die Variation aller Parameter bewirkt ein ‚Herauslaufen' des Peaks der stark H-gebundenen Carbonyle hin zu größeren Wellenzahlen und führt dementsprechend zu einem physikalisch sinnlosen Ergebnis.

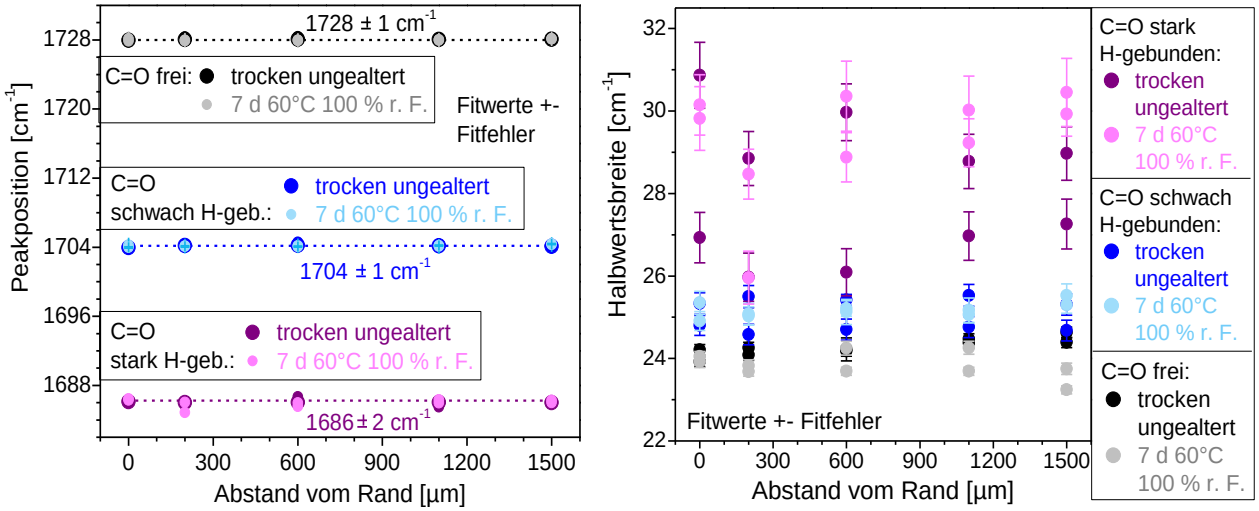


Abb. 8.9: Peakpositionen und Halbwertsbreiten der an die Carbonylbande angepassten Gauß-Profile für den trockenen sowie den wassergesättigten (7 d 60 °C, 100 % r. F.) Zustand: Auftragung (separat für 2 Messreihen) als Funktion des Abstands vom Probenrand entlang 3 mm breiter Querschnitte

Bei den H-gebundenen Spezies wäre eine Variation zu erwarten gewesen, wenn die H-Brücken zwischen Carbonyl und Wasser eine deutlich andere Stärke aufweisen als die Pendants zwischen Carbonyl und Amin (vgl. Überlegungen in Kap. 3.4). Letzteres ist also nicht der Fall.

Im Folgenden werden die zu den Randfällen gehörenden Einzelpeakflächen sowie die daraus resultierende Gesamtfläche der Carbonylbande (normiert jeweils auf die Peakfläche des Umbrella-Modes von CH_3) betrachtet. Hinsichtlich der Gesamtfläche (Abb. 8.10 links) unterscheiden sich trockene Referenz und gesättigter Zustand nicht signifikant voneinander, wobei die Mittelwerte im gesättigten Zustand tendenziell höher sind. Letzteres passt zur Tatsache, dass der Extinktionskoeffizient für Fundamentalschwingungen H-gebundener Spezies i. d. R. größer ist als jener für ihr freies

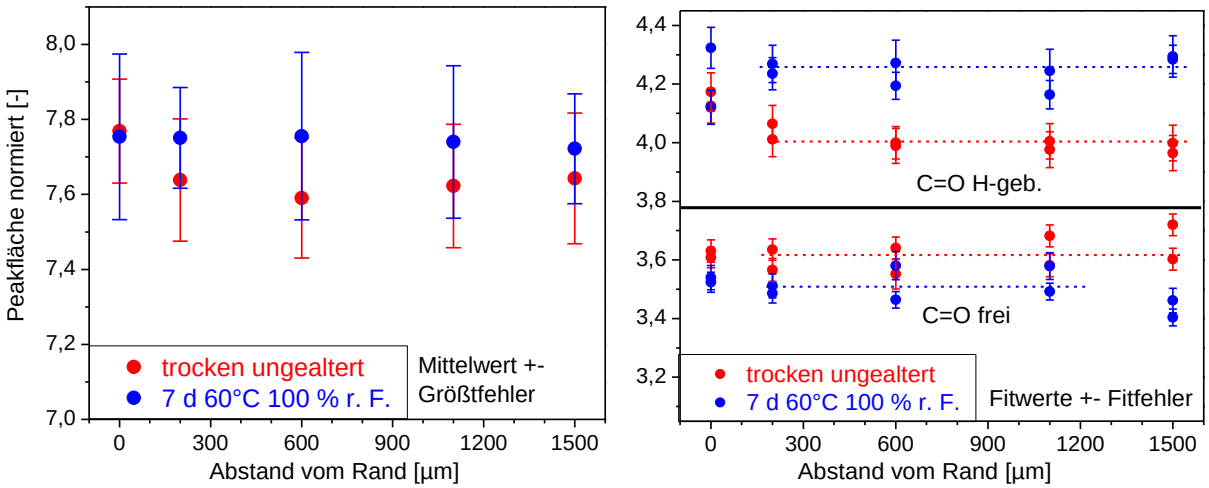


Abb. 8.10: Flächen (normiert auf die Peakfläche der Umbrella-Bande von CH_3) der an die Carbonylbande (Rohdaten aus [177]) angepassten Gauß-Peaks: Peakflächen der freien und H-gebundenen (schwach + stark) Spezies für die trockene Referenz sowie den gesättigten (7 d 60 °C, 100 % r. F.) Zustand (rechts, Darstellung separat für 2 Messreihen) und resultierende Gesamtfläche der Carbonylbande (links) je als Funktion des Abstands vom Probenrand (1500 µm ≙ Probenmitte)

Pendant [285], bei Carbonylen in Modell-Urethanen z. B. um einen Faktor von 1,46 [286] und in einem TPU um einen Faktor von ~1,7 [83]. Dass dies auch bei PU9010 der Fall ist, wird anhand der in Abb. 8.10 rechts gezeigten Peakflächen der freien bzw. H-gebundenen (schwach und stark zusammen) Carbonyle deutlich: Diese spiegeln klar den bereits anhand der Spektren konstatierten relativen Zuwachs der H-gebundenen Spezies infolge der Befeuchtung wider, wobei die *absolute Zunahme* ihrer Peakfläche größer ausfällt als die *absolute* Peakflächen*abnahme* der *freien* Spezies. Da sich die Carbonylgruppenkonzentration nicht ändert, kann dieser Unterschied nur daher rühren, dass der Extinktionskoeffizient der H-gebundenen Spezies größer ist als jener der freien[278].

Auch entlang des Wasserkonzentrationsprofils der 6 h lang gealterten Probe ist der für die freien bzw. H-gebundenen Carbonyle erwartete Peakflächenverlauf (Zunahme der freien, Abnahme der H-gebundenen Spezies vom Rand zur Probenmitte) – unter Auslassung des Punktes für 0 µm – angedeutet (Abb. 8.11 links). Tatsächlich stellen Punkte für 0 µm (Oberfläche) und 1500 µm (Mitte des Probenquerschnitts) häufig Ausreißer dar (s. auch Abb. 8.11 rechts) und werden im Folgenden ausgelassen[279]. Der anhand der verbleibenden Werte (Punkte bei 200/600/1100 µm, je 0/6/16/24 h und 7 d Wasseraufnahme) erstellte, wichtigste Graph ist in Abb. 8.11 rechts dargestellt. Es handelt sich um die Peakflächen der freien, schwach H-gebundenen und stark H-gebundenen Carbonyle als Funktion der lokalen relativen Wasserkonzentration, wobei letztere gemäß der Fickschen Diffusion berechnet wurde und auf den Wert des ersten Wasserkonzentrationsplateaus (2,632 m%, = $c_{H2O,max}$) bezogen ist. Die Auftragung spiegelt die für eine steigende Wasserkonzentration erwartete relative Abnahme der freien Spezies und die Zunahme der H-gebundenen wider. Letztere betrifft nur die *schwach* H-gebundenen Carbonyle, während die Peakfläche der stark H-gebundenen im Rahmen der Auflösbarkeit konstant ist. Gemäß den Modellvorstellungen zu stark H-gebundenen Carbonylen (‚geordnete Bereiche', s. Kap. 3.2) war ein relativer Zuwachs auch nicht zu erwarten, denn im Fall einer H-Brückenbildung mit Wasser würden die zugrunde liegenden Strukturen nicht gefördert, sondern vielmehr ‚aufgelöst' werden. Das finale Mengenverhältnis von freien und schwach H-gebundenen Carbonylen wird, gemäß den (bis auf einen gewissen Streckungsfaktor spiegelbildlichen) Verläufen ihrer Peakflächen, ab ~30 % der Sättigungskonzentration erreicht. Der Großteil der insg. von den Carbonylgruppen eingegangenen H-Brücken liegt also bereits deutlich vor Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus vor. Somit ist ab relativen Konzentrationen

[278] Mangels Kenntnis der Extinktionskoeffizienten sind keine Aussagen über absolute Konzentrationen möglich. Gemäß den hier ähnlich großen Peakflächen für freie und H-gebundene Carbonyle ist aber sicher, dass eine signifikante Menge an Carbonylen in PU9010 *nicht* H-gebunden ist. Dies gilt auch für wassergesättigtes PU9010, in dem Wasser als Bindungspartner in großen Mengen verfügbar ist. Dies zeigt den Gleichgewichtscharakter der H-Brücken, wobei das Gleichgewicht hier offensichtlich maßgeblich entropisch bestimmt ist.

[279] An der Probenoberfläche ist dies womöglich der dann sehr starken Probenverformung (Eindrücken des ATR-Kristalls) geschuldet. Bei 1500 µm (letzter aufgenommener Punkt pro Profil) kommt als Grund die recht plötzlich einsetzende Instabilität des stickstoffgekühlten MCT-Detektors infrage. Letztere tritt auf, wenn der Zeitbedarf bis zur Messung des Punkts bei 1500 µm zu lang ist, d. h. wenn das N_2-Reservoir des Detektors aufgebraucht ist. Der Zeitbedarf setzt sich zusammen aus der Stabilisierungsphase des Detektors nach der Kühlung (~ 30 min), der Präparation des Probenquerschnitts (bis zu 10 min) und der Messung der vorigen Punkte (~ 5 − 6 min für eigentliche Messung + Anfahren des nächsten Messpunkts).

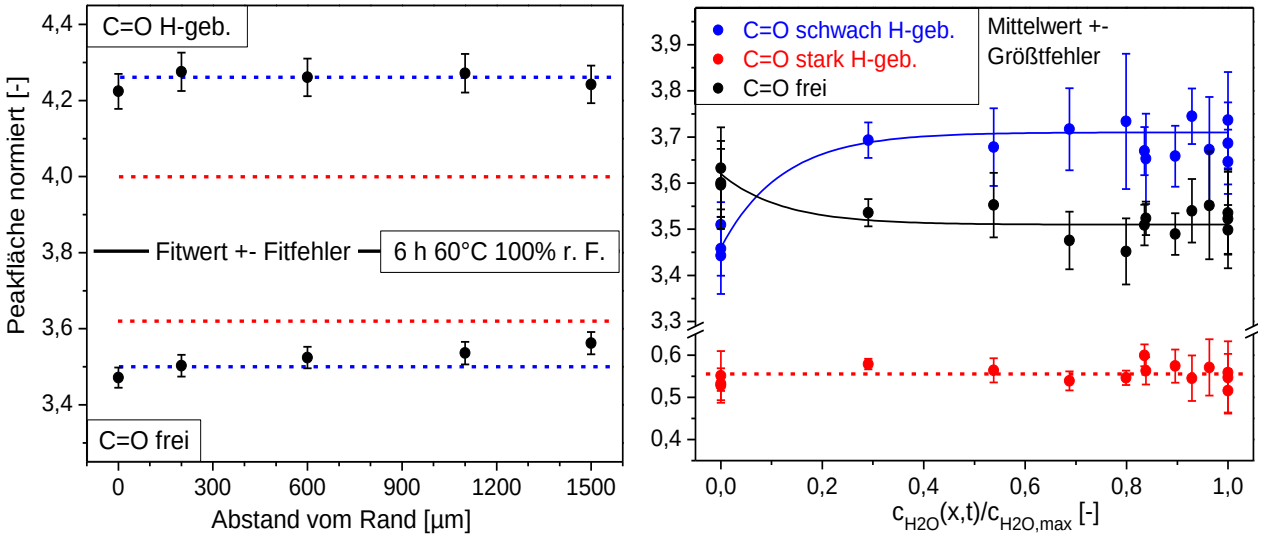


Abb. 8.11: Flächen (normiert auf die Peakfläche der Umbrella-Bande von CH_3) der an die Carbonylbande (Rohdaten aus [177]) angepassten Gauß-Peaks: Peakflächen der freien und (schwach bzw. stark) H-gebundenen Carbonyle als Funktion des Abstands vom Probenrand für einen Querschnitt nach 6 h Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. (links, rote Linie ≙ Mittelwert der trockenen Referenz, blaue Linie ≙ Mittelwert des gesättigten Zustands) sowie als Funktion der Wasserkonzentration relativ zum ersten Wasserkonzentrationsplateau bei 60 °C, 100 % r. F. (berechnet gemäß Fickscher Diffusion, rechts) für alle Querschnitte (0 h/6 h/16 h/ 24 h/7 d bei 60 °C, 100 % r. F.)

> 30 % mit einer Selbstassoziation von Wasser zu rechnen. Dabei stellt der Vergleich mit dem Löseverhalten von Wasser in PU (Kap. 7.1.2) ein interessante, stützende Betrachtung dar: Gemäß dem Verlauf der Sättigungskonzentration als Funktion der relativen Luftfeuchte wird die PU-Wasser-Mischung bei ~14 % von $c_{H2O,max}$ (Sättigung bei 30 % r. F.) endotherm, d. h. ab dann wechselwirkt Wasser bevorzugt mit sich selbst. Dies bedeutet allerdings nicht unbedingt, dass bei größeren Wasserkonzentrationen keine weiteren H-Brücken zwischen Wasser und Carbonylen mehr entstehen. Ein weiterer *Austausch* interchenarer H-Brücken durch H-Brücken zwischen Wasser und Carbonyl (Anzahl H-gebundener Carbonyle dann konstant) kann nicht ausgeschlossen werden, da die Carbonylbande keine Differenzierung der Bindungspartner zulässt (H-Brücken zu Amin bzw. Wasser ähnlich stark, s. obige Diskussion zu den Peakpositionen der H-gebundenen Peaks).

Zum Kapitelabschluss wird der rückgetrocknete Zustand betrachtet (ATR-Spektren in Abb. 8.12). Nach der Rücktrocknung (4 Wochen bzw. 8 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, nach 4 Wochen Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.) sind nicht nur die Absorptionsbanden des Wassers verschwunden, sondern auch die im feuchten Zustand gesehenen Formänderungen bei den Carbonyl- und COC-Streckschwingungsbanden. Durch die Rücktrocknung können also die ursprünglichen Wechselwirkungsverhältnisse wiederhergestellt werden. Außerdem wird deutlich, wie zu Kapitelanfang erwähnt, dass die sehr schwach ausgeprägte Reaktion der Uretdiongruppen (wie erwartet) keinen messbaren Zuwachs der Banden ihrer Produkte bewirkt (Absorptionsbereiche: primäre bzw. Harnstoff-Amine bei 3500 – 3160 cm^{-1}, Harnstoff-Carbonyle bei 1705 – 1660 cm^{-1} [136]). Die einzigen Unterschiede betreffen den erhöhten Absorptionsuntergrund bei 1430 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} (rote

Kästen). Sie sind auch bei länger gealterten, rückgetrockneten Proben zu sehen, d. h. systematisch (s. Kap. 9.1.1.1). Sie können keiner der indizierten Banden zugeordnet und somit nicht interpretiert werden. Möglicherweise handelt es sich um delokalisierte, besonders konformationssensible Schwingungen, die eine eventuell veränderte Packung der Netzwerkketten widerspiegeln.

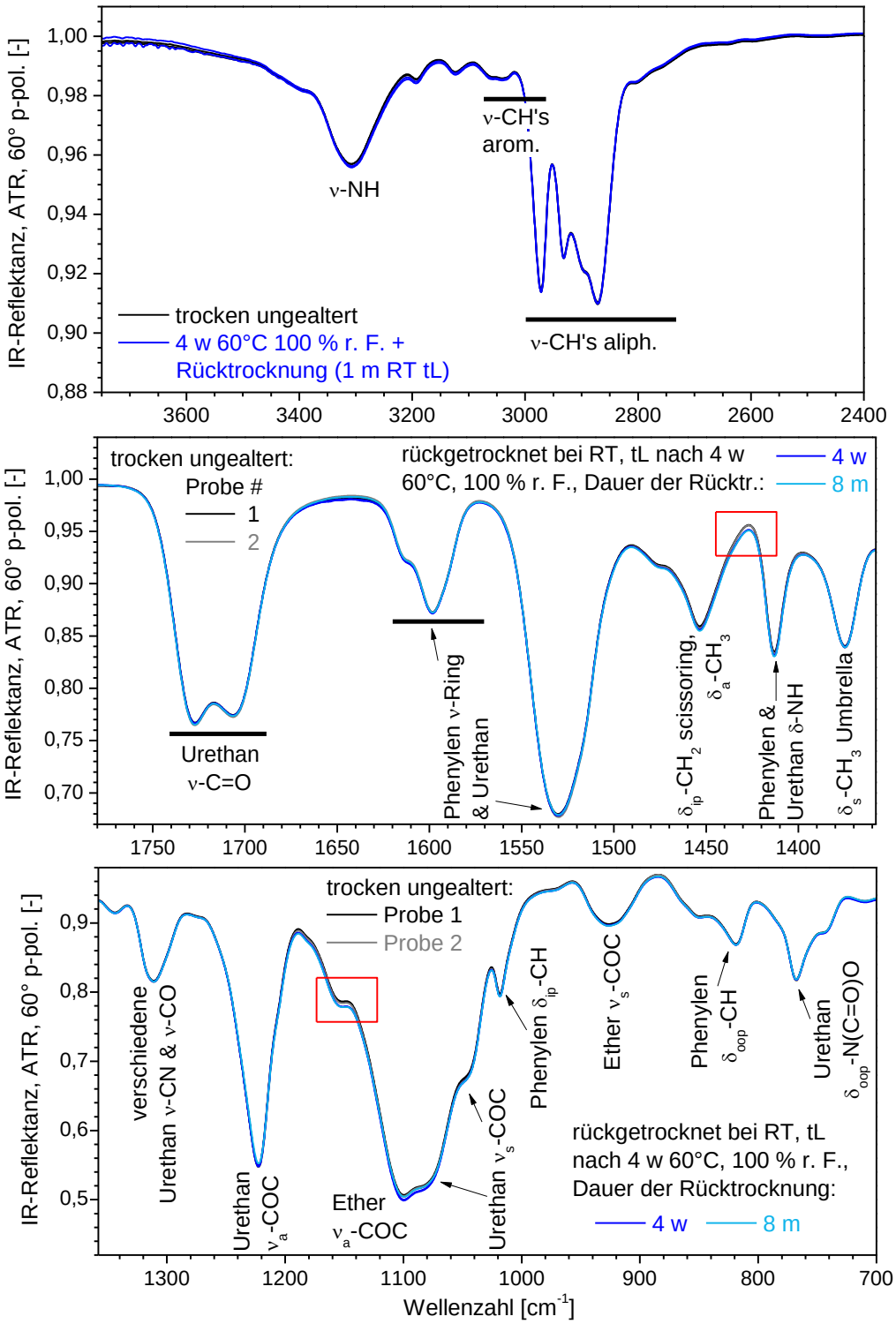


Abb. 8.12: ATR-Spektren von PU9010 nach 4 Wochen bei 60 °C, 100 % r. F und Rücktrocknung (4 Wochen bzw. 8 Monate Raumtemperatur, Luft mit Taupunkt -56 °C) im Vergleich zur trockenen Referenz

8.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010)

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Kalorik beziehen sich ausschließlich auf die erste Wasseraufnahmephase, also die Periode bis Erreichen des ersten Masseplateaus bei der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. Die danach (bei 100 % r. F.) einsetzende zweite Phase wird im Kapitel zu den Langzeiteffekten der hygrothermalen Alterung (Kap. 9.1.2) betrachtet.

Zur Untersuchung des Kurzzeit-Wassereinflusses auf die kalorischen Eigenschaften dienen Proben, welche auf die gravimetrisch ermittelten (s. Kap. 7.1.2) Sättigungskonzentrationen für 60 °C, 29/67/95/100 % r. F. gebracht wurden (Sättigung der 1 mm dicken Proben spätestens nach 1 d, s. auch Kap. 7.1.2). Die zugehörigen ersten und dritten Heizläufe sind in Abb. 8.13 zu sehen. Die Darstellung der ersten Heizläufe spiegelt deutlich die Verschiebung des kalorischen Glasübergangs zu geringeren Temperaturen mit steigendem Wassergehalt wider. Wasser erhöht also merklich die kooperative Beweglichkeit des PU-Netzwerks, und zwar durch die Abschirmung bzw. Schwächung intermolekularer Wechselwirkungen im Zuge der Solvatation der PU-Matrix durch Wasser (Kap. 8.1.1). Hier spielen wahrscheinlich insb. die Interurethan-Wasserstoffbrücken eine Rolle, da Wasser nachweislich an die Urethan-Carbonyle bindet und dabei erwartungsgemäß mit den Aminen als Wechselwirkungspartner konkurriert. Der kalorische Glasübergang des ersten Heizlaufs wird weiter unten im Detail in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration analysiert. Neben dem Glasübergang sind, im Falle der bei 95/100 % r. F. gesättigten Proben, weitere thermische Ereignisse vorhanden: die endotherme Wärmetönung infolge der Desorption von Wasser aus der Probe (ab ~30 °C bei den hier gezeigten Messungen für 95/100 % r. F.) sowie eine in der Ableitung des Wärmestroms angedeutete Schulter bei etwa -10 °C (für 100 % r. F.). Bei letzterer handelt es sich um einen endothermen Peak infolge einer (hier noch extrem schwach ausgeprägten) Phasenumwandlung erster Ordnung, welche erst während der zweiten Wasseraufnahmephase an Relevanz gewinnt und dementsprechend im Kapitel zur Langzeitalterung (Kap. 9.1.2) diskutiert wird.

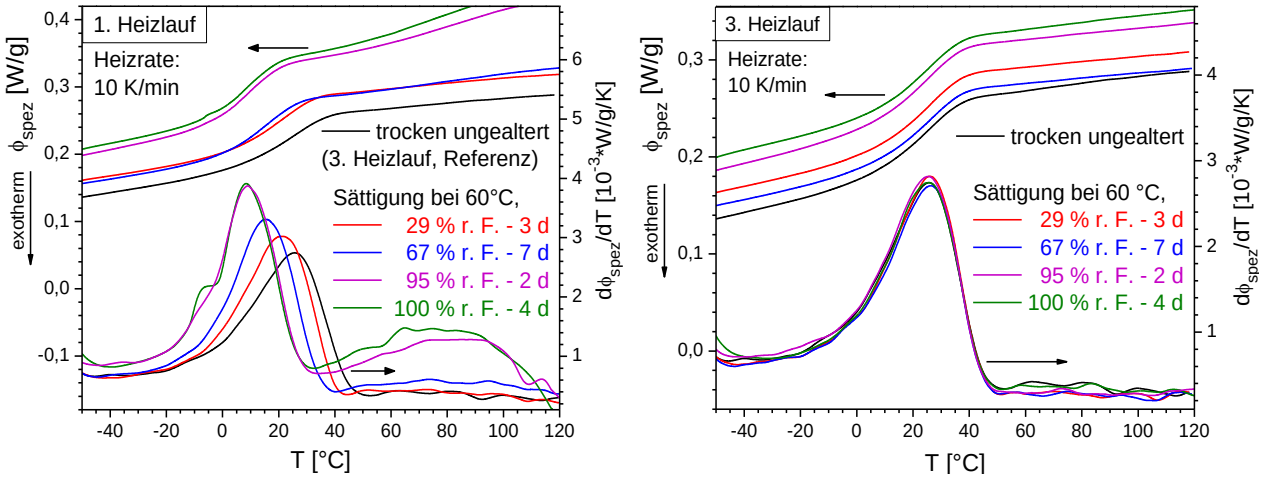


Abb. 8.13: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur, links) von Heizlauf 1 (links) und Heizlauf 3 (rechts) von Proben mit verschiedenen homogenen Wasserkonzentrationen gemäß der Sättigung (2 – 7 d) bei 60 °C, 29/67/95/100 % r. F.

Die jeweils dritten Heizläufe der (im ersten Heizlauf noch unterschiedlich feuchten) Proben sind alle deckungsgleich mit jenem der trockenen, ungealterten Proben. Die *in-situ* Rücktrocknung während der DSC-Messung (insb. die Hochtemperaturphasen der ersten beiden Heiz-Kühl-Zyklen) resultiert also (wie bereits in [29] konstatiert) in einem zu den ungealterten Proben kalorisch äquivalenten Zustand bzw. dem gleichen kalorischen Glasübergang. Permanente Veränderungen infolge der Befeuchtung und Rücktrocknung sind also hinsichtlich der kooperativen Beweglichkeit nicht signifikant. Angesichts der Chemie (einzige chemische Veränderung = sehr schwach ausgeprägte Uretdionkonsumption im Fall der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., s. Kap. 8.1.1) und der nach der Rücktrocknung wiederhergestellten Wasserstoffbrückenverhältnisse (Kap. 8.1.1) war dies für die Kurzzeitalterung zu erwarten. Auch andere alterungsbedingte Veränderungen machen sich hier nicht bemerkbar. Letztere können selbstverständlich trotzdem vorliegen und sich bei anderen makroskopischen Eigenschaften bzw. in anderen Messungen bemerkbar machen, wie z. B. bei den IR-Spektren durch die an zwei Stellen erhöhte (nicht zuordenbare) Absorption angedeutet (Kap. 8.1.1). Neben der je nach Eigenschaft und Messmethode variierenden Empfindlichkeit gegenüber solchen Veränderungen ist insb. auch die Abhängigkeit von der thermischen Historie zu beachten. Die bei der IR-Spektroskopie betrachteten Proben wurden 1 Monat bei Raumtemperatur rückgetrocknet und auch bei Raumtemperatur gemessen, während die hier betrachteten Kalorikproben durch das (nicht isotherme) Messprogramm *in situ* rückgetrocknet wurden.

Der kalorische Glasübergang des ersten Heizlaufs soll nun näher analysiert werden. Hierfür sind in Abb. 8.14 seine charakteristischen Temperaturen (Anfangstemperatur $T_{GÜ,A}$, T_g, Endtemperatur $T_{GÜ,E}$) sowie die daraus berechnete Breite und Schiefe als Funktion der relativen Wasserkonzentration (Sättigungskonzentrationen aus Kap. 7.1.2, normiert auf jene für 60 °C, 100 % r. F. als Maximalwert) dargestellt. Die jeweiligen Werte für den trockenen Referenzzustand (Wasserkonzentration = 0) entstammen dem dritten Heizlauf, da die Werte des ersten Heizlaufs leicht durch eine Enthalpieretardation verfälscht sind (Diskussion s. Kap. 6.1.2). Wie der Auftragung der charakteristischen Temperaturen entnommen werden kann, beträgt die maximale Verschiebung zu kleineren Temperaturen (ungealtert trocken → gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.) jeweils etwa 15 K ($T_{GÜ,A}$ von ca. -26 °C auf -41 °C, T_g von ca. 26 °C auf 9 °C, $T_{GÜ,E}$ von ca. 51 °C auf 35 °C). Entsprechend dieser für $T_{GÜ,A}$, T_g und $T_{GÜ,E}$ je gleichen Differenz sind sowohl Breite als auch Schiefe des kalorischen Glasübergangs für die beiden Extremzustände gleich[280]. Auch die Breite und Schiefe für die dazwischenliegenden Wasserkonzentrationen zeigen keine wasserbedingten Veränderungen. Die Form des kalorischen Glasübergangs hängt demnach nicht vom Wassergehalt ab, wobei dies bereits bei den zugehörigen Ableitungskurven des Wärmestroms (Abb. 8.13 links) zu sehen war. Die Präsenz von Wasser wirkt sich also gleichmäßig auf die ‚gesehene' kooperative Dynamik aus.

[280] Die scheinbar knapp kleinere Breite für die maximale Wasserkonzentration (60 °C, 100 % r. F.) im Vergleich zum trockenen Referenzzustand (c_{H2O} = 0) darf nicht als realer Effekt gewertet werden, da für 60 °C, 100 % r. F. die Wasserdesorption gegen Ende des Glasübergangs (bei etwa 30 °C) einsetzt und somit der Wert von $T_{GÜ,E}$ (und somit auch die Breite) tendenziell unterschätzt wird (s. Abb. 8.13 links).

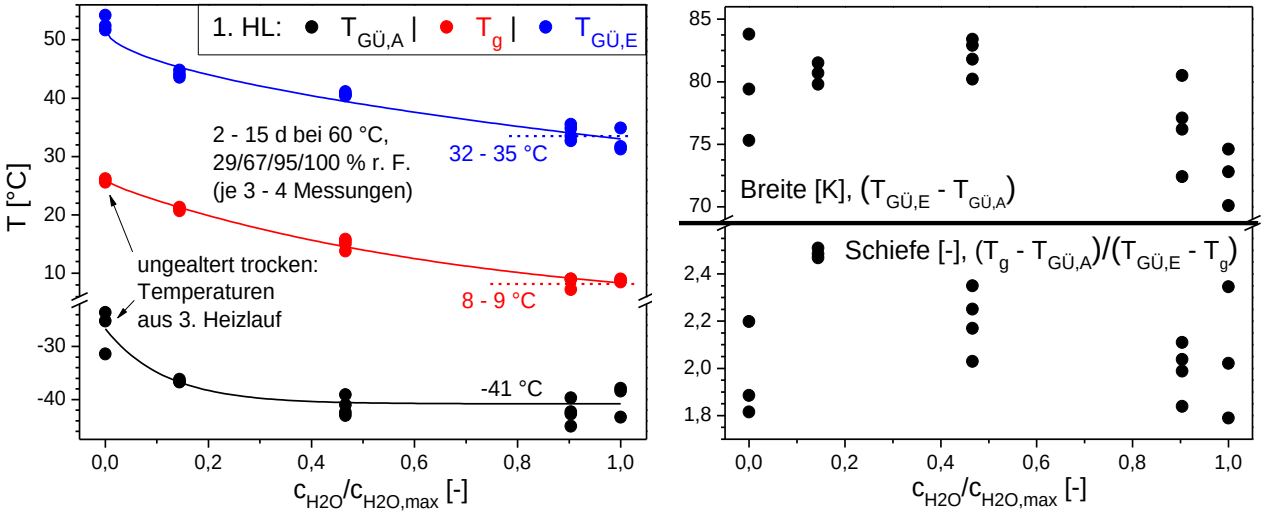


Abb. 8.14: Charakteristische Temperaturen (links) sowie Breite und Schiefe (rechts) des kalorischen Glasübergangs des ersten Heizlaufs von Proben (pro Zustand 3 – 4) mit verschiedenen homogenen Wasserkonzentrationen gemäß der Sättigung (2 – 15 d) bei 60 °C, 29/67/95/100 % r. F. (+ trockene Referenz), aufgetragen als Funktion der Wasserkonzentration relativ zur maximalen (für 60 °C, 100 % r. F.)

Bei der Abhängigkeit der charakteristischen Temperaturen vom Wassergehalt fällt auf, dass die wasserbedingte Absenkung bei kleineren relativen Konzentrationen deutlich größer ausfällt als bei größeren (z. B. Änderung von 0 bis 50 % um 10 K vs. von 50 bis 100 % um nur weitere 5 K). Dies zeigt, dass schon kleine Wassermengen einen großen Einfluss auf die kooperative Beweglichkeit haben und sich bei hohen Wassergehalten noch hinzukommende Mengen im Kontrast dazu weniger stark auswirken. Dabei ist, im Rahmen der Auflösbarkeit, die maximale Wirkung des Wassers auf den kalorischen Glasübergang ab spätestens 90 % der maximalen Wasserkonzentration erreicht. Diese Ergebnisse sind analog zur Abhängigkeit des Bindungszustands der Carbonylgruppe vom Wassergehalt gemäß IR-Spektroskopie (Kap. 8.1.1), wobei die maximale Wirkung von Wasser auf die Carbonylbande bereits bei einer relativen Wasserkonzentration von ~30 % bemerkt wurde. Diese Diskrepanz ist (wie in Kap. 8.1.1 bereits angemerkt) ein Indiz dafür, dass auch nach Erreichen der maximalen Anzahl H-gebundener Carbonyle ein Austausch von Interurethan-Wasserstoffbrücken durch Wasser-Urethan-Wasserstoffbrücken – und somit eine weitere Schwächung der interchenaren Wechselwirkungen und Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit – stattfindet.

Der hier beleuchtete Kurzzeiteinfluss von Wasser auf die kooperative Beweglichkeit hat erwartungsgemäß (und nachweislich, s. Kap. 8.1.3) einen erheblichen Einfluss auf das mechanische Relaxationsverhalten bzw. die mechanischen Eigenschaften im viskoelastischen Temperaturbereich, insb. bei der bei Raumtemperatur liegenden T_g des trockenen Referenzzustands (26 °C). Ergänzend zur Alterung bei 60 °C wird deswegen, anhand von Abb. 8.15, noch ein kleiner Exkurs zur Alterung bei Raumtemperatur gemacht. Wie in Kap. 7.1.2 erwähnt, ist die maximale Wasserkonzentration für Alterung in wassergesättigter Luft bzw. destilliertem Wasser bei *Raumtemperatur* nur geringfügig kleiner als bei *60 °C* (2,48 ± 0,01 m% [28] vs. 2,632 ± 0,005 m%, s. Tab. 7.2). Die

Wirkung von Wasser auf die makroskopischen Eigenschaften sollte also bei Sättigung bei *Raumtemperatur* ähnlich skalieren wie bei *60 °C*, insofern keine gravierenden temperaturbedingten Strukturunterschiede vorliegen. Tatsächlich ist dies für den kalorischen Glasübergang der Fall, wie anhand der Gleichheit des ersten Heizlaufs für die bei Raumtemperatur (Wasserimmersion) bzw. bei 60 °C (100 % r. F.) gesättigten Proben deutlich wird. Ferner ist auch bei der Befeuchtung bei Raumtemperatur ein starker Einfluss von nur geringen Wassermengen zu verzeichnen: Der kalorische Glasübergang einer in nicht sonderlich feuchter Raumluft (~35 % r. F.) gelagerten Probe liegt bereits um etwa 5 K tiefer als jener der ungealterten, trockenen Probe. Dies zeigt, wie wichtig die Konditionierung in trockener Luft (hier: relative Feuchte ca. 0,07 %, s. Kap. 5.2) ist zur Gewährleistung des ‚wahrhaft' trockenen Referenzzustands: Bei Verwendung von bei Raumluft konditionierten Proben als Referenz wäre die oben konstatierte maximale Verschiebung des Glasübergangs infolge der Befeuchtung (um 15 K, s. o.) zu einem Drittel (5 K) maskiert worden.

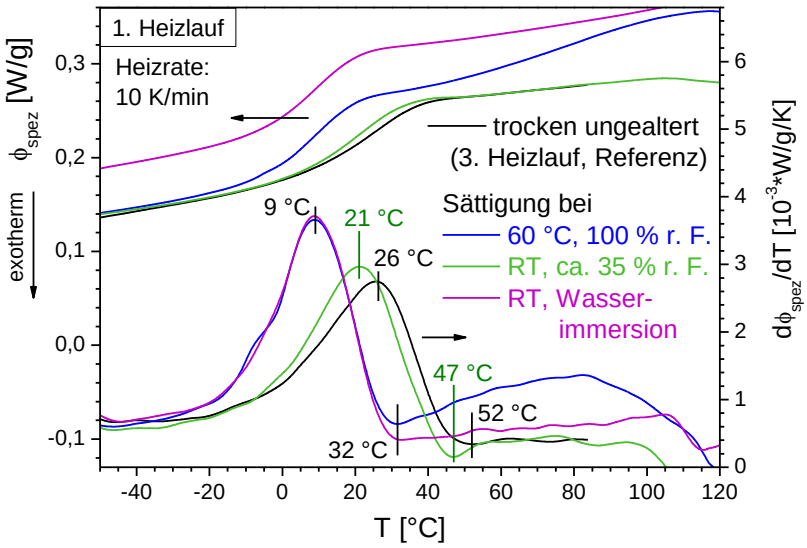


Abb. 8.15: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur) des ersten Heizlaufs für PU9010 nach Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. im Vergleich zur Sättigung bei Raumtemperatur und ~35 % r. F. (Laborluft, ca. 3,5 Monate Lagerung) bzw. in destilliertem Wasser (‚Wasserimmersion', 5 Monate Lagerung)

Hinsichtlich des mechanischen Verhaltens ist neben der Verschiebung des kalorischen Glasübergangs zu kleineren Temperaturen noch ein weiterer wasserbedingter Effekt interessant: Gemäß den DSC-Kurven in Abb. 8.13 scheint es so, als ob die Zunahme der spezifischen Wärmekapazität am Glasübergang mit steigendem Wassergehalt zunimmt (s. Höhe der Stufe im Wärmestrom bzw. Fläche unter den Ableitungskurven im Bereich des Glasübergangs). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass Wasser die Anzahl der Freiheitsgrade im PU-Netzwerk erhöht bzw. den Konformationsraum erweitert. Zur genauen Beurteilung kann die Änderung der spezifischen Entropie berechnet werden. Ausgehend von deren thermodynamischen Definition erhält man, unter Einsetzen der für die vorliegenden Messungen (isobar, konstante Temperaturrate β_0) geltenden Beziehung zwischen dem spezifischen Wärmestrom Φ_{spez} und der spezifischen Wärmekapazität c_p (Gl. 5.35):

$$ds_{spez} = \frac{c_p(T)}{T}dT \Rightarrow \Delta s_{spez} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T}dT \overset{Gl.5.35}{=} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi_{spez}(T)}{\beta_0 \cdot T}dT \quad (8.1)$$

Der Integrand der rechten Seite von Gl. 8.1 ist in Abb. 8.16 links für die verschiedenen Feuchtezustände gezeigt. Integriert wird in einem möglichst großen Temperaturintervall, um neben den Entropieveränderungen im Glasübergang auch jene im Glas bzw. im entropieelastischen Zustand zu erfassen. Konkret ergeben sich die Integrationsgrenzen aus der Temperatur, ab der die Sollheizrate erreicht ist (ab ca. -50 °C, wegen einzelner Ausreißer Integration hier erst ab -40 °C) und aus der Temperatur, bis zu der die Desorption von Wasser die Kurven noch nicht korrumpiert (bis 50 °C für die hier verwendeten Kurven für 95/100 % r. F.)[281]. Da das Grundniveau des spezifischen Wärmestroms je nach thermischem Kontakt etwas variiert, erfolgt die Integration ausgehend von einem definierten Grundniveau, und zwar dem Wärmestrom bei der Temperaturuntergrenze von -40 °C (horizontale Linien in Abb. 8.16 links). Die so erhaltenen Werte für die Änderung der spezifischen Entropie sind in Abb. 8.16 rechts als Funktion der relativen Wasserkonzentration (bezogen auf das Sättigungsplateau für 100 % r. F.) aufgetragen. Es ist ein deutlicher Anstieg mit zunehmendem Wassergehalt zu erkennen, wobei der maximale Effekt (wie auch bei $T_{GÜ,A}$, T_g und $T_{GÜ,E}$) im Rahmen der Auflösung ab spätestens 90 % der maximalen Wasserkonzentration erreicht ist. Wasser erweitert also, bis kurz vor Erreichen des maximalen Feuchtegehalts, den Konformationsraum von PU9010. Demnach ist nicht nur mit Änderungen im mechanischen Relaxationsverhalten infolge der Wasseraufnahme zu rechnen (s. o.), sondern auch mit Änderungen des entropieelastischen Moduls. Diese beiden zu erwartenden Auswirkungen werden im nächsten Kapitel untersucht.

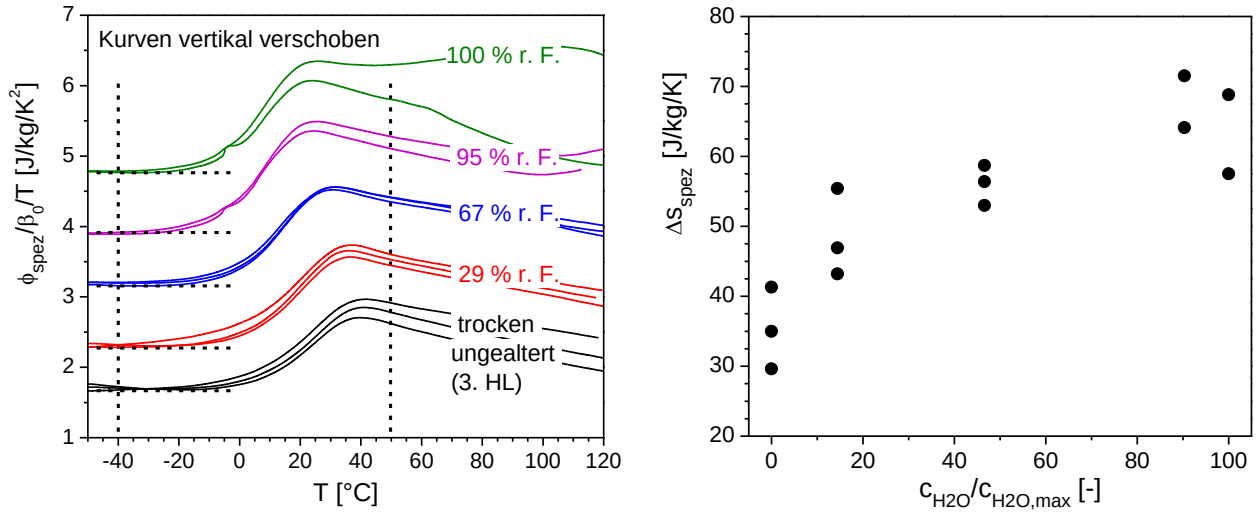


Abb. 8.16: Integrand zur Bestimmung der Entropieänderung (Gl. 8.1, aufgetragen gegen die Temperatur) gemäß DSC-Messungen an PU9010 mit verschiedenen homogenen Wasserkonzentrationen (Sättigung bei 60 °C, 29/67/95/100 % r. F., erste Heizläufe + trockene Referenz, links) und aus der Integration (von -40 °C bis 50 °C, Erläuterungen s. Text) erhaltene Änderung der spezifischen Entropie als Funktion der Wasserkonzentration relativ zur maximalen (für 60 °C, 100 % r. F.)

[281] In je einer der beiden für 95/100 % r. F. gezeigten Kurven ist der noch schwache Peak der Phasenumwandlung um 0 °C zu sehen; dessen Einfluss auf die Bestimmung des Integrals ist vernachlässigbar.

8.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010)

8.1.3.1 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf das Deformationsverhalten – Übersicht

Analog zur Kalorik werden für die mechanische Charakterisierung Proben betrachtet, die durch Auslagerung bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten auf die gravimetrisch bestimmten Sättigungswasserkonzentrationen gebracht wurden. Jene für 100 % r. F. bezieht sich erneut auf das Masseplateau der ersten Wasseraufnahmephase (Alterungsdauer für alle Feuchten: 1 Woche).

Eine Übersicht des Deformationsverhaltens in Abhängigkeit vom Wassergehalt ist durch die Spannungs-Dehnungs-Kurven[282] in Abb. 8.17 gegeben. Bei 26 °C ist für beide Dehnraten ein deutlicher Spannungsabfall mit steigendem Wassergehalt (ausgehend vom trockenen Referenzzustand) im gesamten Messbereich zu verzeichnen. Diese Steifigkeitsabnahme (Plastifizierung/Weichmachung) ist auf die wasserbedingte Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit (s. kalorischer Glasübergang, Kap. 8.1.2) zurückzuführen: Im trockenen Referenzzustand ist die Viskoelastizität bei 26 °C stark ausgeprägt (26 °C = T_g), sodass die Spannungsantwort deutlich Nichtgleichgewichtsanteile enthält (s. auch Kap. 6.1.3.2); im feuchten Zustand mit maximalem Wassergehalt (Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F.) reagiert PU9010 infolge der Beweglichkeitserhöhung hingegen nur noch schwach viskoelastisch (26 °C knapp vor Ende des kalorischen Glasübergangs) mit kaum auflösbaren Nichtgleichgewichtsspannungen für die beiden Dehnraten (vertiefte, quantitative Betrachtung der Viskoelastizität bei 26 °C s. Abschnitt 8.1.3.3.). Bei 40 °C und 60 °C ändert sich die Steifigkeit nicht oder fast nicht durch die Wasseraufnahme (s. Kurvensteigungen in Abb. 8.17 unten). Dies liegt an der bereits im trockenen Referenzzustand hohen kooperativen Beweglichkeit: Bei 60 °C liegt Entropieelastizität vor (> $T_{GÜ,E}$, Verformung im Gleichgewicht), und bei 40 °C (knapp vor Ende des kalorischen Glasübergangs) sind viskoelastische Nichtgleichgewichtsspannungen nur für die höhere Dehnrate knapp auflösbar (s. Kap. 6.1.3.2), sodass ihr Wegfallen ohne größere Auswirkungen auf die Steifigkeit bleibt. Der Einfluss von Wasser auf den *Gleichgewichtsmodul* ist gemäß den Graphen für 60 °C maximal nur schwach und wird in Abschnitt 8.1.3.2 (für alle Messtemperaturen) beleuchtet. Die einzige deutliche, noch nicht adressierte Veränderung durch Wasser betrifft das Bruchverhalten bei 40 °C und 60 °C[283]. Wie Abb. 8.17 anhand der Bruchpunkte (s. Quadrate) zeigt, werden Bruchdehnung und -spannung erheblich infolge der Befeuchtung modifiziert. Unter Berücksichtigung der bei diesen Temperaturen nicht bzw. kaum veränderten Steifigkeit wird somit deutlich, dass der Einfluss von Wasser je nach Deformationsbereich bzw. -mechanismus sehr unterschiedlich skalieren kann. Näheres zum Bruchverhalten folgt in Abschnitt 8.1.3.5.

[282] Die Auftragung von T_{11} gegen die Längsdehnung ε_1 dient hier lediglich zur Übersicht über den gesamten Deformationsbereich (ε_1 als unabhängige Variable des längsdehnungsgeregelten uniaxialen Zugversuchs). Sie impliziert nicht die (offensichtlich nicht gegebene) Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes. Zur Betrachtung des schädigungsfreien Bereichs (s. Folgekapitel) wird hingegen, entsprechend der Anwendbarkeit des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes, der Neo-Hookesche Deformationsterm als Abszisse gewählt.

[283] Bei 26 °C ist die Bruchdehnung pro Dehnrate höher als bei 40 °C bzw. 60 °C, und der Bruch kann, methodisch bedingt, nicht erfasst werden (Begrenzung des Gesichtsfelds der Videoextensometrie, s. Kap. 5.6.4).

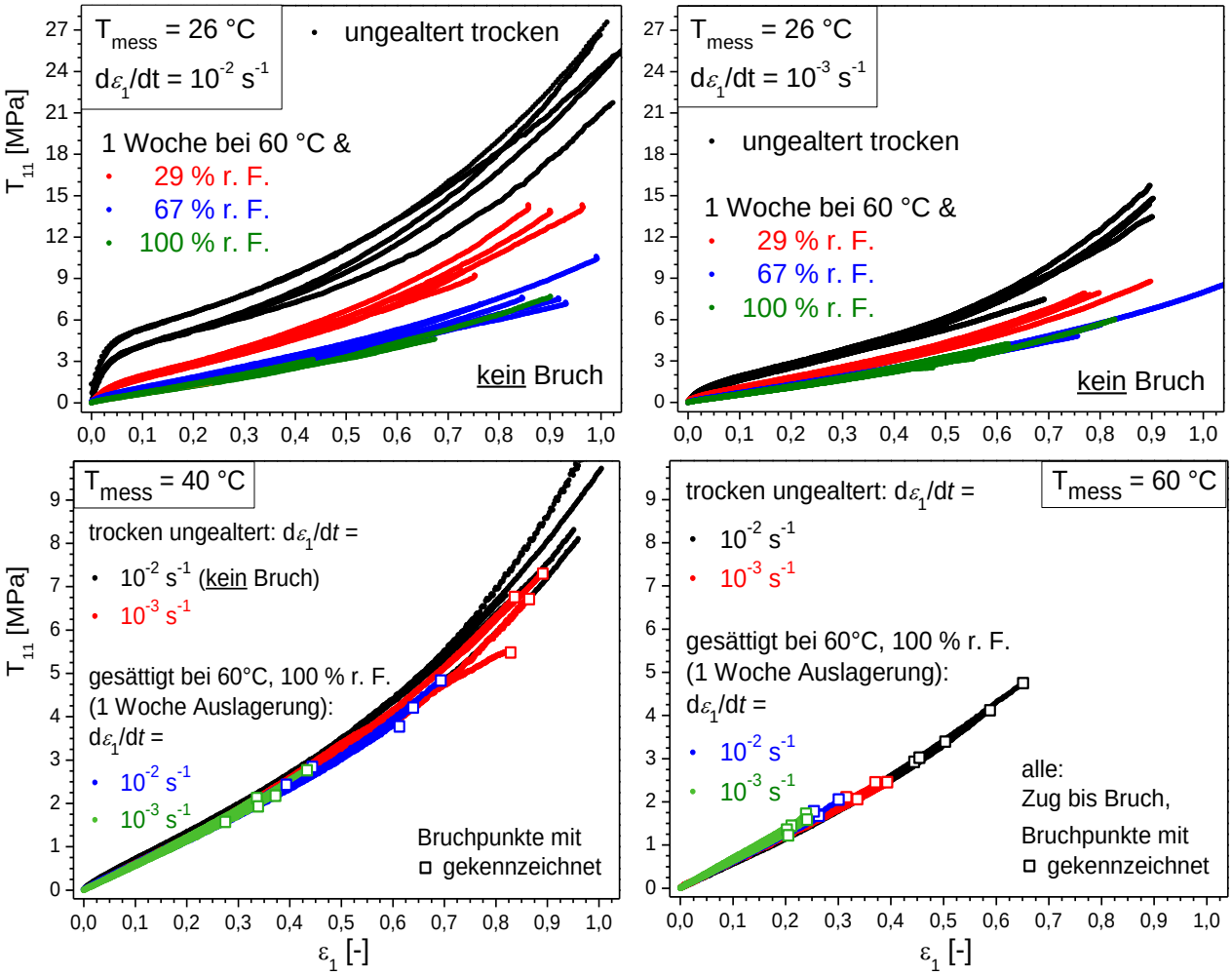


Abb. 8.17: Spannungs-Dehnungs-Kurven von PU9010 mit unterschiedlichen, homogenen Wassergehalten (trocken ungealtert bzw. Sättigung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F.) für uniaxialen Zug mit je zwei Dehnraten (je links: $d\varepsilon_1/dt = 10^{-2}\ s^{-1}$, je rechts: $d\varepsilon_1/dt = 10^{-3}\ s^{-1}$) bei 26/40/60 °C. Rohdaten für ‚trocken ungealtert' und ‚gesättigt bei 100 % r. F.' entnommen aus [177].

8.1.3.2 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf den Gleichgewichtsmodul

Zur näheren Untersuchung des Wassereinflusses auf die Viskoelastizität wird zunächst der Gleichgewichtsschermodul für die beiden Extremzustände ‚trocken ungealtert' und ‚gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.' betrachtet. Dabei sei daran erinnert, dass der Gleichgewichtsmodul für alle drei verwendeten Messtemperaturen (26/40/60 °C) *entropieelastisch* ist (s. Kap. 6.1.3.5). Zur Analyse des Gleichgewichtsmoduls dienen (im Anwendbarkeitsbereich des kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetzes) die Gleichgewichtsspannungen der Relaxationsversuche (trockener Referenzzustand bei 26 °C, Kap. 6.1.3.5) und die Spannungsdaten der Zugversuche im Gleichgewicht (trockener Referenzzustand bei 40/60 °C sowie gesättigter Zustand bei allen drei Messtemperaturen[284].

[284] Für den trockenen Referenzzustand bei 40 °C sowie für den gesättigten Zustand (7 d 60 °C, 100 % r. F.) bei 26 °C wird das Gleichgewicht durch die Zugversuchskurven der kleineren Dehnrate ($10^{-3}\ s^{-1}$) repräsentiert (s. auch Kap. 6.1.3.5 und 9.1.3.2). In allen anderen gezeigten Fällen ergeben beide Dehnraten (also auch die größere) Gleichgewichtskurven.

Die entsprechenden Spannungsverläufe in den Graphen für 26 °C, 40 °C bzw. 60 °C (Abb. 8.18 links oben, rechts oben bzw. links unten) unterscheiden sich für die beiden Extremzustände nicht klar voneinander (bis auf den Bruchpunkt, s. Abschnitt 8.1.3.5). Für 26 °C und 60 °C liegen die Kurven des feuchten Zustands tendenziell über jenen des trockenen, was auf einen leicht erhöhten Gleichgewichtsmodul hinweist. Zur quantitativen Beurteilung dieses Eindrucks wird der Gleichgewichtsschermodul der wassergesättigten Proben analog zum trockenen Referenzzustand gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (Gl. 5.55 c)) ausgewertet (s. Kap. 6.1.3.5: linearer Fit der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung, genaue Fitgrenzen s. Anhang, Kap. 13.8.1). Die für die drei Messtemperaturen jeweils resultierenden Werte sind in Abb. 8.18 rechts unten jenen des trockenen Referenzzustands gegenübergestellt.

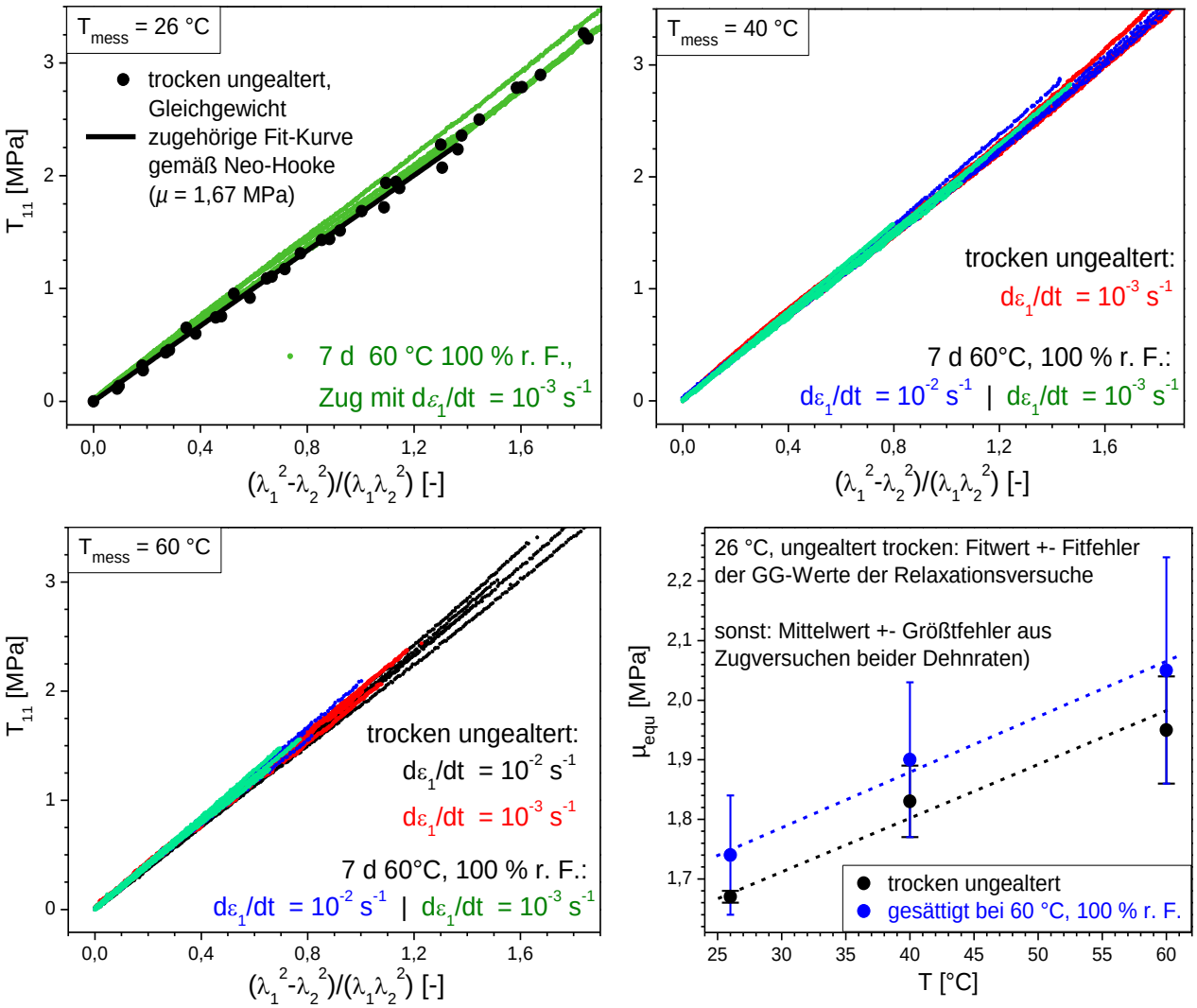


Abb. 8.18: Neo-Hookesche Auftragung der wahren Spannung für uniaxialen Zug im Gleichgewicht bei 26 °C (oben links), 40 °C (oben rechts) und 60 °C (unten links) sowie entsprechender Gleichgewichtsschermodul als Funktion der Temperatur (unten rechts) für PU9010 im trockenen Referenzzustand vs. im feuchten Zustand nach Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. (erste Wasseraufnahmephase). Rohdaten für Gleichgewicht bei 26 °C aus [214], restliche Rohdaten aus [177].

Im Rahmen der Streuung liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den Modulwerten der beiden Probenzustände vor; die Mittelwerte der feuchten Proben liegen allerdings *systematisch* (d. h. für jede der drei Messtemperaturen) über jenen der trockenen. Der optische Eindruck der Kurvensteigungen für 26 °C und 60 °C wird somit quantitativ bestätigt. Wasser erhöht also den (entropisch dominierten) Gleichgewichtsmodul des PU-Netzwerks[285].

Hierfür werden nun mögliche Ursachen diskutiert. Zunächst sei erwähnt, dass ein Einfluss von Wasser auf die Kompressibilität als Ursache nicht infrage kommt: Zum einen wird sie bereits durch die *kompressible* Version von Neo-Hooke berücksichtigt, sodass keine Auswirkungen auf den ermittelten Schermodul vorliegen sollten. Zum anderen bestehen im Anwendbarkeitsbereich des Neo-Hookeschen Gesetzes, gemäß den Poisson-Zahlen[286] und dem Verlauf der (negativen) Querdehnung als Funktion der Längsdehnung in Abb. 8.19, keine Unterschiede in der Kompressibilität zwischen der trockenen Referenz und dem bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten, feuchten Zustand.

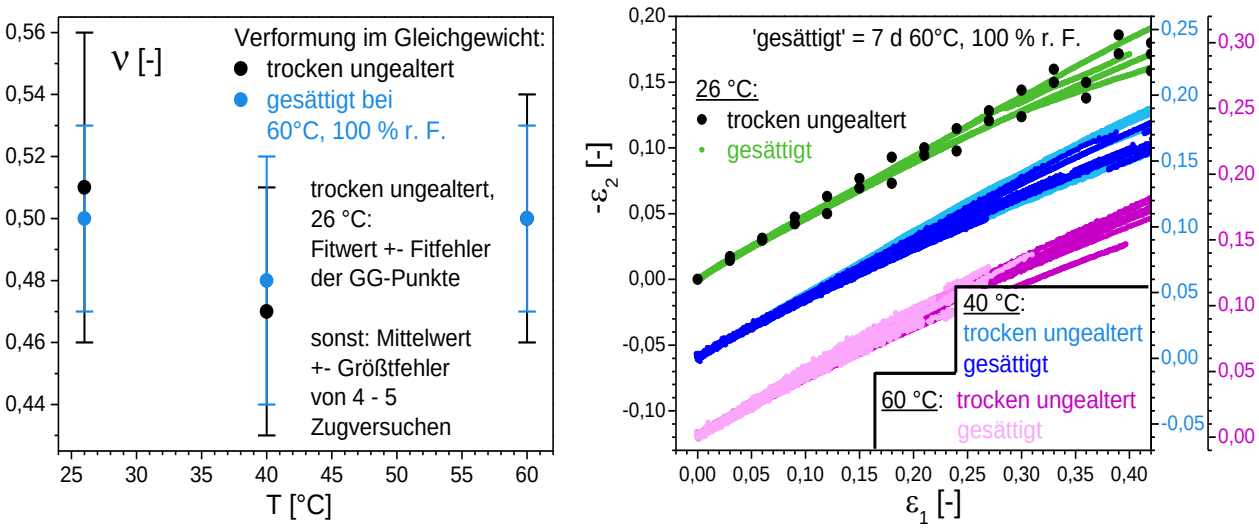


Abb. 8.19: Poisson-Zahlen für die in Abb. 8.18 gezeigten Daten (links) gemäß parabolischer Fits der negativen Querdehnung als Funktion der Längsdehnung (rechts) bis zu einer Längsdehnung von ~15 %

In der Literatur [195, 287] wird der Einfluss von Wasser bzw. Lösemitteln auf die Entropieelastizität mit Quellung (≙ isotrope Expansion) gleichgesetzt, wobei der entropieelastische Modul mit steigendem Lösemittelanteil zunehmend *reduziert* wird. Eine wasserbedingte Gleichgewichtsmodul*erhöhung* kann durch die Modelle in der Literatur offensichtlich nicht erklärt werden[287]. Konkret versagen

[285] Gemäß den Überlegungen zum Gleichgewichtsmodul in Kap. 6.1.3.5 muss letzterer auch im feuchten Zustand linear auf den Wert 0 bei 0 K extrapolierbar sein. Dies ist der Fall; ein zum trockenen Referenzzustand analoger Fit einer Ursprungsgeraden ergibt ebenfalls ein Korrelationsquadrat von 0,999 sowie ähnliche Fitresiduen, und die Steigung ist, wie erwartet, etwas höher (6,03 ± 0,08 kPa/K vs. 5,77 ± 0,07 kPa/K).

[286] Deren Ermittlung für die feuchten Proben erfolgt analog zu den ungealterten, Details dazu s. Kap. 6.1.3.4.

[287] In [195] wird zwar erwähnt, dass der entropieelastische Modul bei Quellung erhöht werden kann, und zwar wenn die Netzwerkketten durch die isotrope Expansion so stark (vor-)gestreckt werden, dass die Gaußsche Kettenstatistik versagt. Dies kommt bei PU9010 jedoch nicht infrage, da der entropieelastische Modul *v. a. zu Anfang* der Wasseraufnahme erhöht wird und die Quellung maximal nur schwach ausgeprägt ist (s. u.).

letztere in Fällen, wo die getroffenen Annahmen der *Volumenadditivität* (von Polymer und Wasser bzw. allgemein Lösemittel) und die *Konstanz des Konformationsraums* (Konfigurationsentropie des Netzwerks) nicht gültig sind. Hinsichtlich der *Volumenadditivität* ist zu sagen, dass Polymernetzwerke über freies Volumen verfügen und zumindest eine gewisse Menge an Wasser einlagern können, ohne zu quellen. Hinsichtlich des *Konformationsraums* sind die Ergebnisse der Kalorik (Kap. 8.1.2) relevant, denn gemäß diesen wird der Konformationsraum durch das Wasser erweitert bzw. die Anzahl der auf der Zeitskala der Messung aktiven Freiheitsgrade erhöht. Offenbar führt die wasserbedingte Schwächung der interchenaren Wechselwirkungen (s. Kap. 8.1.1 und Abschnitt 8.1.3.1) zur Reduktion von Potentialbarrieren (Bestätigung s. Abschnitt 8.1.3.3) und somit zur ‚Aktivierung' von Makrokonformationen, welche zuvor aufgrund hoher Potentialbarrieren sehr unwahrscheinlich waren. Angesichts der konstatierten *Erhöhung* des entropieelastischen Moduls durch Wasser ist die wasserbedingte Erweiterung des Konformationsraums für den *undeformierten* Zustand *stärker* als für den *deformierten*, denn die Entropiedifferenz $\Delta S = S_{deformiert} - S_{undeformiert} < 0$ (Gl. 5.38) wird dann negativer (betragsmäßig größer) und die Deformationsenergiedichte $-T \cdot \Delta S$ (unter Vernachlässigung enthalpischer Änderungen, Gl. 5.38) folglich erhöht[288]. Letzteres gilt dann auch für die Spannungen (= Gradienten der Deformationsenergie, siehe z. B. Gl. 5.54 a)) und folglich auch für den entropieelastischen Modul (siehe z. B. Gl. 5.55).

Neben der Gegenüberstellung des trockenen und maximal feuchten Zustands in Abb. 8.18 rechts unten zeigt auch der zeitliche Verlauf des Gleichgewichtsmoduls (für 40/60 °C) während der Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. diesen Versteifungseffekt (Abb. 8.20 links): Der Gleichgewichtsmodul erfährt bis ~6 h eine deutliche Zunahme. Danach liegt für 60 °C im Rahmen der Streuung eine Konstanz vor. Alleinstehend betrachtet deutet diese Konstanz darauf hin, dass die Versteifung durch die Erweiterung des Konformationsraums dann bereits abgeschlossen ist (mittlere Wasserkonzentration dann ca. 50 % des Sättigungswerts) und dass sonst kein weiterer Alterungsprozess vorliegt. Für 40 °C deutet sich jedoch eine Modul*abnahme* an. Gemäß obigen Schilderungen ist als Ursache die Quellung von PU9010 durch Wasser in Erwägung zu ziehen. Wasserbedingte Volumenänderungen wurden in dieser Arbeit nicht verfolgt, können aber über die ohnehin erfassten

[288] Bei zusätzlichen enthalpischen Beiträgen zur Verformung (Änderung von Volumen und/oder innerer Energie) kommen entsprechende additive Terme zur Deformationsenergie hinzu (Zusammenhang zwischen Deformationsenergie und Entropieänderung dann nicht mehr direkt proportional, sondern affin).
Der hier diskutierte Einfluss von Wasser auf den Gleichgewichtsmodul impliziert, dass interchenare Wechselwirkungen eine signifikante Rolle spielen, die Deformation (wie durch den linearen Anstieg des Gleichgewichtsmoduls mit der Temperatur gezeigt) aber entropisch dominiert ist. Potentialbarrieren bzw. die Kopplung von Konformationen führen dazu, dass die Polymerketten im ungestörten Zustand einen größeren End-zu-End-Abstand haben als durch die gaußsche Statistik vorausgesagt [165]. Sie werden also durch intermolekulare bzw. interchenare Wechselwirkungen ‚aufgeweitet', wobei stark geknäuelte Makrokonformationen unterdrückt werden bzw. weniger wahrscheinlich sind als in Abwesenheit von Potentialbarrieren. In diesem Kontext sei angemerkt, dass auf der *endlichen* Zeitskala der mechanischen Messungen Teile des Konformationsraums womöglich inaktiv sind. In solch einem Fall liegen gehemmte Gleichgewichte (mit je für den trockenen und feuchten Materialzustand *unterschiedlichen* inaktiven Teilen des Konformationsraums) vor. Der Einfluss von Wasser auf die Entropie ist dann aber auch für das vollständige thermodynamische Gleichgewicht (gesamter Konformationsraum aktiv) gültig; entscheidend ist die Entropiedominanz bei der Verformung.

Abmaße der taillierten Zugproben abgeschätzt werden. Diese weisen, wie in Abb. 8.20 rechts einzusehen, tatsächlich auf eine Quellung hin: Die Länge der Zugproben nimmt infolge der Wasseraufnahme zu (s. Wert der trockenen Referenz vs. Werte für 6 h und 6 d, d. h. für 50 % bzw. 100 % der Sättigungskonzentration), während ihre Dicke und Breite in der Probenmitte im Rahmen der Streuung konstant sind. Da die Zunahme der Probenlänge durch eine Rücktrocknung wiederum rückgängig gemacht wird (Wert für rückgetrocknete Proben = Wert für den trockenen Referenzzustand), ist eine wasserbedingte Quellung als Ursache sehr wahrscheinlich[289]. Gemäß dieser Datenlage ist also davon auszugehen, dass Wasser über *zwei* (physikalische) Mechanismen den Gleichgewichtsmodul von PU9010 beeinflusst: Neben der Erweiterung des Konformationsraums und der damit einhergehenden Versteifung bewirkt Wasser sehr wahrscheinlich auch eine Quellung des Netzwerks und dadurch eine Steifigkeitsreduktion, wobei in der Bilanz der Versteifungseffekt durch die Erhöhung des Konformationsraums überwiegt (insg. *Zunahme* des Gleichgewichtsmoduls).

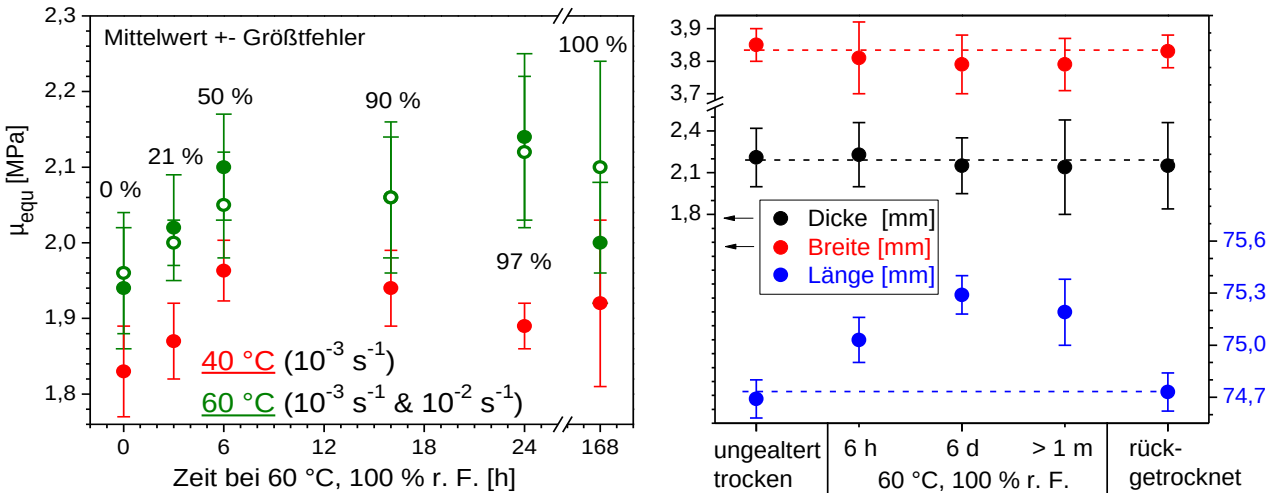


Abb. 8.20: Gleichgewichtsschermodul bei 40 °C und 60 °C von PU9010 während der ersten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. samt zugehörigem mittleren Wassergehalt bezogen auf das erste Wassersättigungsplateau (links) und Abmaße taillierter Zugproben (Länge und Dicke sowie Breite in der Probenmitte, pro Zustand Mittelwert ± Größtfehler aus mind. 7 Proben) von PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie im feuchten (6 h/6 d/1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.) und im rückgetrockneten (8 – 12 Monate Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung in getrockneter Luft, 1 Woche bei 60 °C + ≥ 1 d bei Raumtemperatur) Zustand

8.1.3.3 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf das Relaxationsverhalten

Da sich der Einfluss von Wasser auf den Gleichgewichtsmodul kaum von der Messstreuung abhebt, wird er im Folgenden vernachlässigt. Jegliche wasserbedingte Veränderungen der Spannungsantwort im Nichtgleichgewicht können dementsprechend den Nichtgleichgewichtsspannungen zugeordnet werden. Zur genaueren Betrachtung ist in Abb. 8.21 die Spannungsantwort bei

[289] Genauer kann mit den verfügbaren Daten nicht argumentiert werden. Eine Volumenberechnung für den ‚Mittelstreifen' der Zugproben (Produkt der gemessenen Dicke, Länge und Breite in der Probenmitte) ergibt eine Volumenkonstanz im Rahmen des Messfehlers, offenbar wegen des zu großen relativen Messfehlers bei der Dicken- und Breitenmessung.

26 °C für verschiedene homogene Feuchtezustände gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (in dessen Anwendbarkeitsbereich) aufgetragen. Die beiden oberen Graphen zeigen erneut die in Abschnitt 8.1.3.1 konstatierte starke Abnahme der effektiven Steifigkeit infolge der Wasseraufnahme und damit einhergehenden Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit. Dabei zeigt der Dehnratenvergleich in Abb. 8.21 unten links, dass die Spannungsantwort bei 26 °C für maximal feuchtes PU9010 (gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.) kaum noch (größere Dehnrate) bzw. keine (kleinere Dehnrate, in Abschnitt 8.1.3.2 bereits diskutiert) Nichtgleichgewichtsanteile enthält. Dieses Verhalten passt gut zum kalorischen Glasübergang, denn dieser lässt bei 26 °C eine nur schwach ausgeprägte Viskoelastizität erwarten (26 °C in Hochtemperaturflanke, Endtemperatur bei ~32 °C).

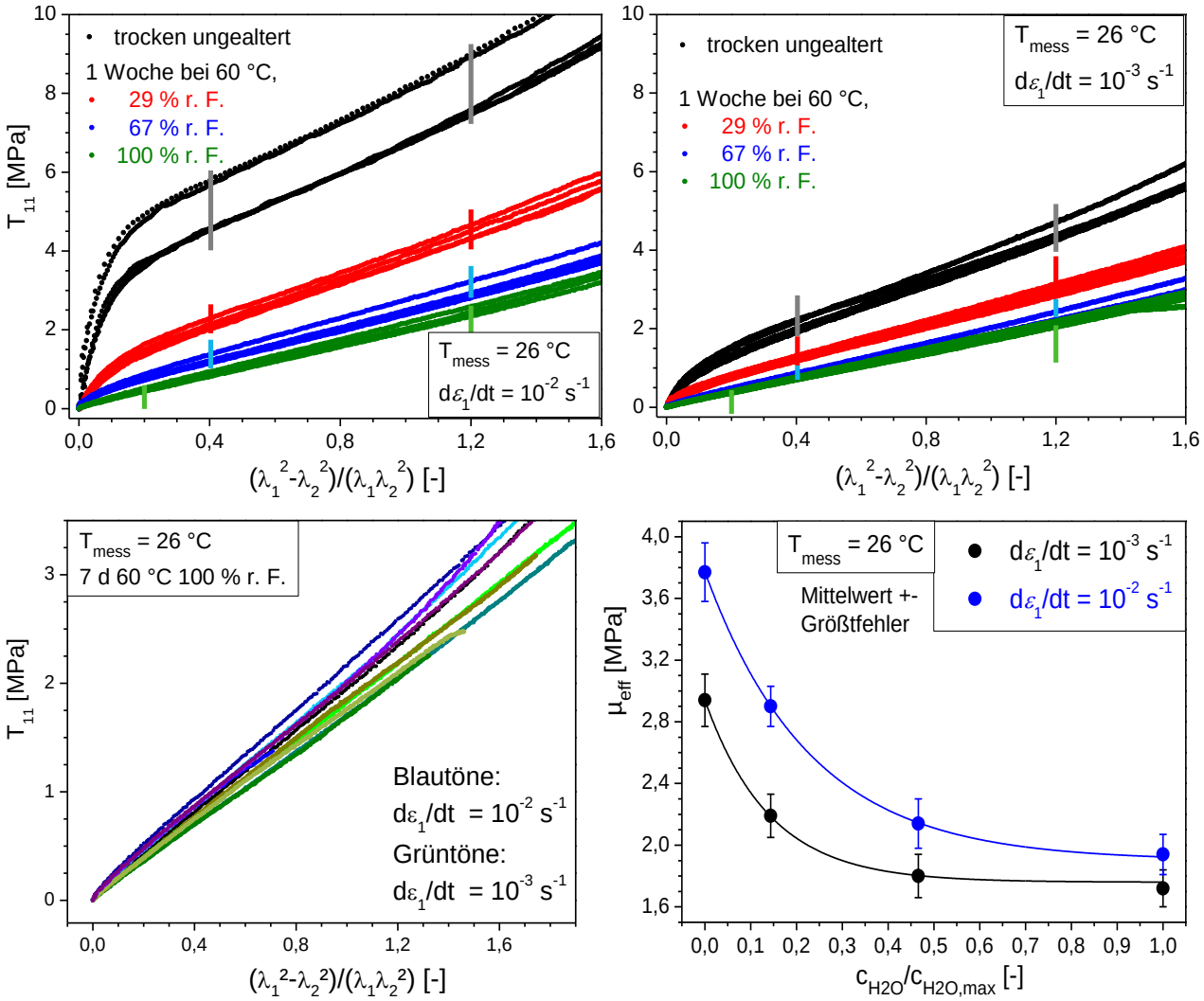


Abb. 8.21: Oben: Wahre Spannung gegen Neo-Hookeschen Deformationsterm für Zug bei 26 °C mit einer Dehnrate von 10^{-2} s^{-1} (links) bzw. 10^{-3} s^{-1} (rechts) für PU9010 mit verschiedenen homogenen Wassergehalten (trocken ungealtert bzw. 7 d bei 60 °C, 29/67/100 % r. F., Messung von 5 Zugproben pro Zustand und Dehnrate, vertikale Linien ≙ Fitgrenzen zur Modulermittlung).
Unten: Neo-Hookesche Spannungsauftragung (Zug bei 26 °C) der bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Proben (≙ maximaler Wassergehalt, links) sowie effektiver Schermodul bei 26 °C für die beiden Dehnraten als Funktion der Wasserkonzentration bezogen auf den maximalen Wassergehalt (rechts, gemäß Sättigungskonzentrationen aus Kap. 7.1.2). Rohdaten aus [177].

Die wasserbedingte Abnahme der effektiven Steifigkeit bei viskoelastischer Spannungsantwort kann durch die Ermittlung des effektiven Schermoduls bei 26 °C gemäß Neo-Hookeschem Gesetz (lineare Fits der Kurven in Abb. 8.21 oben, Fitgrenzen s. Kap. 13.8.1) quantifiziert werden. Die Auftragung der so ermittelten Werte als Funktion der relativen Wasserkonzentration für die beiden Dehnraten (Abb. 8.21 unten rechts) veranschaulicht, wie stark sich die Variation des Wassergehalts (in der Praxis bspw. infolge von Luftfeuchtefluktuationen) bei Polymeren im Glasübergang auswirken kann: Ausgehend vom trockenen Referenzzustand hin zur maximalen Wasserkonzentration nimmt der effektive Modul um knapp 50 % ab (von ~3,8 MPa auf 1,9 MPa für die größere Dehnrate 10^{-2} s^{-1} und von ~2,9 MPa auf 1,7 MPa für die kleinere Dehnrate 10^{-3} s^{-1}).

Analog zu den Wasserstoffbrückenverhältnissen und dem kalorischen Glasübergang ist von Interesse, wie der (hier: weichmachende) Effekt von Wasser mit der Wasserkonzentration skaliert. Die soeben angesprochenen Werte des effektiven Schermoduls sind hierfür allerdings nicht geeignet, da sie nicht wiedergeben, inwiefern das zugrunde liegende Relaxationszeitspektrum durch die Wasseraufnahme modifiziert wird[290]. Deswegen werden die Zugversuchskurven der verschiedenen Feuchtezustände im Fall der kleineren Dehnrate[291] mit dem Wiechert-Modell gefittet (Gl. 5.60 a), fünf Relaxatoren mit τ_i = 1/10/10^2/10^3/10^4 s, Anpassung bis zu einer Längsdehnung von 25 % gemäß dem in Kap. 6.1.3.6 ermittelten Anwendbarkeitsbereich). Für die Grundelastizität wird die Abhängigkeit vom Wassergehalt (s. Abschnitt 8.1.3.2) vernachlässigt und stets der gleiche Wert von E_0 = 5,2 MPa verwendet, welcher gerade dem Gleichgewichts*scher*modul für 26 °C entspricht (μ_{eq} = 1,74 ± 0,10 MPa, s. Abb. 8.18 in Abschnitt 8.1.3.2).

In Abb. 8.22 oben ist je ein Fitbeispiel pro Feuchtezustand gegeben, in Abb. 8.22 unten sind die aus allen Fits resultierenden diskreten Relaxationszeitspektren in doppel- bzw. einfachlogarithmischer Skalierung dargestellt, und Tab. 8.1 beziffert die erhaltenen Modellparameter für alle Feuchtezustände (Mittelwert und Größtfehler aus je 4 – 5 angepassten Kurven). Die Brauchbarkeit der Ergebnisse wird deutlich durch die Deckungsgleichheit von Mess- und Fitkurven, der guten Übereinstimmung der ermittelten Modellparameter für den trockenen Referenzzustand mit jenen auf Basis der Spannungsrelaxationsversuche (Kap. 6.1.3.6)[292] sowie den insg. nur kleinen Größtfehlern

[290] Neben der offensichtlichen Verschiebung zu kleineren Relaxationszeiten (infolge der Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit) kann sich auch die Stärke bzw. Gewichtung der einzelnen Relaxatoren ändern.

[291] Mit den Kurven der höheren Dehnrate können grundsätzlich mehr Relaxatoren angeregt und somit über die rheologische Modellierung abgebildet werden. Die Kurven dieser schnelleren Zugversuche sind jedoch mit der hier verwendeten Lösung für eine konstante Dehnrate nicht verlässlich anpassbar, da der Anfahrvorgang zu stark ausgeprägt ist. Folglich wäre eine numerische Behandlung bzw. numerische Lösung des Wiechert-Modells vonnöten, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

[292] Der einzige wesentliche Unterschied betrifft den schnellsten Relaxator (τ = 1 s), welcher gemäß der Relaxationsversuche ~138 MPa beträgt, bei der Anpassung der Zugversuchsdaten jedoch gegen null läuft. Dies liegt daran, dass die Anfahrgeschwindigkeit der Relaxationsversuche ($3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}) dreimal so hoch ist wie die Dehnrate der Zugversuche (10^{-3} s^{-1}). Die durch den schnellsten Relaxator widergespiegelten Relaxationsprozesse sind offenbar noch langsam genug, um bei den Relaxationsversuchen zu deutlichen Nichtgleichgewichtsspannungen zu führen, aber schnell genug, um bei den Zugversuchen keinen Beitrag zu liefern.

der Spektrenpunkte[293]. Dementsprechend sind auch die Spektrenverläufe bzw. deren Veränderung infolge der Befeuchtung physikalisch sinnvoll: Mit steigendem Wassergehalt verschiebt sich das Relaxationszeitspektrum – infolge der der Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit – zu kleineren Relaxationszeiten. Leider liegt dadurch ein zunehmender Anteil des Spektrums außerhalb des verfügbaren Wertebereichs (kleinste erfassbare Relaxationszeit = 1 s). Somit ist nicht sicher feststellbar, ab wann der *maximale* Effekt auf das Relaxationsverhalten erreicht ist. Die Verläufe zeigen lediglich, dass (analog zur Wirkung auf die kooperative Beweglichkeit, s. Kap. 8.1.2) der wesentliche Teil der Veränderungen bereits bei moderaten Wassergehalten auftritt (bis 47 % der maximalen Wasserkonzentration) und dass in maximal feuchtem PU9010 (gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.)

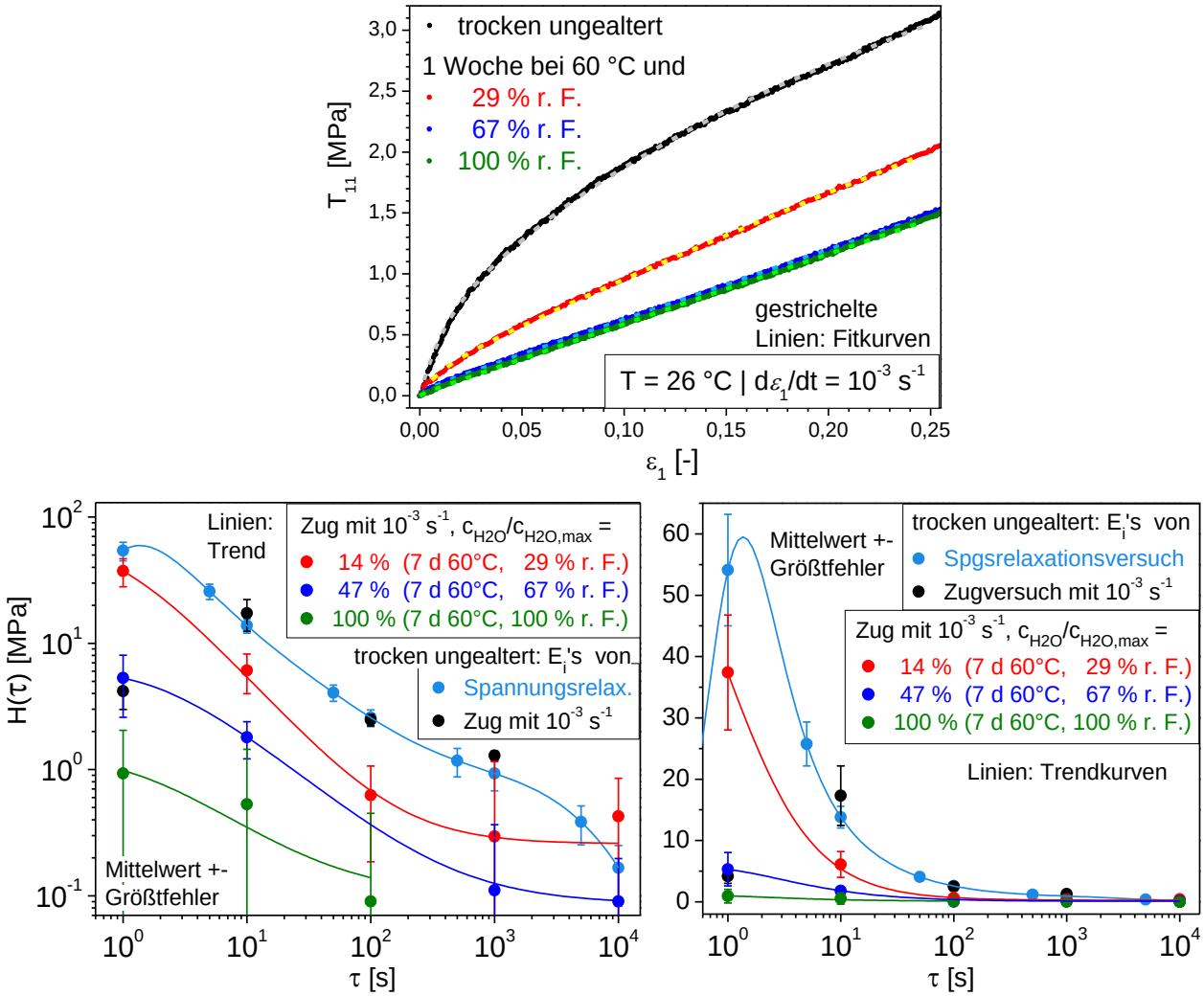


Abb. 8.22: Spannungs-Dehnungs-Kurven uniaxialer Zugversuche bei 26 °C mit einer Dehnrate von 10^{-3} s^{-1} für PU9010 in verschiedenen homogenen Feuchtezuständen (‚trocken' bis ‚gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.', Rohdaten aus [177]) sowie zugehörige Fitkurven gemäß Wiechert-Modell (5 Relaxatoren mit τ_i = 1/10/10^2/10^3/10^4 s, E_0 = 5,2 MPa Gl. 5.60 a)) im Fitbereich von 0 – 25 % Längsdehnung (oben) sowie aus den Wiechert-Fits resultierende Relaxationszeitspektren (unten)

[293] Wie in den Graphen zu sehen ist, bestehen die Spektren teilweise nicht aus 5 Punkten (gemäß der 5 angesetzten Relaxatoren), sondern nur aus 3 – 4. Das liegt daran, dass die E_i's in manchen Fällen bei der Anpassung gegen 0 laufen (s. Tab. 8.1) und folglich bei der Auftragung ausgelassen wurden.

Tab. 8.1: Mittelwert ± Größtfehler der für PU9010 in verschiedenen Feuchtezuständen ermittelten Parameter (Federsteifigkeiten E_i) des Wiechert-Modells, jeweils aus der Anpassung von 4 – 5 Zugversuchskurven. Die mit * markierten Werte konvergierten gegen null und wurden im letzten Optimierungsschritt fest auf null gesetzt. Im Fall des trockenen Referenzzustands sind zusätzlich die Parameterwerte gemäß der Fits der Spannungsrelaxationsdaten aus Kap. 6.1.3.6 angegeben (Werte in blau).

Proben-zustand	**trocken ungealtert** $c_{H2O}/c_{H2O,max}$ **= 0 %**	**60 °C, 29 % r. F.** $c_{H2O}/c_{H2O,max}$ **= 14 %**	**60 °C, 67 % r. F.** $c_{H2O}/c_{H2O,max}$ **= 47 %**	**60 °C, 100 % r. F.** $c_{H2O}/c_{H2O,max}$ **= 100 %**
E_0 (fest)	5,2	5,2	5,2	5,2
E_1 (τ = 1 s)	138,47 ± 23,23 0*	97,70 ± 24,13	13,25 ± 7,03	2,19 ± 2,44
E_2 (τ = 10 s)	35,91 ± 4,56 45,54 ± 13,05	16,07 ± 5,47	4,88 ± 1,58	1,38 ± 2,25
E_3 (τ = 10^2 s)	6,36 ± 0,88 5,81 ± 0,61	1,52 ± 0,65	0*	0,24 ± 0,97
E_4 (τ = 10^3 s)	2,41 ± 0,62 3,50 ± 0,29	0,51 ± 2,06	0,24 ± 0,62	0*
E_5 (τ = 10^4 s)	0,46 ± 0,21 0,01 ± 0,01	1,16 ± 1,16	0,25 ± 0,29	0*

keine Relaxationsprozesse mehr auf den bei der kleineren Dehnrate (10^{-3} s^{-1}) relevanten Zeitskalen (≙ Messfenster: τ = 1 – 10^4 s) ablaufen (Werte von E_1 – E_5 im Rahmen des Größtfehlers = 0, s. Tab. 8.1 und Abb. 8.22 unten rechts, ≙ Verformung im Gleichgewicht). Trotz dieser Begrenzung im Informationsgewinn liefern die erhaltenen Spektren interessante Einblicke in die Wirkung von Wasser auf die Relaxationen von PU9010. So ergibt der Vergleich der Kurven, dass das Wasser nicht bloß eine Reduktion der Relaxationszeiten bewirkt (keine Deckungsgleichheit der Kurven bei Verschiebung entlang der Abszisse), sondern dass sich deren Gewichtung maßgeblich ändert. Konkret wird anhand der für ‚trocken ungealtert' und ‚gesättigt bei 60 °C, 29 % r. F.' jeweils noch fast vollständig sichtbaren Niederfrequenzflanke deutlich, dass die Relaxationsstärken abnehmen. Der plastifizierende Effekt von Wasser (vgl. Diskussion zu Abb. 8.21) ist also nicht nur auf ein Schnellerwerden der Relaxatoren (wie etwa bei einer Temperaturerhöhung), sondern auch auf deren Schwächung zurückzuführen. Polymerphysikalisch ist dies so zu deuten, dass durch das Wasser die Rotationsbarrieren kleiner werden (wegen der Schwächung interchenarer Wechselwirkungen infolge der abschirmenden Wirkung von Wasser, s. Kap. 8.1.1 und 8.1.2) und dass dadurch neben den Relaxationszeiten (s. Kap. 5.6.1.1) auch die energieelastischen Beiträge zur Verformungsenergie reduziert werden[294].

8.1.3.4 Deformationsverhalten bei 26 °C nach Rücktrocknung

Gemäß den vorangegangenen Abschnitten ist die Kurzzeitwirkung von Wasser auf die Materialsteifigkeit bei 40 °C und 60 °C marginal; bei 26 °C (= T_g des trockenen Referenzzustands, ausgeprägte

[294] Dies müsste sich auch durch einen kleineren *energieelastischen* Modul äußern (z. B. bei Zug mit 10^{-2} s^{-1} bei -40 °C).

Viskoelastizität) ist sie hingegen massiv. Dementsprechend erfolgt die Untersuchung eventueller permanenter Eigenschaftsveränderungen nach der Rücktrocknung anhand von Zugversuchen bei 26 °C. In Abb. 8.23 sind die zugehörigen Spannungs-Dehnungs-Kurven und die mit dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz ausgewerteten effektiven Schermoduli für ungealterte Proben sowie gealterte (7 d bei 60 °C, 100 % r. F.) und anschließend rückgetrocknete[295] Proben dargestellt.

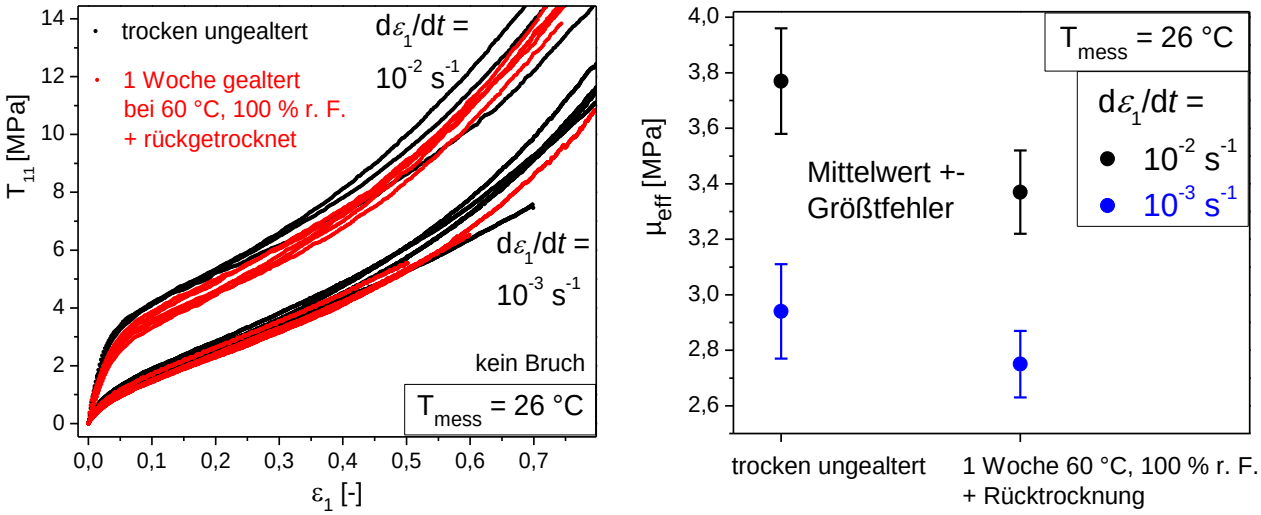


Abb. 8.23: Spannungs-Dehnungs-Kurven uniaxialer Zugversuche mit einer Dehnrate von 10^{-2} s^{-1} bzw. 10^{-3} s^{-1} bei 26 °C (links) für PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie im gealterten, rückgetrockneten Zustand (7 d bei 60 °C, 100 % r. F. + 7 d 60 °C Rücktrocknung in getrockneter Luft + 1 d Lagerung bei Raumtemperatur) und zugehörige effektive Schermoduli (rechts). Rohdaten aus [177].

Die für das rückgetrocknete PU9010 tendenziell geringere Spannung und die kleineren Modulwerte (im Mittel -7 % bis -10 %) spiegeln eine alterungs- und/oder rücktrocknungsbedingte Erweichung wider. Unterschiedlich stark ausgeprägte Eigenspannungen sind sehr unwahrscheinlich, da die thermische Historie vor Versuchsstart für beide Materialzustände gleich ist und bewusst zur Minimierung von Eigenspannungen gewählt wurde (1 Woche bei 60 °C + Abkühlen bei Raumtemperatur, je in getrockneter Luft). Zudem kommt die olfaktorisch nachgewiesene Desorption niedermolekularer Bestandteile (Kap. 7.1.4) als Grund nicht infrage, da dadurch (infolge einer geringeren Abschirmung der Netzwerkketten und einer dichteren Packung) die kooperative Beweglichkeit abnehmen und PU9010 steifer reagieren müsste. Ferner ist ein Einfluss der schwach ausgeprägten Konsumption von Uretdion (Kap. 8.1.1) sehr unwahrscheinlich, da sich diese nicht auf den kalorischen Glasübergang im dritten Heizlauf auswirkt (Kap. 8.1.2). Somit kann nur gefolgert werden, dass das gealterte, rückgetrocknete PU9010 bei 26 °C in einem anderen Nichtgleichgewicht vorliegt als im ungealterten Zustand)[296].

[295] Die Rücktrocknung fand 1 Woche lang in getrockneter Luft bei 60 °C (Taupunkt -56 °C) statt. Diese Dauer reicht für die ~2 mm dicken Proben zur vollständigen Rücktrocknung (bereits nach max. 2 d [45]) völlig aus.
[296] Dies könnte man anhand von ersten DSC-Heizläufen *analog* rückgetrockneter Proben (s. Fußnote 295) überprüfen. Entsprechende Versuche wurden allerdings nicht durchgeführt (stattdessen nur *in situ*-Rücktrocknung, s. Kap. 8.1.2, sowie teilweise *ex situ*-Rücktrocknung bei Raumtemperatur, s. Kap. 9.1.2.1).

8.1.3.5 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf das Bruchverhalten

Das Bruchverhalten von PU9010 und dessen Veränderung mit der Wasseraufnahme werden anhand der in Abb. 8.24 gezeigten Bruchspannungen und -dehnungen für uniaxialen Zug bei 40 °C und 60 °C betrachtet[297]. Es handelt sich um Proben während der Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F., wobei der Zeitpunkt ‚0' dem trockenen Referenzzustand entspricht und Zeiten > 24 h zum gesättigten Zustand mit maximaler Wasserkonzentration gehören. Eine merkliche Schädigung setzt dabei erst kurz vor Versagen ein: Zuvor kommt es zu keinem merklichen Spannungsabfall (s. Spannungs-Dehnungs-Kurven in den Abschnitten 8.1.3.1 und 8.1.3.2: scheinbar entropieelastisches Verhalten bis zum Bruch), und eine makroskopische Anrissbildung ist (in der Ansicht des Messprogramms der Videoextensometrie) maximal nur wenige Sekunden vor dem Bruch erkennbar.

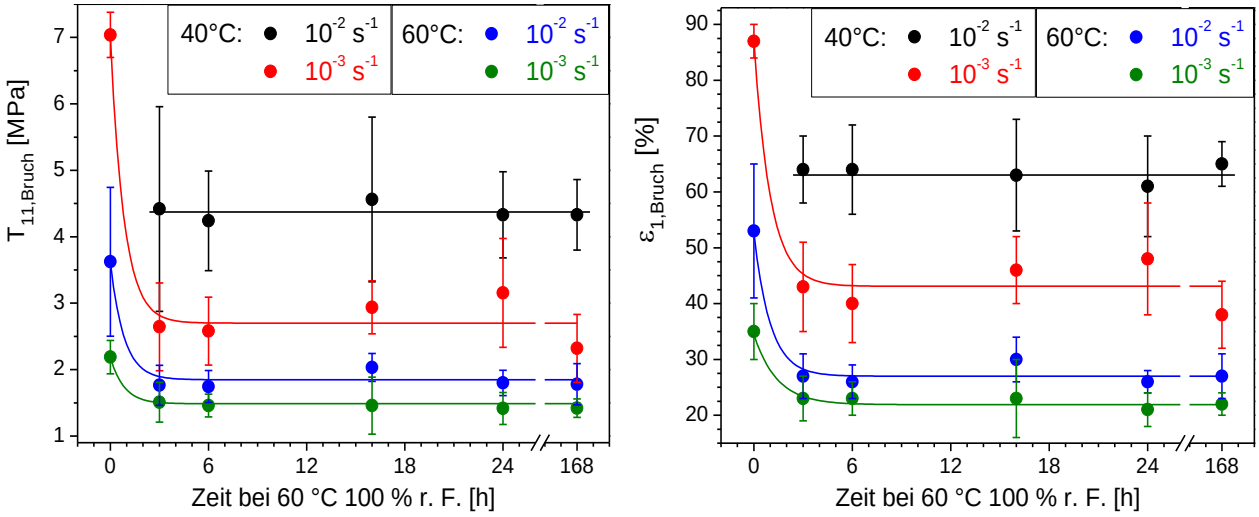


Abb. 8.24: Bruchspannung (links) und -dehnung (rechts) von PU9010 bei verschiedenen Temperaturen und Dehnraten während der Wasseraufnahme bei 60 °C und 100 % r. F. (Sättigung ab spätestens 24 h; Rohdaten aus [177])

Der Einfluss von Temperatur, Dehnrate und Wassergehalt ist mithilfe der gezeigten Bruchparameter klar auflösbar: Sowohl die Bruchspannung als auch die Bruchdehnung sinken mit steigender Temperatur sowie mit zunehmendem Wassergehalt und steigen mit zunehmender Dehnrate. Die durch die Variation dieser drei Einflussfaktoren hervorgerufenen Änderungen im Bruchverhalten sind jeweils erheblich[298] und grenzen sich somit in ihrem Ausmaß klar von jenen bei elastischer Verformung im schädigungsfreien Bereich ab (kaum/keine Änderung des Gleichgewichtsmoduls,

[297] Die Bruchparameter bei 26 °C können wegen des begrenzten Messbereichs von etwa einer Längsdehnung von 100 % nicht erfasst werden. Dies bedeutet, dass die Bruchdehnung von PU9010 bei 26 °C für die gegebenen Dehnraten stets größer als 100 % ist. In [44] ist die Bruchdehnung des trockenen Referenzzustands für 26 °C und $d\varepsilon_1/dt = 10^{-2}$ s^{-1} z. B. auf 160 % beziffert.

[298] Bei Temperaturreduktion von 60 °C auf 40 °C steigen Bruchspannung und -dehnung für beide Dehnraten jeweils um etwa 100 %, und die Dehnratenerhöhung von 10^{-3} s^{-1} auf 10^{-2} s^{-1} bei 40 °C führt zu einer Zunahme von je etwa 50 %. Auch der Wassereinfluss ist massiv: Bei den wassergesättigten Proben sind Bruchspannung und -dehnung nur etwa halb so groß wie bei den trockenen, ungealterten.

nur schwacher Anstieg infolge der Wasseraufnahme, s. Abschnitt 8.1.3.2). Dies zeigt deutlich, dass der Einfluss von Wasser auf das mechanische Verhalten je nach Verformungsmechanismus sehr unterschiedlich stark ausfallen kann.

Hinsichtlich des Einflusses von *Temperatur* und *Dehnrate* sind oben vermerkte Tendenzen typisch für Hochpolymere im visko- und entropieelastischen Temperaturbereich [288]. Speziell auch für ein vernetztes und chemisch ähnliches (aromatisches Isocyanat + Polyetherpolyol) Modell-PU wurde analoges Verhalten beobachtet, wobei die Abnahme von Bruchspannung und -dehnung bei Temperaturerhöhung bzw. Ratenerniedrigung unmittelbar mit einer Abnahme der Bruchenergie korrelierbar ist [289]. Die besagte Abhängigkeit von Temperatur und Dehnrate wird dadurch erklärt, dass die viskoelastische Energiedissipation eine wesentliche Rolle beim Bruch spielt [288, 289]: Die viskoelastischen Hemmungen werden mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dehnrate schwächer (durch eine erhöhte Relaxationsgeschwindigkeit bzw. mehr Zeit für die Relaxationsprozesse), sodass der Bruch unter geringerem Energieaufwand stattfinden kann (Abnahme von Bruchspannung und -dehnung bzw. der Bruchzähigkeit)[299]. Das Bruchverhalten von PU9010 wird also wesentlich durch die Polymerdynamik bestimmt. Angesichts der fehlenden Dehnratenabhängigkeit im schädigungsfreien Deformationsregime (Entropieelastizität) sind beim Bruchwachstum offenbar schnellere molekulare Bewegungen relevanter als bei der elastischen Verformung.

Hinsichtlich des Einflusses von *Wasser* auf das Bruchverhalten kann analog mit einer Reduktion der viskoelastischen Hemmungen infolge der Wasseraufnahme argumentiert werden, da Wasser nachweislich die Relaxationen in PU9010 beschleunigt (s. kalorischer Glasübergang, Kap. 8.1.2, und Relaxationszeitspektrum bei 26 °C, Abschnitt 8.1.3.3). Dies ist jedoch sicher eine stark vereinfachte Vorstellung angesichts der bei Polymeren allgemein sehr komplexen Bruchvorgänge. Für ein Verständnis der zugrunde liegenden Bruchmechanismen müssten deutlich mehr und v. a. bruchmechanisch geeignetere Experimente durchgeführt werden. Ein weiterer möglicher Mechanismus bei der Wirkung von Wasser auf den Bruch ist eine Reduktion der maximalen Kettenstreckung, da die (stark untereinander und mit den Netzwerkketten wechselwirkenden) Wassermoleküle zumindest einen Teil des freien Volumens besetzen. Eine Behinderung der Kettenstreckung führt erwartungsgemäß zu lokalen Überspannungen und begünstigt somit die Entstehung von Mikrorissen.

[299] Dieses Bild wird konkret für PU9010 durch Spannungsrelaxationsversuche am trockenen Referenzzustand bei 30 °C ergänzt [201]: Der Probenbruch ereignet sich nicht während des Belastungsvorgangs, sondern erst während der Spannungsrelaxationsphase.

8.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010)

Die PeakForce QNM-Untersuchungen zum Kurzzeiteinfluss von Wasser auf PU9010 betreffen den trockenen Referenzzustand und den nominell mit Wasser gesättigten Zustand nach 2 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., also den Zustand während bzw. kurz vor Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase (s. Kap. 7.1.3). (Ähnlich lang gealterte, *rückgetrocknete* Proben werden im Kontext der Langzeitalterung, Kap. 9.1.4, behandelt.) Von besonderem Interesse sind dabei eventuelle Materialkontraste infolge der Bildung von Wasserclustern, welche sich optisch als Probentrübung bemerkbar macht. Die Messung der Proben beider Materialzustände fand am selben Messtag (Tag d): Messung an Laborluft mit 24 °C ± 1 K und 41 ± 1 % r. F.) statt, sodass kalibrationsbedingte Unterschiede ausgeschlossen sind. Die verwendete Messsonde (# 2, R = 30 nm) war zuvor unbenutzt, und während der Messungen kam es zu keiner merklichen Kontamination der Messspitze. Die PeakForce wurde entsprechend den Überlegungen in Kap. 6.1.4.3 mit 70 nN so gewählt, dass eine Schädigung von Messspitze und/oder Probe auszuschließen ist und das Deformationssignal Werte von 2 – 3 nm annimmt. Die zugehörige maximale Eindringtiefe beträgt 4 nm, was eine laterale Auflösung von ca. 22 nm gemäß dem Hertzschen Kontaktprofil ergibt (Gl. 5.70 a), R = 30 nm).

8.1.4.1 Topographie (Höhensignal)

Zunächst wird die Topographie der beiden Probenzustände (‚trocken ungealtert' vs. ‚feucht') untersucht. In der Ansicht des im SFM integrierten Lichtmikroskops (Abb. 8.25) sind bei der ungealterten Probe keine Kontraste vorhanden; bei der befeuchteten Probe sind hingegen ‚Punkte' mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern zu erkennen. Gemäß den Ergebnissen zur Langzeitalterung (Kap. 9.1.4.1) handelt es sich bei diesen ‚Punkten' um Poren, welche während der zweiten Wasseraufnahmephase entstehen (und auch im rückgetrockneten Zustand vorhanden sind). Betrachtungen zu Identifikation und Ursprung der Poren sind dementsprechend in Kap. 9.1.4.1 zu finden.

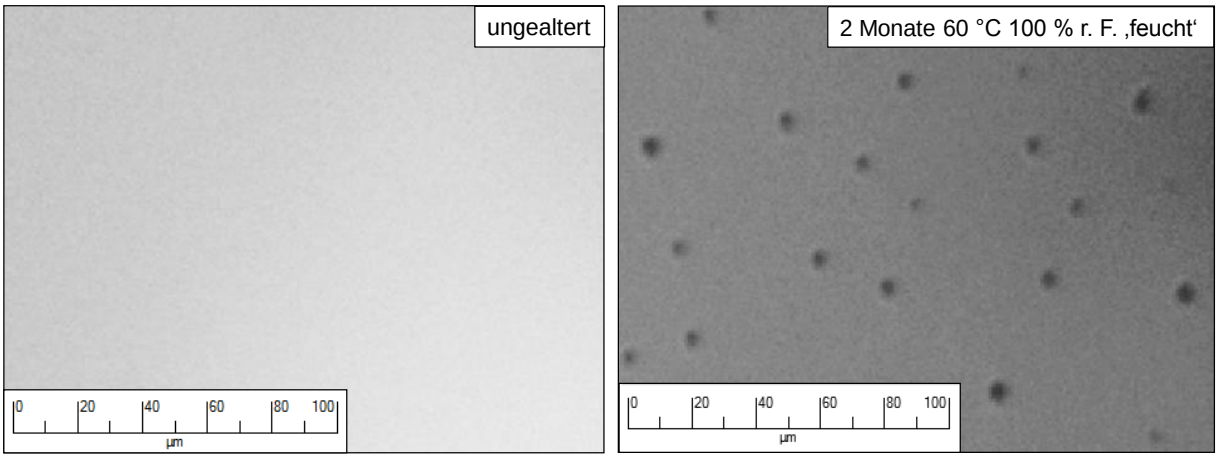


Abb. 8.25: Repräsentative Lichtmikroskopaufnahmen (Ausschnitt der Ansicht im Messprogramm Nanoscope) der Oberfläche von PU9010 im ungealterten Referenzzustand (links) bzw. im nominell feuchten Zustand nach 2 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (rechts)

Die PeakForce QNM erfolgt an (reichlich vorhandenen) Messbereichen *ohne* Poren. Die resultierenden Topographiedaten werden qualitativ durch die 3D-Darstellungen des Höhensignals für die beiden Probenzustände (ungealtert bzw. 2 Monate gealtert bei 60 °C, 100 % r. F.) in Abb. 8.26 repräsentiert[300]. Die graphische Gegenüberstellung ergibt, dass die zweimonatige hygrothermale Alterung qualitativ keine topologischen Änderungen mit sich bringt. Ob das Gleiche auch quantitativ gilt, kann anhand der Häufigkeitsdichten des Höhensignals (Werte so verschoben, dass Maximum der Kurve bei 0 liegt) in Abb. 8.27 eruiert werden. Sowohl im ungealterten (s. auch Kap. 6.1.4.1) als auch im feuchten Zustand sind die Werteverteilungen gaußsch und sehr gut reproduzierbar.

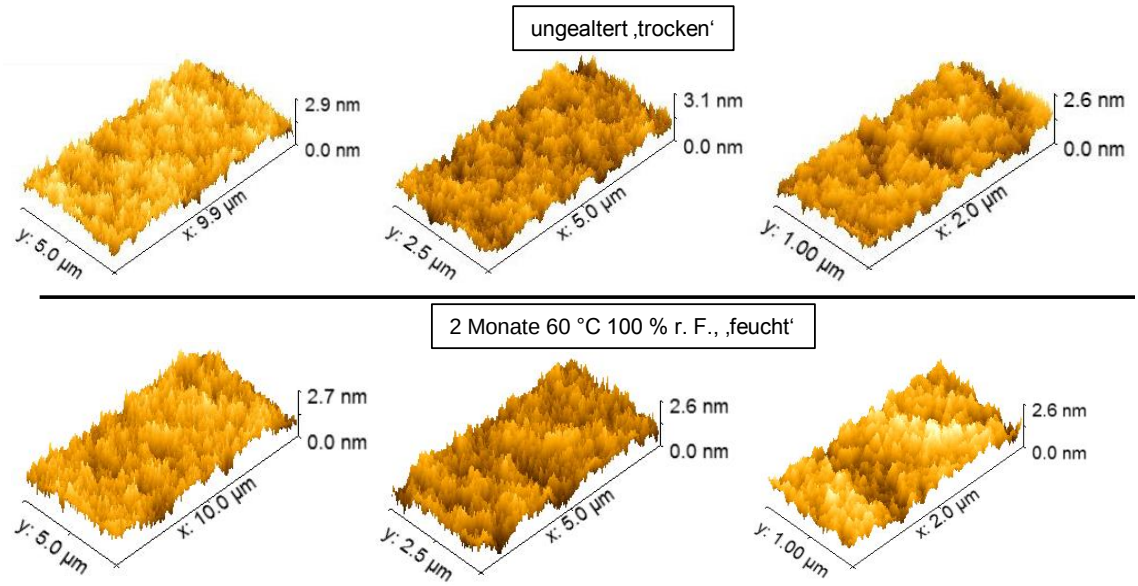


Abb. 8.26: Höhensignal der PF-QNM in 3D-Darstellung für ungealtertes PU9010 und für gealtertes, nominell feuchtes PU9010 (2 Monate bei 60 °C, 100 % r. F.): pro Alterungszustand je repräsentative Messstellen der Scangrößen 10 x 5 µm², 5 x 2,5 µm² und 2 x 1 µm²

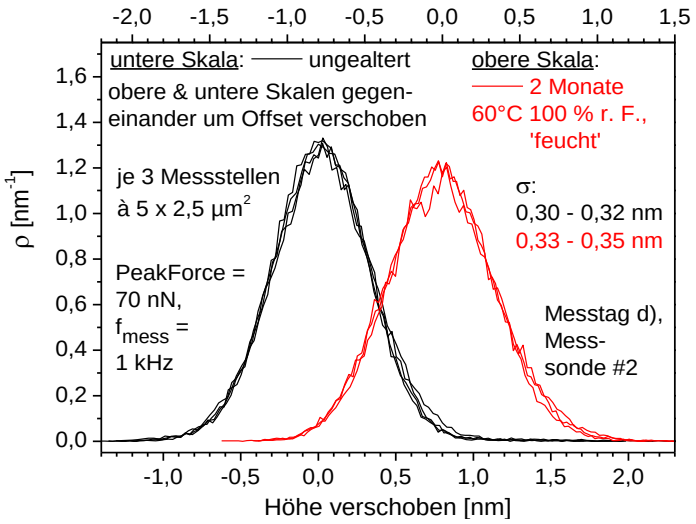


Abb. 8.27: Häufigkeitsdichten des Höhensignals von ungealtertem sowie nominell feuchtem (2 Monate bei bei 60 °C, 100 % r. F.) PU9010 samt je zugehöriger Standardabweichung σ (≙ *rms*-Rauigkeit)

[300] Die Topographiekarten aller Messstellen (Scans von 5 x 2,5 µm²) sind im Anhang, Kap. 13.10.1, hinterlegt.

Die zugehörige Standardabweichung σ (≙ *rms*-Rauigkeit) ist für den gealterten, feuchten Zustand leicht größer (0,33 – 0,35 nm, vs. trockener Referenzzustand: 0,30 – 0,32 nm), d. h. die Alterung führt zu einer leichten Aufrauung der Oberfläche. Die gealterten, rückgetrockneten Proben (Kap. 9.1.4.1) besitzen ebenfalls eine tendenziell höhere Rauigkeit als die ungealterten. Somit ist die für den feuchten Zustand konstatierte Aufrauung nicht charakteristisch für den feuchten Zustand, sondern eine permanente Konsequenz der hygrothermalen Alterung.

8.1.4.2 Andere Messsignale

Die verbleibenden Messsignale der PF-QNM (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) sind jeweils durch die für die beiden Probenzustände repräsentativen 2D-Karten in Abb. 8.28 veranschaulicht[301]. Die Farbskalierung ist so gewählt, dass Wertebereich (Maximum minus Minimum) pro Signal gleich groß ist. Somit können eventuelle alterungsbedingte Veränderungen im Materialkontrast optisch beurteilt werden. Die Gegenüberstellung der ungealterten mit der feuchten Probe ergibt keine solchen Veränderungen; die Signalkarten unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander.

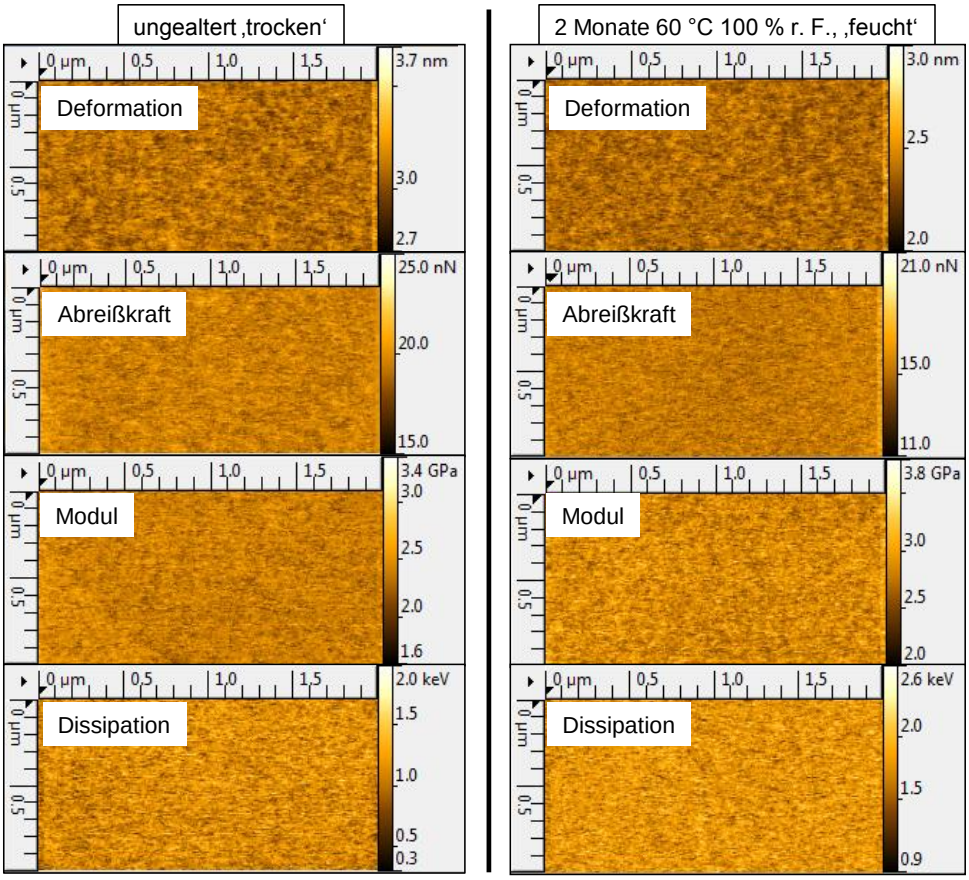


Abb. 8.28: Signale der PF-QNM (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation, Scans von 2 x 1 µm^2) für ungealtertes PU9010 und für nominell feuchtes PU9010 (2 Monate bei 60 °C, 100 % r. F.)

[301] Die Signalkarten aller Messstellen (Scans von 5 x 2,5 µm^2) sind im Anhang, Kap. 13.10.1, hinterlegt.

Somit kann auch die nach 2 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. vorliegende Heterogenität infolge der Bildung von Wasserclustern (Probentrübung: s. Kap. 7.1.3, Clusterbildung: s. Kap. 8.1.1 und 9.1.2.2) nicht mit der PF-QNM nachgewiesen werden. Konkret sollte sich die Existenz von Wasserclustern durch Bereiche mit erhöhter Deformierbarkeit und kleinerer Steifigkeit äußern. Hinsichtlich der Größenordnung der Wassercluster von 10^1 bis 10^2 nm (gemäß Kriterium für Mie-Streuung, s. Kap. 7.1.3) liegt die fehlende Nachweisbarkeit womöglich an einer zu geringen lateralen Auflösung bei den PeakForce QNM-Messungen (ca. 22 nm, s. Einleitungstext des Kapitels). Der jedoch wohl entscheidende Grund des ‚Nichtsehens' der Cluster ist die partielle Rücktrocknung des oberflächennahen Messvolumens, welche zum Verschwinden der Cluster führt (siehe z. B. Bild und Diskussion zu der Querschnittsfläche einer partiell rückgetrockneten Zugprobe in Kap. 7.1.3). Für einen Erhalt der Cluster nahe der Oberfläche müsste an sehr feuchter Luft (nahe 100 % r. F., gemäß der erforderlichen hohen Wasserkonzentration nähe Sättigung, Kap. 7.1.3) oder in Wasser gemessen werden. Eine *in situ*-Messung an derart feuchter Luft war bzw. ist nicht realisierbar mangels vorgesehener Messzelle und der somit möglichen Geräteschädigung (insb. der Messelektronik). Für Messungen in Wasser hingegen ist eine Flüssigzelle von Bruker verfügbar, d. h. diese Option sollte in zukünftigen Arbeiten zum Nachweis der wasserbedingten Heterogenität von PU9010 und allg. zur Untersuchung der Wirkung von Wasser in Polymeren verfolgt werden.

Die quantitative Beurteilung der Messsignale erfolgt jeweils anhand von Mittelwert und Standardabweichung der stets gaußschen Häufigkeitsdichten (vgl. Kap. 6.1.4.2), wobei pro Materialzustand 3 – 4 Messstellen der Größe 5 x 2,5 μm^2 ausgewertet wurden[302]. Die Messreihenfolge umfasst zunächst drei Messstellen der ungealterten Probe gefolgt von drei Messstellen auf der feuchten Probe und im Anschluss einer Wiederholungsmessung auf der ungealterten Probe (vierte Messstelle). Letztere dient dazu, Drift und andere verfälschende Veränderungen (insb. Spitzenkontamination) während der Messung der feuchten Probe zu identifizieren bzw. auszuschließen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 8.29 visualisiert. Die Werte der Messstellen der ungealterten Probe sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und belegen somit die gute methodische Reproduzierbarkeit. Die Übereinstimmung der Werte der vierten Messstelle mit jenen der vorherigen Scans zeigt außerdem, dass die Messung der feuchten Probe tatsächlich keine unzulässigen Veränderung der Messspitze (Kontamination, Schädigung) oder einer Drift verbunden war. Zu den Werten der feuchten Probe ist allgemein zu sagen, dass deren Standardabweichungen jenen der ungealterten Probe entsprechen, d. h. nicht größer sind. Zusammen mit der Tatsache, dass die Werteverteilungen auch bei der feuchten Probe gaußsch, d. h. monomodal sind, wird also auch *quantitativ* bestätigt, dass die Heterogenität in PU9010 infolge der Wassercluster bei den erfolgten PeakForce QNM-Messungen nicht nachweisbar ist (wegen zu starker Rücktrocknung des Messvolumens, s. o.).

[302] Die zugehörigen Häufigkeitsdichten sind im Anhang, Kap. 13.10.1, graphisch dargestellt.

Bei den Mittelwerten der feuchten Probe ist ausgehend von der ersten hin zur dritten Messstelle keine systematische Tendenz erkennbar, d. h. es treten keine messbaren Rücktrocknungseffekte während ihrer Charakterisierung auf. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Rücktrocknung der Zone nahe der Oberfläche quasi-instantan erfolgt und dass sich durch die Nachlieferung von Wasser aus den unteren Probenschichten ein stationäres Gleichgewicht einstellt.

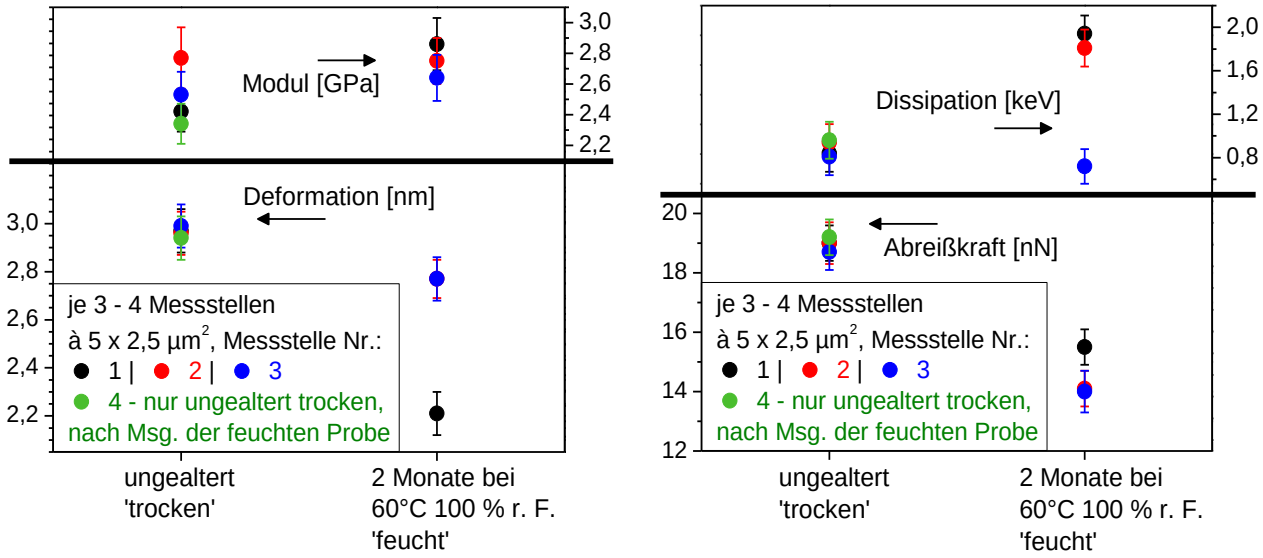


Abb. 8.29: Mittelwert und Standardabweichung der Häufigkeitsdichten der PF-QNM Signale (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) für je drei Messstellen à 5 x 2,5 µm² von PU9010 im trockenen Referenzzustand und im feuchten Zustand nach 2 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.

Gemäß den Werten des Deformationssignals scheint die Deformierbarkeit im feuchten Zustand kleiner zu sein als im trockenen Referenzzustand. Alleinstehend würde dies auf eine Versteifung hindeuten, die angesichts der partiellen Rücktrocknung im Messvolumen durch Eigenspannungen bedingt wäre. Ein entsprechender Anstieg des (Hochfrequenz-)Moduls ist jedoch nicht vorhanden. Analog zum Deformationssignal nimmt auch die Abreißkraft leicht tiefere Werte an. Dies deutet auf einen modifizierten Abreißvorgang hin und sollte sich dementsprechend auch im Dissipationssignal niederschlagen. Angesichts der Konstanz des Hochfrequenzmoduls ist keine Änderung der im repulsiven Bereich dissipierten Energie zu erwarten, und jegliche Änderung im Dissipationssignal ist somit Prozessen im attraktiven Wechselwirkungsbereich bzw. dem Abreißvorgang zuzuschreiben. Demnach erscheint zunächst eine Abnahme der Dissipation bei Abnahme der Abreißkraft sinnvoll. Gemäß den ersten beiden Messstellen kommt es bei der Dissipation aber zu einem Werte*anstieg* (Beim Wert der dritten Messstelle handelt es sich wahrscheinlich um einen Ausreißer.) All diese Überlegungen zu den Unterschieden zwischen ungealterter und feuchter Probe verdeutlichen, dass die Werte der Messsignale alleinstehend nicht verlässlich interpretiert werden können und dass die manuelle Inspektion von Messkurven unerlässlich ist. Letztere wurden jeweils für einige Rasterpunkte während des Rasterns gespeichert und exportiert. Zusätzlich wurden, zur Untersuchung der

Frequenzabhängigkeit, Rampenversuche mit 1 Hz an zufällig ausgewählten Rasterpunkten einiger Messstellen durchgeführt. Die resultierenden Kraft-Separations-Kurven sind in Abb. 8.30 dargestellt. Für die PF-QNM mit 1 kHz werden die Gleichheit des Modulsignals beider Materialzustände sowie die im feuchten Zustand kleinere Abreißkraft durch die exportierten Kurven bestätigt (Abb. 8.30 rechts, Modul: gleiche Kurvensteigungen im repulsiven Bereich, Abreißkraft: leicht größere Minimalkraft bei Entlastung für den trockenen Referenzzustand, ca. 19 nN für den ungealterten vs. 14 nN für den feuchten Zustand, s. schwarze bzw. blaue gestrichelte Linie). Die gemäß dem Deformationssignal geringere Deformierbarkeit im feuchten Zustand bei 1 kHz ist in den Kurven jedoch nicht angedeutet: Der Separationswert bei der Kraftschwelle von 15 % der PeakForce liegt

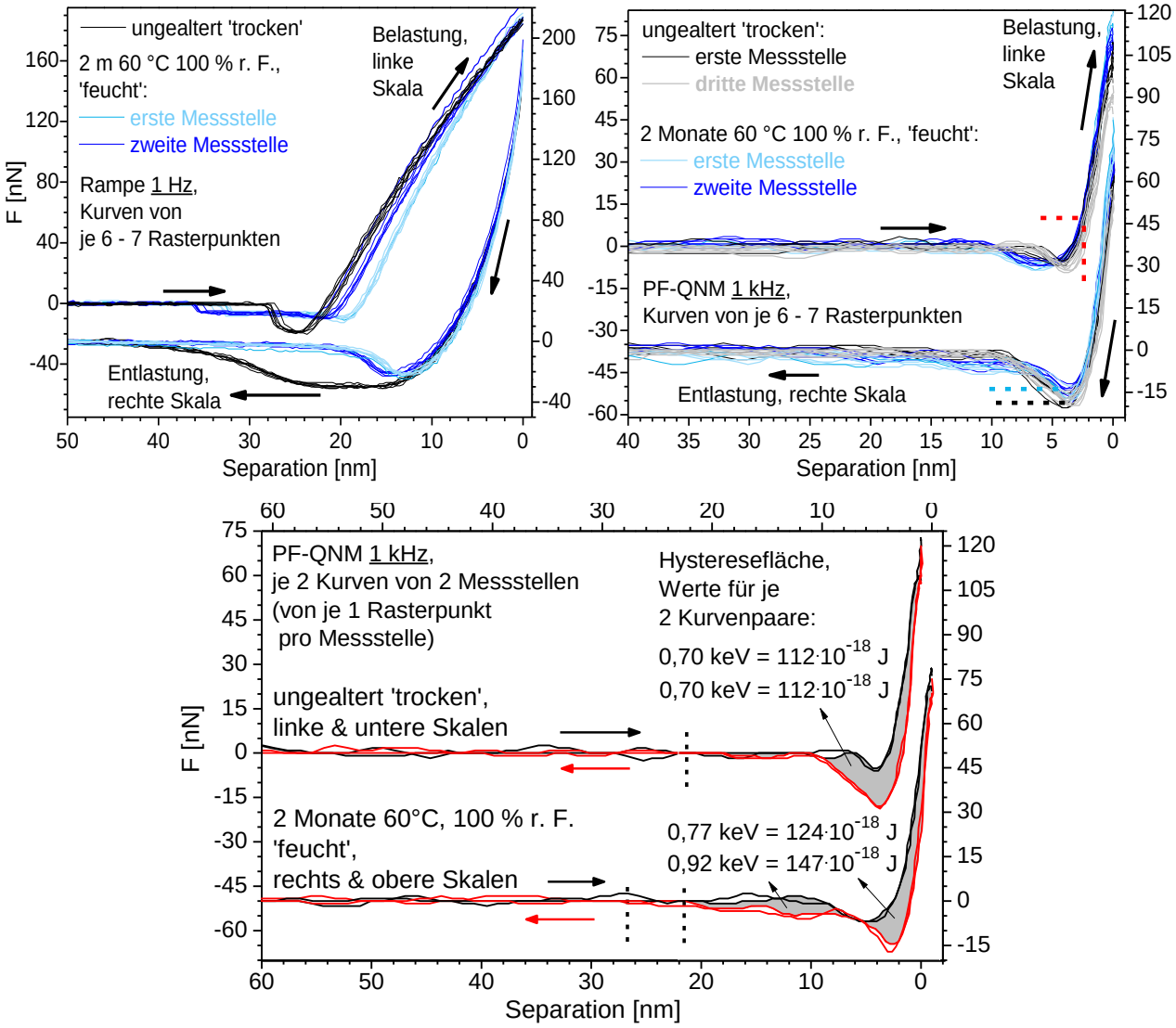


Abb. 8.30: Kraft-Separations-Kurven von PU9010 im trockenen Referenzzustand und im feuchten Zustand nach 2 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.: Rampenversuche mit 1 Hz (oben links) sowie PeakForce QNM mit 1 kHz (oben rechts und unten) für je zwei Messstellen und 6 – 7 Rasterpunkte pro Messstelle. Aus Übersichtlichkeitsgründen sind die Kurven teilweise um einen festen Wert gegeneinander verschoben (nicht aber unterschiedlich gestaucht). Die schwarzen Vertikalen kennzeichnen die Obergrenze der manuellen Integration für Ermittlung der Dissipation.

in *beiden* Fällen bei 2,4 nm (s. rote gestrichelte Linien in Abb. 8.30 rechts) und somit im Bereich der Deformationswerte des feuchten Zustands (s. Abb. 8.29 links). Gemäß dem Kraftminimum der Belastungskurve wird die feuchte Probe für eine gegebene PeakForce sogar *stärker* deformiert als die ungealterte (Separationswert und somit Eindringtiefe von 6 nm, vs. 4 nm im ungealterten Zustand). Dies wird allerdings nicht durch die Entlastungskurven bestätigt, dessen Verlauf im repulsiven Bereich bis hin zur Abreißkraft (bei ca. 3 nm) gleich ist. Insgesamt können also keine Unterschiede in der Deformierbarkeit sicher festgestellt werden, und die im Deformationssignal gesehene Tendenz (geringere Deformierbarkeit im feuchten Zustand) ist nicht belastbar. In diesem Kontext ist bemerkenswert, dass sich die *Form* der Kurven beim Einrast- und Abreißvorgang beider Materialzustände grundlegend unterscheidet. Konkret erstrecken sich Annäherungs- und Abreißvorgang bei der feuchten Probe über einen größeren Wertebereich, was durch die alternative Kurvendarstellung in Abb. 8.30 unten besonders deutlich wird. Solche Unterschiede können nicht durch die Signale der Echtzeitanalyse wiedergegeben werden. Dies bestätigt, dass eine verlässliche Materialcharakterisierung mit der PF-QNM nur mit zusätzlicher manueller Analyse von Messkurven erfolgen kann. Mit letzterer ist es im konkreten Fall auch möglich, den Anstieg der Werte des Dissipationssignals korrekt zu deuten: Wie in Abb. 8.30 unten anhand der grau gefärbten Hystereseflächen ersichtlich ist, wird beim feuchten Zustand deutlich mehr Energie beim Abreißvorgang dissipiert als beim ungealterten. Da der Anteil der dissipierten Energie im repulsiven Bereich gleich ist (s. Übereinstimmung der Kurven beider Zustände in Abb. 8.30 oben rechts und Gleichheit der Hysteresefläche in Abb. 8.30 unten), ist die dissipierte Energie für die feuchte Probe also insgesamt größer – siehe Werte für je zwei Belastungs-Entlastungs-Zyklen in Abb. 8.30 unten. Zu den Werten ist noch zu sagen, dass sie mit 0,70 keV (ungealtert, beide Kurvenpaare) bzw. 0,77/0,92 keV (feucht) am *unteren* Rand des durch die Mittelwerte und Standardabweichungen des *Echtzeitsignals* aufgespannten Bereichs liegen, welcher 0,7 – 1,1 keV (ungealtert) bzw. 0,6 – 2,1 keV (feucht, s. Abb. 8.29 rechts) beträgt. Ob es sich um eine systematische Abweichung nach unten handelt, kann wegen der zu geringen Anzahl ausgewerteter Kurven nicht gesagt werden; zur sicheren Beurteilung wären alle Rasterpunkte aller Messstellen auszuwerten[303]. Zur leichteren Anwendung der PF-QNM wäre somit eine Erweiterung des Auswerteprogramms (*NanoScope Analysis*) in Richtung einer effizienten,

[303] Hinsichtlich der Auswertemethode für die Dissipation liegen zwei Unterschiede zwischen manueller Analyse und Echtzeitanalyse vor, welche als Fehlerquellen allerdings auszuschließen sind: Erstens wird bei der Echtzeitanalyse über das *z*-Signal und nicht über die Separation integriert, und zweitens werden Be- und Entlastungspfad für die gesamte Oszillationsperiode ausgewertet und nicht nur für den Wechselwirkungsbereich von Messspitze und Probe. Zu ersterem ist zu sagen, dass sich Änderungen im z-Signal und in der Separation nur durch die Cantileverauslenkung unterscheiden und dass letztere nicht zur Energiedissipation beitragen sollte (vgl. Kap. 5.7.2.5). Dies wurde stichprobenartig überprüft (Integration im Wechselwirkungsbereich über *z* anstelle der Separation), und die daraus ermittelte Abweichung ist mit maximal 2 % vernachlässigbar. Zum unterschiedlichen Integrationsintervall ist zu sagen, dass der wechselwirkungsfreie Bereich (Basislinie) nur stochastische Werteschwankungen umfassen und demnach im Mittel eine Hysteresefläche von null ergeben sollte. Auch dies wurde stichprobenartig überprüft. Tatsächlich ergibt die Integration über die Basislinie von Be- und Entlastungspfad teilweise signifikant von null abweichende Werte; allerdings sind diese je nach Kurvenpaar manchmal negativ und manchmal positiv, d. h. für die zahlreichen Rasterpunkte einer Messstelle sollte sich dieser Effekt herauskürzen.

nachträglichen Errechnung aller Messsignale sehr hilfreich. Ebenso wünschenswert ist die Möglichkeit zur Einsicht in die Echtzeitanalyse, um Diskrepanzen zur manuellen Auswertung nachvollziehen zu können.

Zum Abschluss der Diskussion sollen die einzigen belastbaren Unterschiede zwischen ungealterter und feuchter Probe, d. h. beim Annähern und Abreißen der Messspitze, unter Miteinbezug der Rampen[304] mit 1 Hz (Abb. 8.30 oben links), kommentiert werden. Der breitere attraktive Wechselwirkungsbereich im Fall der PF-QNM mit 1 kHz an der feuchten Probe weist darauf hin, dass die anziehenden Wechselwirkungen langreichweitiger sind als im Fall der ungealterten Probe. Analoges Verhalten wird auch durch die Belastungskurven der Rampen mit 1 Hz wiedergegeben[305]. Wegen der Fülle möglicher Wechselwirkungsbeiträge und dynamischer Effekte ist es nicht ohne Weiteres möglich, auf Basis dieser Unterschiede Rückschlüsse auf das Materialverhalten bzw. den Einfluss von Wasser in PU9010 zu ziehen[306]. Gerade die Rolle dynamischer Effekte beim Kontaktieren und Abreißen der Messspitze ist nicht ohne Modellierung und Simulation ersichtlich. Zuletzt sei erwähnt, dass die Unterschiede der Kurven für 1 Hz und 1 kHz im repulsiven Bereich die für PU9010 erwartete Ratenabhängigkeit infolge seiner Viskoelastizität widerspiegeln: Der Verlauf für 1 Hz ist – im Gegensatz zu 1 kHz – deutlich links (Belastung) bzw. rechts (Entlastung) gekrümmt, d. h. bei 1 Hz tritt eine starke Spannungsrelaxation während des Versuchs auf. Im Kontrast dazu reagiert PU9010 bei 1 kHz mit einer nur kleinen Hysterese im repulsiven Bereich und ohne klare Unterschiede in der Kurvenkrümmung zwischen Be- und Entlastung[307].

[304] Die Maximalkraft der Rampenversuche ist mit ~200 nN viel größer als die PeakForce (70 nN). Der Grund hierfür liegt an zu spät bemerkten, von der PF-QNM abweichenden Einstellungen im Rampenmodus (vgl. Fußnoten 203 und 212 in Kap. 6.1.4.3). Dort wird die PeakForce nicht als Maximalkraft übernommen, sondern ein zuvor hinterlegter Wert der maximalen Cantileverauslenkung in nm verwendet (vermutlich jene von der Kalibration der Deflection Sensitivity auf Saphir). Letzterer führt hier offensichtlich zu einer zu großen Maximalkraft. Der Maximalwert für die Cantileverauslenkung hätte also zuvor (iterativ unter sofortiger Inspektion der Maximalkraft) angepasst werden müssen.

[305] Die Entlastungskurven für 1 Hz bzw. der zugehörige Abreißvorgang ist leider nicht mit jenem bei 1 kHz vergleichbar, da die Eindringtiefe bei den Rampenversuchen infolge der zu hohen Maximalkraft (s. Fußnote 304) viel größer ist (ca. 20 nm, s. Kraftminimum im Belastungspfad in Abb. 8.30 oben links) und die Messspitze (Endradius 30 nm) fast vollständig in die Probe versunken wird (Kontaktradius ca. 25 nm).

[306] Folgende Feinheit in den Kurvenverläufen unterstreicht die Komplexität infolge dynamischer und geometrischer Effekte: Im feuchten Zustand scheint das Einrasten bei einem größeren Abstand zwischen Spitze und Probe einzutreten als das Abreißen, sowohl für 1 kHz als auch für 1 Hz. Dies wäre für elastisches Materialverhalten nicht möglich, denn der Abstand beim Einrasten (‚jump-to-contact distance') ist dann tendenziell kleiner als beim Abreißen (‚jump-off-contact distance') bzw. für ausreichend steife Cantilever maximal genauso groß [157].

[307] Auch für 1 Hz sind die Entlastungskurven der beiden Materialzustände deckungsgleich, d. h. es ist keine Veränderung der effektiven Steifigkeit zu verzeichnen. Angesichts der fehlenden Nachweisbarkeit von Plastifizierung für 1 kHz als auch für 1 Hz wird dadurch, analog zur Diskussion der 2D-Signalkarten, die Notwendigkeit einer *in situ*-Messung der befeuchteten Probe in Wasser deutlich, zwecks Vermeidung der partiellen Rücktrocknung des Messvolumens.

8.2 Industrieklebstoff Körapur

8.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur)

Die µ-ATR-Spektren für Körapur kurz vor Abschluss der *ersten* Wasseraufnahmephase (1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., $c(H_2O) \approx 1{,}9$ m%, s. Kap. 7.2.2 für zugehörige Gravimetriedaten von gleich dicken Proben) sind in Abb. 8.31 jenen für den trockenen Referenzzustand gegenübergestellt. Zusätzlich sind die Spektren einer noch länger gealterten Probe (10 Monate) entsprechend der *zweiten* Wasseraufnahmephase (3,5 m%, s. in Kap. 7.2.2) visualisiert.

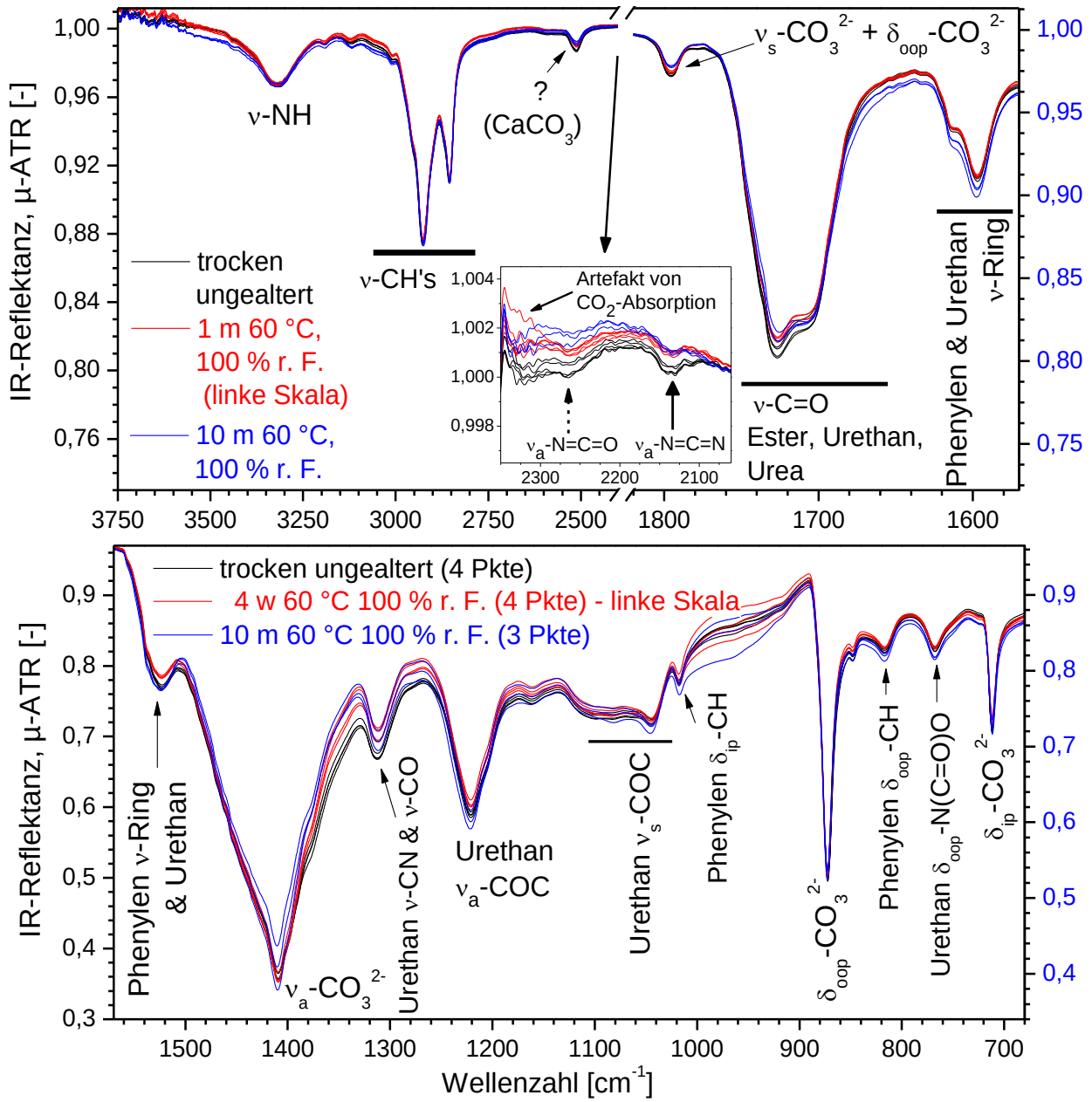


Abb. 8.31: µ-ATR-Spektren von Körapur im feuchten Zustand (4 Wochen bzw. 10 Monate 60°C, 100 % r. F.) im Vergleich zum trockenen Referenzzustand (je 3 – 4 Messpunkte). Bei der 10 Monate gealterten Probe wurde vor der Messung der Calciumstearatfilm entfernt, Erläuterung s. Kap. 9.2.1).

Zwischen den Spektren der ungealterten und der 1 Monat lang befeuchteten Probe sind nur in den Absorptionsbereichen der Carbodiimidgruppen (bei 2130 cm^{-1}) und der Carbonyle (um 1720 cm^{-1}) Unterschiede bemerkbar. (Isocyanatgruppen sind, gemäß der nicht mehr auflösbaren Bande bei 2260 cm^{-1}, für alle Probenzustände maximal nur in Spuren vorhanden.) Auffallend ist hier, dass die Anwesenheit von Wasser in der Probe nach 1 Monat Befeuchtung nicht nachweisbar ist, weder im Absorptionsbereich seiner Streckschwingungen (3650 – 2900 cm^{-1}, s. Wasserspektrum im Kontext von PU9010, Kap. 8.1.1) noch im Bereich seiner Deformationsschwingung (bei 1640 cm^{-1}). Offenbar ist die Desorption von Wasser aus der Probe bis zur und während der Messung zu stark ausgeprägt und das Nachliefern von Wasser aus tieferen Probenschichten ist bei Raumtemperatur nicht schnell genug[308]. Bei der fast doppelt so feuchten Probe nach 10 Monaten Alterung ist die IR-Absorption durch Wasser in den entsprechenden Wellenzahlbereichen zu sehen; ansonsten bestehen keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Spektren der beiden Feuchtezustände.

Beim Dublett der *Carbodiimidgruppen* ist eine Intensitätsabnahme bis unter die Nachweisgrenze zu verzeichnen, was (ähnlich wie bei den Uretdiongruppen von PU9010, s. Kap. 8.1.1) durch die Reaktion mit Wasser (zu Harnstoff) bedingt ist. Es handelt sich also um chemische Alterung. Angesichts der im trockenen Referenzzustand bereits extrem kleinen Bandenintensität knapp oberhalb der Nachweisgrenze ist jedoch kein Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften zu erwarten.

Die *Carbonylbande* erfährt durch die Anwesenheit von Wasser eine Formänderung: Bei den feuchten Proben ist der Niederfrequenzteil (bei 1710 cm^{-1}) gegenüber dem Hochfrequenzteil (bei 1730 cm^{-1}) ein wenig stärker gewichtet als bei der ungealterten Probe. Im Gegensatz zu PU9010 kann diese Formänderung hier nicht unmittelbar interpretiert werden, da bei der Carbonylbande von Körapur zu viele Einzelpeaks überlagern (grundsätzlich jeweils freie und H-gebundene Spezies der Ester-, Urethan- und Harnstoffgruppen). Estergruppen ohne H-Brücken absorbieren z. B. bei 1744 cm^{-1} (s. Kap. 4.2.1.1 & 13.2.1) und könnten somit im H-gebundenen Zustand Banden im Bereich der freien Urethangruppen (bei 1730 cm^{-1}) besitzen[309]. Des Weiteren überlagert der Absorptionsbereich schwach H-gebundener Urethangruppen (1720 – 1700 cm^{-1}, s. Kap. 8.1.1) stark mit jenem der freien Harnstoffgruppen (1715 – 1695 cm^{-1}, s. Kap. 13.2.1). Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Wasser und Matrix sind bei Körapur wegen der zu hohen chemischen Komplexität also nicht möglich. In Analogie zu PU9010 kann lediglich *angenommen* werden, dass es sich um eine relative Zunahme H-gebundener Carbonyle infolge der Bildung von H-Brücken zwischen Wasser und Urethangruppen (sowie ggf. Estergruppen) handelt. Somit wird die Notwendigkeit des in dieser Arbeit verfolgten Ansatzes deutlich, grundlegende Aussagen anhand eines einfachen PU-Netzwerks abzuleiten und, wo möglich, die Erkenntnisse auf kommerzielle Produkte zu übertragen.

[308] Die nach 1 Monat 60 °C, 100 % r. F. vorliegende nominelle Wasserkonzentration von 1,9 m% sollte zum Nachweis mittels µ-ATR grundsätzlich ausreichen, da sich gemäß den µ-ATR-Spektren von PU9010 ein nicht allzu größerer Wassergehalt von 2,63 m% (Kap. 7.1.2) deutlich bemerkbar macht.

[309] Es wurden keine konkreten Angaben zum Absorptionsbereich H-gebundener Ester-Carbonyle gefunden.

Abschließend werden die Spektren von rückgetrocknetem Körapur (nach 1 Monat bei 60 °C, 100 % r. F.) thematisiert. Der Vergleich mit dem trockenen Referenzzustand (Abb. 8.32) zeigt, dass die oben konstatierte Formänderung der Carbonylbande durch die Rücktrocknung rückgängig gemacht wird. Auch die restlichen Spektralbereiche weisen (bis auf die verschwundene Carbodiimidbande, hier nicht mehr gezeigt) keine Unterschiede zum ungealterten Zustand auf[310]. IR-spektroskopisch sind also keine permanenten Änderungen (z. B. hinsichtlich des Wechselwirkungszustands der Urethangruppen) infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung nachweisbar.

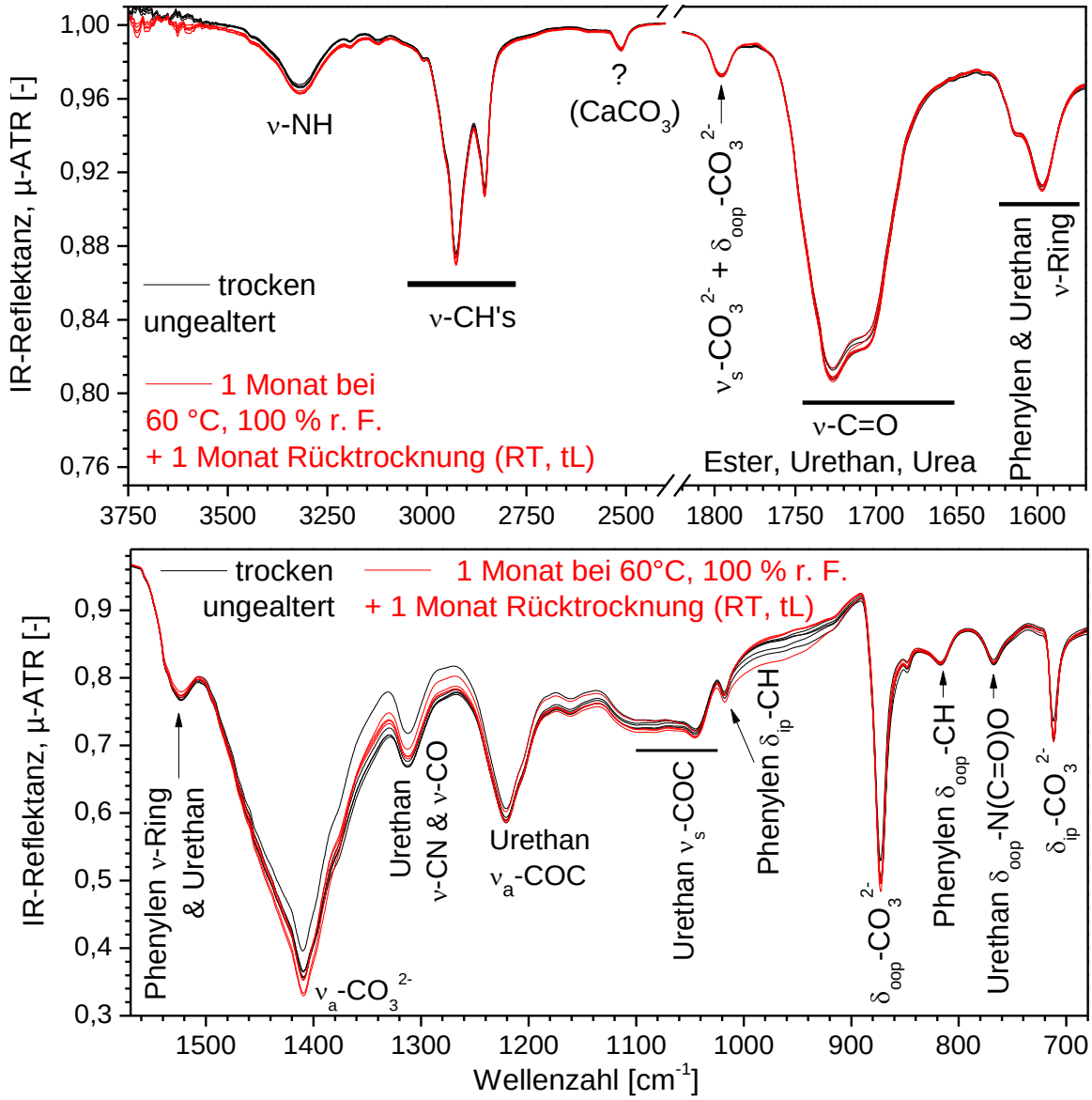


Abb. 8.32: µ-ATR-Spektren von Körapur nach 1 Monat Alterung bei 60°C und 1 Monat Rücktrocknung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) im Vergleich zum trockenen, ungealterten Zustand (4 – 5 Messpunkte jeweils, ‚RT' = Raumtemperatur, ‚tL' = getrocknete Luft mit Taupunkt von ca. -56 °C)

[310] Die Abweichung im Bereich der Aminbande bei 3350 cm^{-1} ist, angesichts der sonstigen Deckungsgleichheit inkl. im Bereich der Carbonylbande und der (nicht vorhandenen) Bande der Wasserdeformationsschwingung, nicht auf ungleiche Probenzustände zurückzuführen. Es handelt sich vielmehr um eine Variation der Basislinienneigung, was bei µ-ATR-Spektren recht häufig vorkommt.

8.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur)

Der (Kurzzeit-)Einfluss von Wasser während der ersten Wasseraufnahmephase auf die kalorischen Eigenschaften von Körapur wird in Abb. 8.33 durch die DSC-Heizläufe verschiedener Feuchtezustände wiedergegeben. Für die ~1 mm dicken Proben tritt die Wassersättigung bei den mittleren Luftfeuchten (29/67 % r. F.) nach max. 2 Tagen auf (c_{H2O} ≈ 0,27/0,53 m%, s. Kap. 7.2.2); der maximale Wassergehalt für die Kurzzeitalterung bei 100 % r. F. (1,8 ± 0,2 m%, erstes Wasserkonzentrationsplateau, Kap. 7.2.2) wird gemäß der Langmuir-Diffusion für 1 mm dicke Proben nach 1 Monat erreicht (Kurve dazu s. Diskussion weiter unten). Zum ersten Heizlauf der bei 100 % r. F. gealterten Proben sei erwähnt, dass sich (wie bei PU9010) eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei ca. -5 °C bemerkbar macht (‚Schmelzen' von Wasserclustern, s. Kap. 9.2.2.2). Außerdem wirkt sich die Desorption von Wasser aus, und zwar als endotherme Wärmetönung ab spätestens 50 °C. Dies korrumpiert den kalorischen Glasübergang des ersten Heizlaufs für 100 % r. F. im Bereich seiner Hochtemperaturflanke und verhindert somit eine sichere Bestimmung seiner Endtemperatur (s. u.).

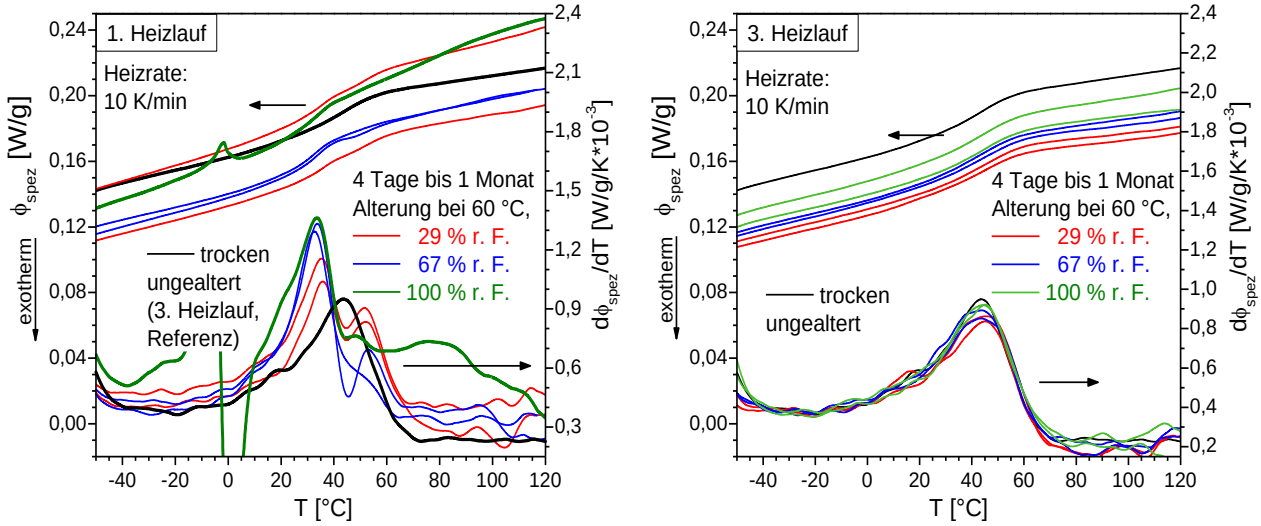


Abb. 8.33: DSC-Kurven (spez. Wärmestrom und erste Ableitung nach der Temperatur) des ersten und dritten Heizlaufs (rechts) von Körapur nach Sättigung bei 60 °C, 29/67 % r. F. sowie kurz vor bzw. nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F. Kalorische Referenz für den trockenen Referenzzustand ist stets der dritte Heizlauf (s. Kap. 6.2.2).

Die Ableitungskurven des ersten Heizlaufs (Abb. 8.33 links) zeigen, dass sich der kalorische Glasübergang mit zunehmendem Wassergehalt zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die kooperative Beweglichkeit nimmt also infolge der Befeuchtung zu, allg. infolge der Schwächung intermolekularer Wechselwirkungen, und u. a. wahrscheinlich (analog zu PU9010, s. Kap. 8.1.1) durch den partiellen Austausch interchenarer H-Brücken durch H-Brücken zwischen Matrix und Wasser. Im Gegensatz zu PU9010 modifiziert Wasser nicht nur die Lage, sondern auch die *Form* des kalorischen Glasübergangs: Bei mittleren Wassergehalten (Sättigung bei 29/67 % r. F.) bildet sich ein zweiter Peak bei ~55 °C aus, und bei höheren Wassergehalten (Alterung bei 100 % r. F.) ist eine neue Hochtemperaturschulter erkennbar. Gemäß dieser Bimodalität liegen im feuchten Zustand zwei

Beweglichkeitsklassen vor, wobei die Gewichtung weniger beweglicher Kettensegmente bei mittleren Wassergehalten besonders stark ist (zweiter Peak dann deutlich sichtbar) und bei hohen Konzentrationen weniger stark (schwacher Peak/Schulter). Eine hinsichtlich der Struktur von Körapur plausible Erklärung ist, dass die Kettensegmente der Interphasen zwischen Matrix und Füllstoffpartikeln (Calcit) weniger beweglich sind als jene im Bulk (z. B. infolge adhäsiver Wechselwirkungen zu Calcit und einer dichteren Packung) und dass das Wasser interchenare Wechselwirkungen in den Interphasen weniger effektiv abschirmen kann als im Bulk (z. B. bei Interphasen mit dichter Packung und wenig freiem Volumen). Ungeachtet der genauen Mechanismen ist klar, dass die Wirkung von Wasser auf die kooperative Beweglichkeit recht komplex ist. An dieser Stelle kann noch geklärt werden, ob es sich um permanente Veränderungen handelt, oder ob die kalorischen Eigenschaften des trockenen Referenzzustands durch eine Rücktrocknung wiederherstellbar sind. Hierzu dienen die Kurven des dritten Heizlaufs in Abb. 8.33 rechts, d. h. nach *in situ*-Rücktrocknung. Sie zeigen, dass die rückgetrockneten Proben (bei gleicher thermischer Historie vor Beginn des dritten Heizlaufs gemäß Messprogramm) kalorisch äquivalent sind zu den ungealterten. Die Kurzzeitalterung hat also keine permanenten Auswirkungen auf die kooperative Beweglichkeit. Angesichts der nicht nachweisbaren chemischen Degradation und der nur in extrem geringem Ausmaß ablaufenden Konsumption von Carbodiimid (Kap. 8.2.1) während der Kurzzeitalterung war dies zu erwarten.

Wegen der ausgeprägten Bimodalität bei mittleren Wassergehalten ist eine quantitative Auswertung in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration ausgehend vom trockenen Referenzzustand (monomodaler Glasübergang) nicht sinnvoll. Alternativ wird, anhand Abb. 8.34, der Glasübergang *während der Befeuchtung bei 60 °C, 100 % r. F.* näher betrachtet. Startpunkt ist eine Alterungszeit von 3 d, da die Bimodalität spätestens dann nur noch schwach ausgeprägt ist (vgl. Abb. 8.33 links) und in guter Näherung von einem einzigen Glasübergang geredet werden kann (Hochtemperaturschulter dann = Ausläufer des Glasübergangs). Gemäß den zeitlichen Verläufen der charakteristischen Temperaturen (Abb. 8.34 links) ist die maximale Wirkung von Wasser bereits nach 3 d Wasseraufnahme bzw. einer mittleren Wasserkonzentration von 1,2 m% erreicht (s. Abb. 8.34: grüne Kurve für $c_{H2O}(t)$ gemäß Langmuir-Diffusion 1 mm dicker Platten[311], Materialparameter aus Kap. 7.2.2). Die weitere Wasseraufnahme bis Erreichen des ersten Masseplateaus (Punkt für 28 d, $c_{H2O} \approx$ 1,8 m%) hat also keinen messbaren Effekt mehr auf die kooperative Beweglichkeit. (Der Abfall von $T_{GÜ,A}$ zwischen 3 d und 5 d kommt durch die zunehmende Überlagerung mit dem größer werdenden ‚Schmelzpeak' zustande.) Genauere Aussagen können aus mehreren Gründen nicht getroffen werden: Erstens liegt nach 3 d, d. h. vor Erreichen des Sättigungsplateaus, noch keine homogene Wasserkonzentration vor; zweitens ist die Endtemperatur des kalorischen Glasübergangs wegen der Überlagerung mit dem Desorptionspeak von Wasser nicht genau ablesbar (s. o.), und drittens kann der integral bestimmte Wassergehalt nicht 1:1 mit dem zur *Matrix* gehörenden kalorischen Glasübergang korreliert werden, da erwartungsgemäß auch die *Calcitpartikel* – zumindest ab einer

[311] Die DSC-Proben wurden aus 1 mm dicken Platten, unter Auslassung des Probenrandes, herauspräpariert.

gewissen Wasserkonzentration – Wasser aufnehmen (s. auch Kap. 7.2). Trotz dieser Unsicherheiten wird deutlich, dass der Großteil der Wirkung von Wasser während der ersten Wasseraufnahmephase bereits deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration (1,2 m% vs. 1,8 m%, s. o.) erreicht wird. Diese Phänomenologie (sowie jene des mit den Wasserclustern assoziierten Phasenumwandlung, s. Kap. 9.2.2.2) gleicht jener für PU9010 (Kap. 8.1.2). Somit ist auch bei Körapur davon auszugehen, dass der wesentliche Teil der Kettensegmente bereits vor der Sättigung solvatisiert wird und sich die noch hinzukommenden Wassermoleküle verstärkt zu Clustern zusammenlagern.

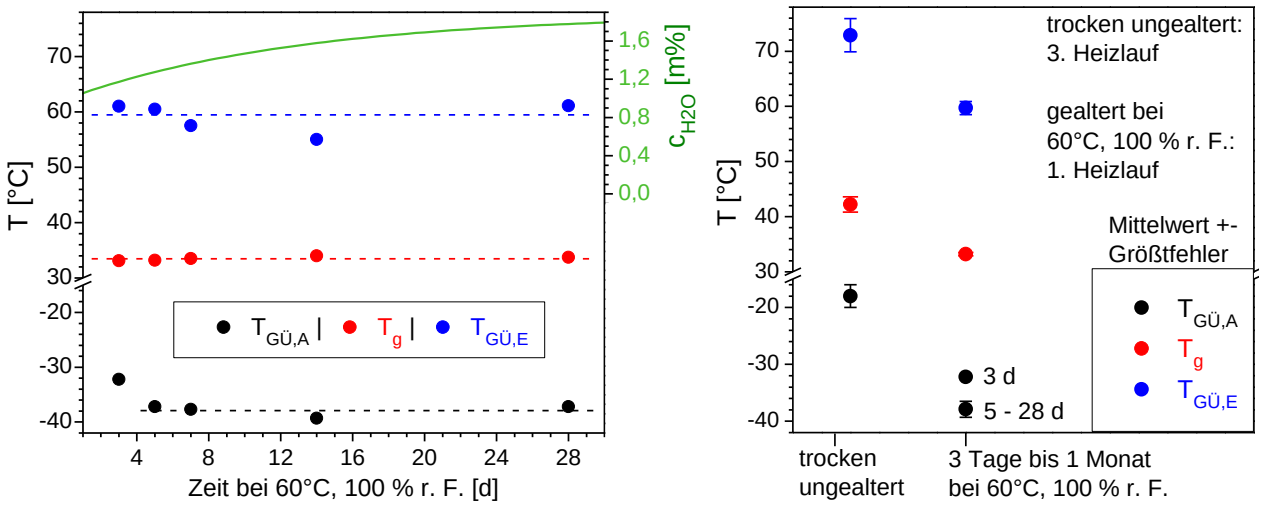


Abb. 8.34: Charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs (erster Heizlauf) von Körapur als als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F. sowie zugehörige mittlere Wasserkonzentration gemäß Langmuir-Diffusion (links) sowie Vergleich mit der trockenen Referenz (rechts)

Die maximale Verschiebung des kalorischen Glasübergangs infolge der Wasseraufnahme (trockener Referenzzustand vs. kalorischer Endzustand gemäß 3 – 28 d Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.) kann mithilfe von Abb. 8.34 rechts beziffert werden: Die Glasübergangstemperatur verringert sich um 10 K (von 43 °C auf 33 °C), die Endtemperatur um ca. 10 K (von ca. 73 °C auf 60 °C, ungenau wegen Überlagerung mit Desorptionspeak von Wasser) und die Anfangstemperatur um *mindestens* 10 K (von -18 °C auf < -30 °C, ungenau wegen zunehmender Überlagerung mit dem Peak der Phasenumwandlung)[312]. Hinsichtlich des mechanischen Verhaltens bei 60 °C sind somit deutliche Veränderungen infolge der Wassereinlagerung zu erwarten: Für die Viskoelastizität bedeutet die Verschiebung des kalorischen Glasübergangs um ~10 K, dass die Nichtgleichgewichtsspannungen und somit die effektive Steifigkeit für den wassergesättigten Zustand (bezüglich erster Wasseraufnahmephase) deutlich schwächer sein sollten (60 °C ≈ Ende des kalorischen Glasübergangs) als für den trockenen Referenzzustand (60 °C in Hochtemperaturflanke des kalorischen Glasübergangs). Dies wird im nächsten Kapitel anhand der Zugversuche untersucht.

[312] Zu den konkreten Temperaturangaben sei erwähnt, dass die im Kontext der Alterung vorgestellten DSC-Messungen alle an Proben von Ansatz #13 erfolgten, für den die Glasübergangstemperatur mit 43 °C leicht bzw. gerade noch auflösbar höher liegt als jene der restlichen Ansätze (41 – 42 °C, s. Kap. 6.2.2). Dieser marginale Werteunterschied ist bei den hier diskutierten Tendenzen selbstverständlich nicht relevant.

8.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur)

8.2.3.1 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf das Deformationsverhalten – Übersicht

Der Einfluss von Wasser auf die mechanischen Eigenschaften von Körapur während der Kurzzeitalterung kann durch die in Abb. 8.35 bis zum Bruch gezeigten Spannungs-Dehnungs-Kurven (uniaxialer Zug bei 60 °C) nachvollzogen werden. Die feuchten Materialzustände sind dabei analog zu jenen der kalorischen Untersuchungen (Kap. 8.2.2), d. h. wassergesättigt bei 29/67 % r. F. (c_{H2O} ≈ 0,27/0,53 m%, s. Kap. 7.2.2) sowie befeuchtet bei 60 °C, 100 % r. F. bis kurz vor (1 Woche, c_{H2O} ≈ 1,25 m%) bzw. kurz nach (1 Monat, c_{H2O} ≈ 1,8 m%) Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus[313]. Für beide Dehnraten flachen die Kurven mit zunehmendem Wassergehalt deutlich ab und spiegeln somit die Plastifizierung durch Wasser wider. Diese ist im Wesentlichen auf die Reduktion der bei 60 °C relevanten viskoelastizitätsbedingten Nichtgleichgewichtsbeiträge zurückzuführen, welche durch die Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit bedingt ist (durch Abschirmung interchenarer Wechselwirkungen durch Wasser, s. Kap. 8.2.1 und 8.2.2)[314]. Die Prognose zur Abnahme der Nichtgleichgewichtsspannungen auf Basis des kalorischen Glasübergangs (wegen Schiebens

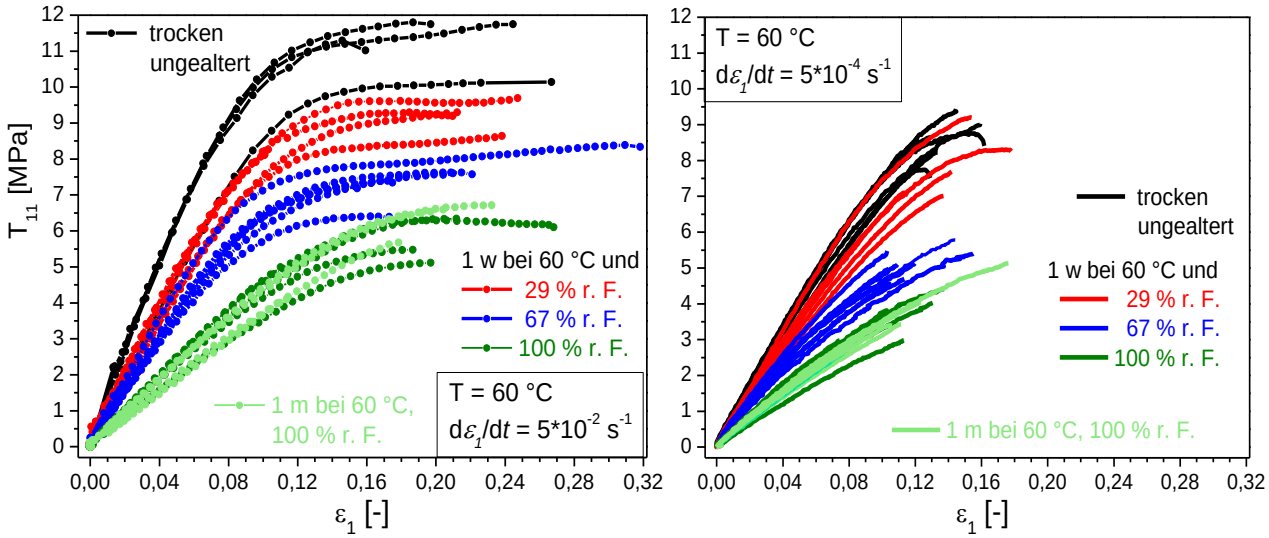


Abb. 8.35: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Körapur in unterschiedlichen Feuchtezuständen für uniaxialen Zug bis zum Bruch bei 60 °C mit den Dehnraten $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}: trockener Referenzzustand, gesättigt (1 Woche, ‚w') bei 60 °C, 29/67 % r. F. sowie kurz vor (1 Woche) bzw. nach (1 Monat, ‚m') Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F.

[313] Die Wasserkonzentrationswerte für die bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Zugproben wurden direkt der Wasseraufnahmekurve der gleich dicken Gravimetrieproben (d = 2,3 ± 0,2 mm für Zugproben und d = 2,52 ± 0,17 mm für Gravimetrieproben, Kap. 7.2.2 und 5.6.4) entnommen. Im Messbereich für die Dehnungen (Probenmitte) ist Probenbreite mit ~4 mm ähnlich groß wie die Dicke (2,3 ± 0,2 mm, s. o.), d. h. die Wasseraufnahme über die Dickendimension ist relevant und somit kein eindimensionales Problem mehr. Der Wert für 1 Woche Alterung (vor Erreichen des Sättigungsplateaus, c_{H2O} ≈ 1,25 m%) ist also real größer. Der nach 1 Monat gegebene Plateauwert der ersten Wasseraufnahmephase (c_{H2O} ≈ 1,8 m%) bleibt natürlich gleich; lediglich die Zeit bis Erreichen des Plateaus ist bei den Zugproben tendenziell kleiner (d. h. < 21 d).

[314] Die Modifikation der Grundelastizität bzw. Gleichgewichtsspannung ist relativ, angesichts der Ergebnisse bei PU9010, als schwach bis irrelevant einzustufen. Zur genauen Einschätzung müsste die Grundelastizität mittels Relaxationsversuchen ermittelt werden, was aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht geschah.

des kalorischen Glasübergangs relativ zur Messtemperatur von 60 °C, s. Kap. 8.2.2) wird also bestätigt. Die Wirkung von Wasser auf die Viskoelastizität wird in Abschnitt 8.2.3.2 näher betrachtet, und in Abschnitt 8.2.3.3 wird der Einfluss auf das Bruchverhalten behandelt. Die mechanischen Eigenschaften nach Kurzzeitalterung und Rücktrocknung wurden nicht untersucht; stellvertretend sei auf die Ergebnisse für langzeitgealterte, rückgetrocknete Proben in Kap. 9.2.3 verwiesen.

8.2.3.2 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf die Viskoelastizität

Zur genaueren Beurteilung der wasserbedingten Steifigkeitsabnahme sind in Abb. 8.36 die Spannungsdaten gemäß dem kompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz für Längsdehnungen bis ca. 9 % (d. h. im Vorbruchbereich, Neo-Hookescher Deformationsterm ≈ 0,26) aufgetragen sowie der daraus ermittelte effektive Schermodul bei 60 °C für die beiden Dehnraten als Funktion der mittleren Wasserkonzentration gezeigt. Die für die Schermodulermittlung (lineare Anpassung der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung, s. auch Kap. 5.6.3.2 und 6.2.3.5) verwendeten ungefähren Fitgrenzen sind durch die vertikalen Linien angedeutet[315].

Die Auftragung des effektiven Schermoduls gegen den Wassergehalt zeigt, dass die wasserbedingte Reduktion viskoelastischer Nichtgleichgewichtsspannungen selbst bei 60 °C, d. h. am Hochtemperaturende des kalorischen Glasübergangs ($T_{GÜ,E}$ von ~73 °C auf 60 °C für c_{H2O} = 0 m% nach 1,2 – 1,8 m%, s. Kap. 8.2.2), noch massiv ist: Die Werte für die beiden Dehnraten nehmen, ausgehend vom trockenen Referenzzustand, um mehr als 100 % ab ($5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}: von ~37 MPa auf 15 MPa, $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}: von ~26 MPa auf 11 MPa). Dabei liegt auch für die hohen Wassergehalte (kurz vor bzw. nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus, c_{H2O} ≈ 1,8 m% bzw. 1,25 m%) bei 60 °C noch eine Ratenabhängigkeit bzw. viskoelastisches (vs. entropieelastisches) Verhalten vor[316]. Für die beiden Dehnraten ist kein Modulplateau angedeutet, ab dem der maximale Weichmachungseffekt eingetreten ist. Für ein umfassendes Verständnis der Wirkung von Wasser auf die Viskoelastizität müssten, wie bei PU9010, Relaxationszeitspektren für verschiedene Wassergehalte generiert werden. Die hierfür erforderlichen Spannungsrelaxationsversuche (v. a. zur Bestimmung des

[315] Die zugehörigen (Mittel-)Werte sind in Kap. 13.8.1 zu finden. Die genauen Fitgrenzen ergeben sich aus dem pro Messkurve konkret verfügbaren linearen Bereich der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung. Die Fitobergrenze entspricht – sinnvollerweise – dem schädigungsfreien Bereich des trockenen Referenzzustands (ε_1 = 6 %, Neo-Hookescher Deformationsterm ≈ 0,19, s. Kap. 6.2.3.3). Der schädigungsfreie Bereich der feuchten Zustände wurde nicht explizit bestimmt, ist aber gemäß der ähnlichen Fitgrenzen etwa so groß wie im trockenen Referenzzustand. Dies passt auch zur Tatsache, dass die Bruchdehnung nicht vom Wassergehalt abhängt (Abschnitt 8.2.3.3).

[316] Gemäß dem kalorischen Glasübergang für die hohen Befeuchtungsgrade wäre auch entropieelastisches Verhalten denkbar gewesen, da die Endtemperatur (= Grenze zwischen visko- und entropieelastischem Temperaturregime) mit 60 °C gerade so groß ist wie die Messtemperatur. Dass die Prognose für das mechanische Verhalten (energie-/visko-/entropieelastisch) auf Basis des kalorischen Glasübergangs nicht exakt zutrifft, ist nicht überraschend, da der experimentell bestimmte Glasübergang stets von der Materialeigenschaft und der Messkinetik abhängt. Analoges wurde bereits für den trockenen Referenzzustand beobachtet (s. Kap. 6.2.3.2): Bei 75 °C, d. h. am Ende des kalorischen Glasübergangs ($T_{GÜ,A}$ = 71 ± 6 °C), ist die Dehnratenabhängigkeit ebenfalls noch auflösbar.

Gleichgewichtsmoduls) wurden aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Grundsätzlich kann ein zu PU9010 analoges experimentelles Vorgehen (Kap. 5.6.6) im schädigungsfreien Bereich verwendet werden. Bei der Interpretation der Relaxationszeitspektren ist (wegen der kontinuumsmechanischen Behandlung) darauf zu achten, dass Körapur ein heterogenes Material ist. So kann u. a. keine genaue Korrelation zwischen Relaxationsverhalten der PU-Matrix und Wassergehalt erfolgen, da auch die (bzgl. Plastifizierung durch Wasser bedeutungslosen) Füllstoffpartikel Wasser aufnehmen (vgl. Kap. 8.2.2).

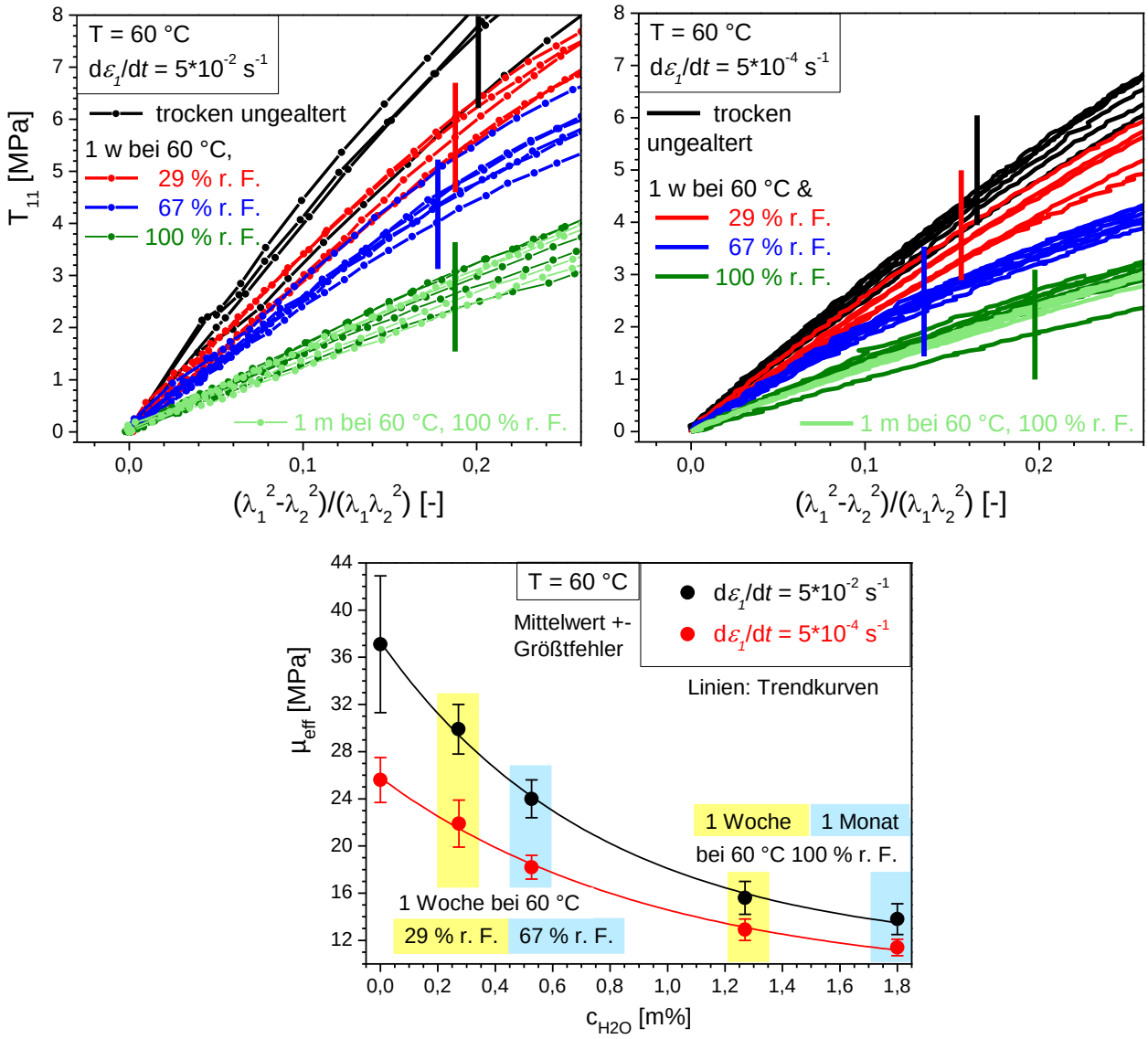


Abb. 8.36: Auftragung der Spannungsdaten aus Abb. 8.35 gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz im Vorbruchbereich bis $\varepsilon_1 \approx 9$ % (oben) und darauf über lineare Fit ermittelter effektiver Schermodul als Funktion der integralen Wasserkonzentration (unten). Die ungefähren Fitobergrenzen sind durch die vertikalen Linien gegeben sowie in Kap. 13.8.1 tabelliert.

8.2.3.3 Kurzzeiteinfluss von Wasser auf das Bruchverhalten

Die Behandlung der Wirkung von Wasser auf das Bruchverhalten konzentriert sich für Körapur, wie auch für PU9010, auf die aus den Zugversuchen ermittelten Bruchspannungen und -dehnungen. Die zugehörigen Auftragungen gegen die integrale Wasserkonzentration (Abb. 8.37) ergeben, dass die Bruchspannung durch das Wasser reduziert wird, während die Bruchdehnung hingegen konstant ist. Analog zu PU9010 ist außerdem zu beobachten, dass Bruchspannung und -dehnung mit der Dehnrate steigen. Demnach spielt also auch bei Körapur die Viskoelastizität (bzw. -plastizität) beim Bruch eine merkliche Rolle. Gemäß der Konstanz der Bruchdehnung scheinen die viskoelastischen Hemmungen jedoch nicht der dominierende Faktor bei den wasserbedingten Veränderungen zu sein, denn die Reduktion viskoelastischer Hemmungen durch das Wasser hätte dann auch eine Abnahme der Bruchdehnung (analog zu PU9010) bedingt. Möglicherweise ist der Bruch stets dehnungskontrolliert, wobei die damit korrelierte maximale Kettenstreckung nicht durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst wird. Die Reduktion der Bruchspannung ist dann, analog zur effektiven Steifigkeit, auf die Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen durch das Wasser (für den je gleichen Bruchdehnungswert) zurückzuführen. Aus praktischer Sicht ist noch erwähnenswert, dass der Einfluss von Wasser auf die Bruchspannung ein ähnliches, *hohes* Ausmaß hat wie auf die effektive Steifigkeit, nämlich eine Reduktion um etwa 100 % ($5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}: von ~11 MPa auf 6 MPa, $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}: von ~8,5 MPa auf 3,5 MPa) bewirkt.

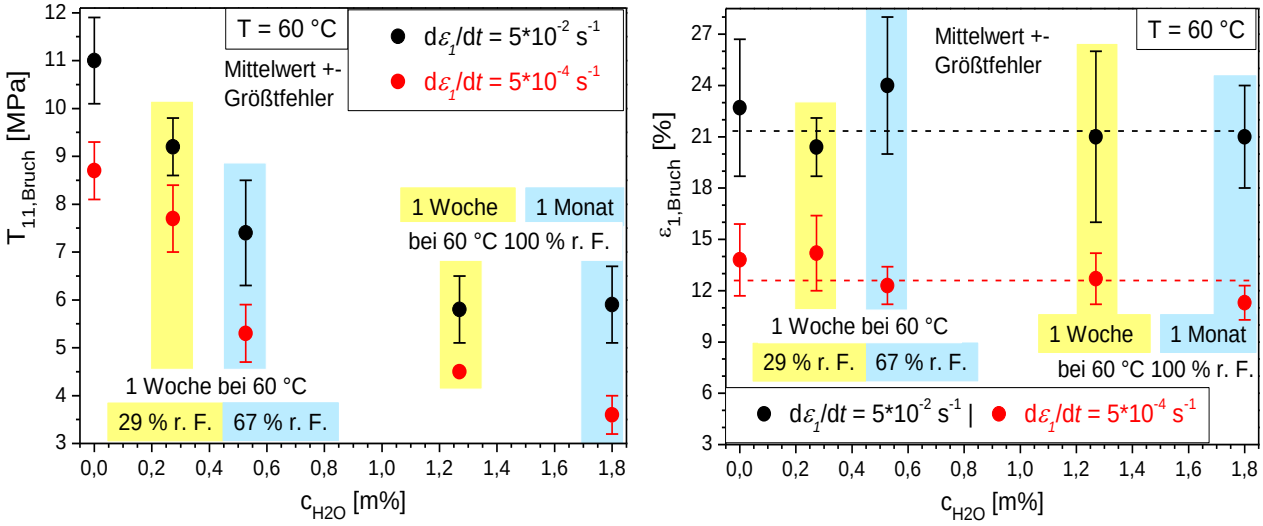


Abb. 8.37: Bruchspannung (links) und -dehnung (rechts) von Körapur bei 60 °C für verschiedene Dehnraten und verschiedene Feuchte- bzw. Alterungszustände (ungealtert trocken bzw. gealtert bei 60 °C und 29/67/100 % r. F.) als Funktion der Wasserkonzentration.

Zum Bruchmechanismus ist angesichts der hohen Füllstoffkonzentration (Calcit)[317] denkbar, dass die Interphasen zwischen PU-Matrix und Füllstoffpartikeln die Schwachstelle für die Rissbildung

[317] Die hohe Füllstoffkonzentration in Körapur macht sich u. a. durch die hohe Dichte der füllstofflieferenden Alkoholkomponente (1,73 g/cm³, s. Kap. 4.2.1.1) gegenüber ungefüllten Polyesterharzen (1,0 – 1,1 g/cm³ [290-293]) und durch das kreideartige Abriebverhalten (Calcit = ugs. ‚Kreide') von Körapur bemerkbar.

darstellen. Wegen der geringen Deformierbarkeit von Calcit ist mit einer Spannungskonzentration in den Interphasen zu rechnen, welche (möglicherweise in Kombination mit einer geringeren Streckbarkeit von Kettensegmenten in der Interphase) schließlich zu Kavitation in der Interphase führt[318]. Ergänzend zu dieser Hypothese sei erwähnt, dass der Riss in einigen Fällen zum Erliegen kommt, die Probe also nicht durchreißt. Ein Beispiel für den zugehörigen Endzustand ist durch Abb. 8.38 gegeben. Auch in diesem Kontext ist plausibel, dass der hohe Füllstoffgehalt bzw. die Matrix-Füllstoff-Interphasen eine wesentliche Rolle spielen, bspw. durch Rissumlenkung an den Füllstoffpartikeln. Sichere Aussagen über die Bruchmechanismen können, wie bereits für PU9010 erwähnt, anhand der Zugversuche nicht getroffen werden und erfordern weiterführende, bruchmechanische Versuche.

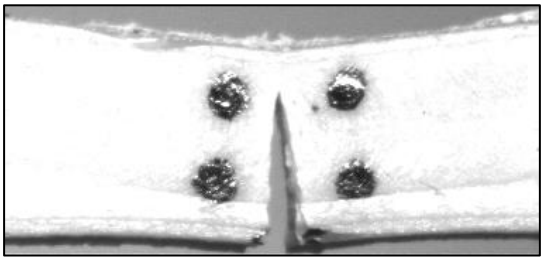


Abb. 8.38: Aufnahme der Mitte einer Zugprobe von Körapur im Fall eines zum Erliegen gekommenen Bruchs

[318] Diese Überlegung zeigt erneut, dass die Heterogenität von Körapur (bzw. von Materialien allgemein) stets bei der Interpretation kontinuumsmechanisch generierter Daten berücksichtigt werden muss.

8.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur)

Analog zu PU9010 betreffen die Untersuchungen zur Kurzzeitalterung mittels PF-QNM auch bei Körapur den feuchten Zustand während der zweiten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. (s. Kap. 7.2.2). Die zugehörige Alterungszeit beträgt 2,5 Monate. (Ergebnisse zum gealterten, *rückgetrockneten* Zustand werden – für die Kurzzeit- wie auch die Langzeitalterung – in Kap. 9.2.4 vorgestellt.) Auch im Fall von Körapur ist dabei v. a. die Frage interessant, ob es infolge der Befeuchtung zu einer Bildung von Wasserclustern oder sonstigen strukturellen Veränderungen kommt, welche als Materialkontrast nachweisbar sind.

Das methodische Vorgehen der nachfolgend präsentierten Messungen ist analog zu PU9010: Die kurzzeitgealterte, feuchte Probe sowie die trockene Referenz wurden am selben Messtag (Tag e): Messung an Laborluft mit 25 ± 1 °C und 42 ± 1 % r. F.) charakterisiert, und es wurde eine zuvor unbenutzte Messsonde (# 3, R = 31 nm) verwendet. Im Einklang mit den Ergebnissen von Kap. 6 wurde die PeakForce mit 110 nN derart eingestellt, dass die Schädigung von Probe und Messspitze ausgeschlossen werden kann und das Deformationssignal ca. 2,7 nm beträgt (Kap. 6.2.4.3). Die maximale Eindringtiefe nimmt Werte von ca. 3 – 4 nm an, was gemäß dem Hertzschen Kontaktprofil (Gl. 5.70 a), R = 31 nm) in einer lateralen Auflösung von ~22 nm resultiert (wie bei PU9010).

8.2.4.1 Topographie (Höhensignal)

Topologische Veränderungen infolge der hygrothermalen Kurzzeitalterung können anhand der in Abb. 8.39 visualisierten Topographiedaten beurteilt werden. Der Gegenüberstellung der 3D-Karten von befeuchteter Probe (2,5 Monate bei 60 °C, 100 % r. F.) und trockener Referenz legt klare qualitative Unterschiede in der Topologie offen (Abb. 8.39 links): Die im ungealterten Zustand dominierende ‚Streifenstruktur' ist nach der Befeuchtung kaum mehr sichtbar, und stattdessen liegen deutlich mehr sowie höhere ‚Hügel' vor. Wie den Häufigkeitsdichten des Höhensignals (stets gaußsch verteilt, Abb. 8.39 rechts) zu entnehmen ist, geht diese qualitative Veränderung mit einer starken Aufrauung einher: Die *rms*-Rauigkeit (= Standardabweichung des Höhensignals) ist im befeuchteten Zustand etwa dreimal höher als im ungealterten (8,2 – 10,0 nm vs. 2,6 – 3,3 nm)[319]. Als Ursache kommen sowohl ein alterungsbedingter Materialabtrag an der Oberfläche als auch die Quellung des Materials infrage. Zur Diskriminierung beider Einflussfaktoren ist ein Vorgriff auf die Ergebnisse der Langzeitalterung (*rückgetrocknete* Proben) zielführend, da nach der Rücktrocknung die Quellung als Ursache entfällt. Tatsächlich ist die Rauigkeit im rückgetrockneten Zustand (1 bzw. 6 Monate Alterung: 2,9 – 3,5 nm bzw. 4,6 – 4,8 nm, s. Kap. 9.2.4) viel geringer als im feuchten (8,2 – 10,0 nm, s. o.), d. h. die hier konstatierte Aufrauung ist größtenteils einer Materialquellung zuzuschreiben.

[319] Die Aufrauung ist auch im Lichtmikroskop klar sichtbar, wobei die zugehörigen Bilder im Kontext der Langzeitalterung diskutiert werden (Kap. 9.2.4.1). Des Weiteren macht sich die Aufrauung durch die im feuchten Zustand größere Wertedifferenz der Topographiekarten (siehe z. B. Scan von 2,5 x 5 μm^2: 71 nm vs. 33 nm), als durch die Präsenz höherer ‚Berge', bemerkbar.

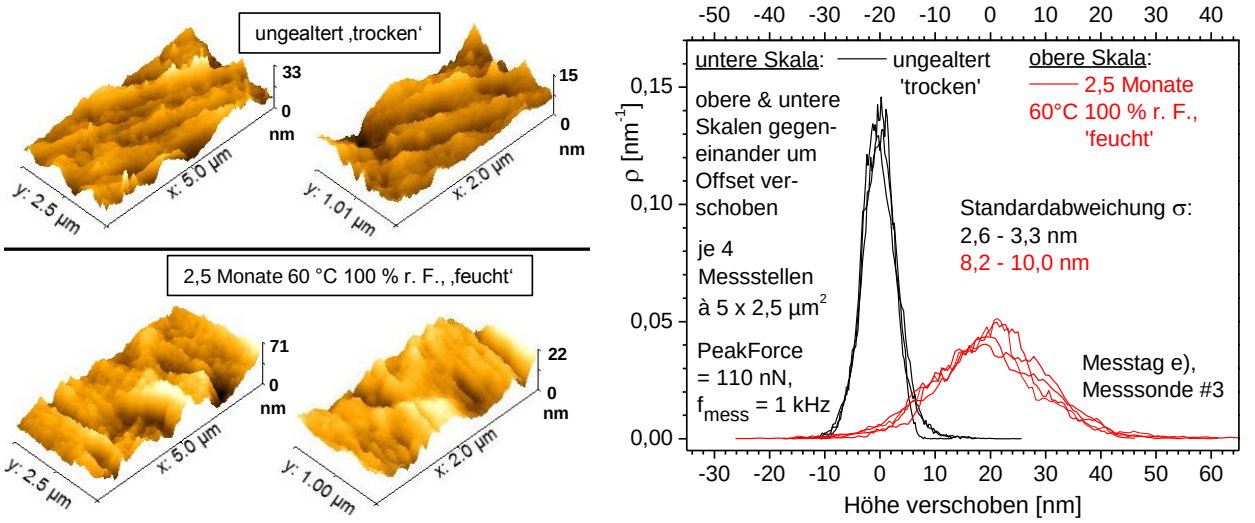


Abb. 8.39: Repräsentative 3D-Darstellungen (links, für Daten weiterer Messstellen s. Anhang, Kap. 13.10.2) und Häufigkeitsdichten (rechts) des Höhensignals von Körapur im trockenen Referenzzustand und im nominell feuchten Zustand nach 2,5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.

8.2.4.2 Andere Messsignale

Die sonstigen Messsignale der PF-QNM sind, zusammen mit dem Höhensignal, in Abb. 8.40 als 2D-Karten dargestellt (Karten weiterer Messstellen s. Anhang, Kap. 13.10.2). Im trockenen Referenzzustand liegen, wie in Kap. 6.2.4 erörtert, keine nennenswerten Materialkontraste vor[320]. Die Signalkarten des befeuchteten Zustands weisen hingegen deutliche Kontraste auf. Einige der kontrastreichen Bereiche korrelieren mit der Topographie (Bsp. s. blaue Kreise in Abb. 8.40 rechts) und sind somit nicht sicher einem Materialkontrast zuordenbar. Die alterungsbedingte Aufrauung führt also zur Korrumpierung der Messsignale. Es liegen aber auch Bereiche mit Kontrasten vor, die nicht mit dem Topographiesignal korrespondieren (Bsp. s. weiße bzw. grüne Kreise in Abb. 8.40 rechts) und somit auf eine Materialheterogenität zurückzuführen sind. Die Signalkarten weisen also darauf hin, dass infolge der Alterung bzw. Befeuchtung neue Strukturen entstehen. Diese sind ca. 100 nm breit (= Strichabstand der vertikalen und horizontalen Leisten) und weisen gegenüber der ‚Matrix' eine geringere Steifigkeit auf (Modulsignal kleiner, Deformationssignal größer). Vermutlich handelt es sich um die Wassercluster, die im betrachteten Alterungszustand vorliegen (s. Ergebnisse zur Kalorik, Kap. 8.2.2 und 9.2.2). Die geringere Steifigkeit entspricht der Erwartung, dass die PU-Segmente in den Clustern weniger dicht gepackt sind und somit kleinere Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsspannungen bedingen (geringere Vernetzungsdichte, höhere Beweglichkeit)[321].

[320] Es gibt nur vereinzelt ‚Punkte' mit geringerer Deformierbarkeit und erhöhter Steifigkeit, welche oberflächennahen Füllstoffagglomeraten zuzuordnen sind (s. auch Kap. 6.2.4).

[321] Bei der PF-QNM an feuchtem PU9010 sind hingegen keine Materialkontraste nachweisbar, was auf die partielle Rücktrocknung während der Messung zurückgeführt wurde (Kap. 8.1.4). Womöglich ist die Rücktrocknung bei Körapur schwächer ausgeprägt, sodass die für den feuchten Zustand charakteristischen Strukturen während der Messung erhalten bleiben. Ein anderer Erklärungsansatz für das Auftauchen feuchtebedingter Materialkontraste bei Körapur und deren Fehlen bei PU9010 ist, dass feuchtes Körapur auf der vorliegenden Längenskala eine deutlich heterogenere Struktur bzgl. der Affinität zu Wasser hat als PU9010.

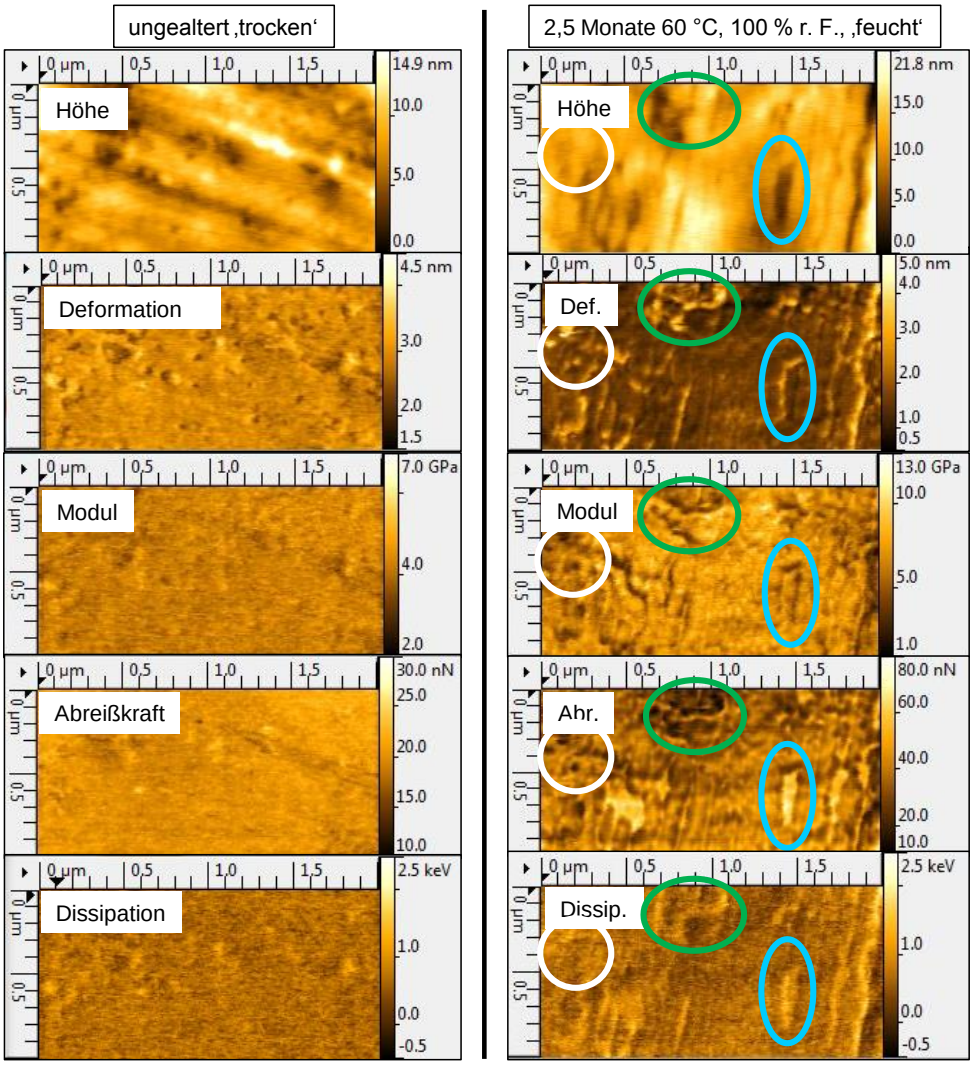


Abb. 8.40: Repräsentative 2D-Darstellungen der PF-QNM Signale (Scangröße 2 x 1 µm^2) von Körapur im ungealterten Referenzzustand (links) und im nominell feuchten Zustand nach 2,5 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (rechts). Die blauen Kreise kennzeichnen Bereiche mit Signalkontrasten, die mit der Topographie (Höhensignal) korrelieren; die weißen bzw. grünen Kreise markieren Bereiche mit Kontrasten, die nicht klar mit der Topographie korrelieren.

Zusätzlich zur *qualitativen* Betrachtung anhand der 2D-Karten erfolgt nun die *quantitative* Beurteilung der Messsignale (stets in guter Näherung gaußsch verteilt, zugehörige Häufigkeitsdichten s. Kap. 13.10.2) anhand ihrer in Abb. 8.41 dargestellten Mittelwerte und Standardabweichungen. Für jeden der beiden Probenzustände ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen zu verzeichnen. Die einzige Ausnahme betrifft die Abreißkraft für die vierte Messstelle der ungealterten Probe, welche etwa doppelt so groß ist wie jene der ersten drei Messstellen. In diesem Kontext ist die Reihenfolge der Messungen zu erwähnen: Zuerst wurden die ersten drei Messstellen der ungealterten Probe gemessen, danach die vier Stellen der feuchten Probe und anschließend die vierte der ungealterten Probe. Dementsprechend kann die für Messstelle #4 erhöhte Abreißkraft der ungealterten Probe z. B. dadurch bedingt sein, dass die Messspitze nach der Charakterisierung der feuchten Probe mehr adsorbiertes Wasser als zuvor aufweist. Eine ‚richtige'

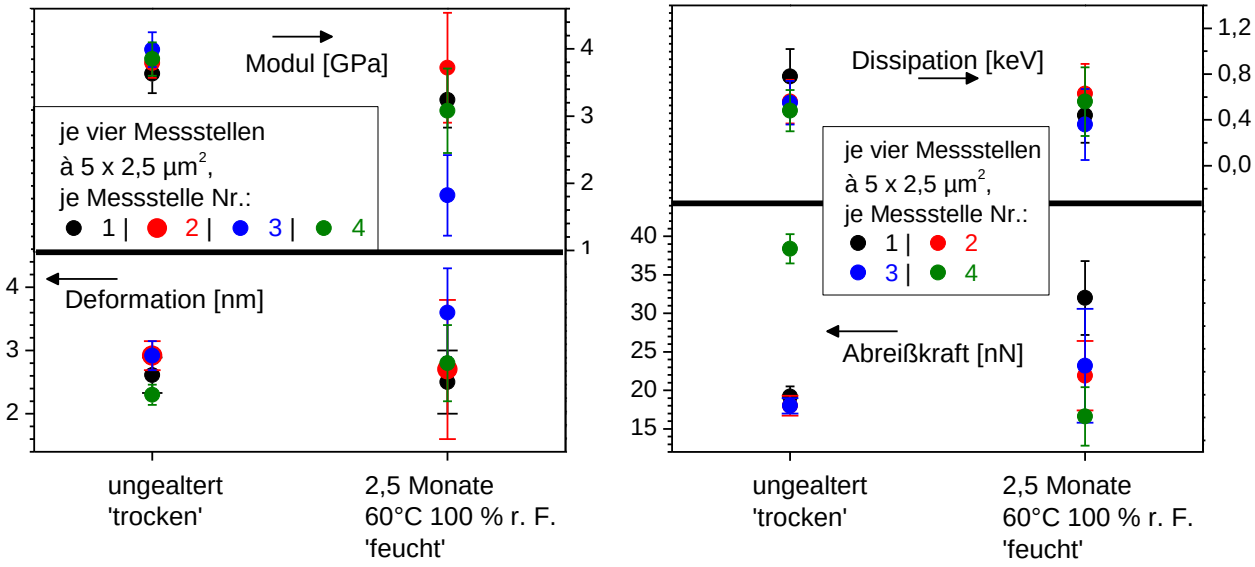


Abb. 8.41: Mittelwert und Standardabweichung der Häufigkeitsdichten der PF-QNM Signale (Modul, Deformation, Abreißkraft, Dissipation) für je vier Messstellen à 5 x 2,5 µm² von Körapur im ungealterten Referenzzustand und im nominell feuchten Zustand (2,5 Monate 60 °C, 100 % r. F.). Die Reihenfolge der Messstellen lautet ‚ungealtert #1 – #3, feucht #1 – #4, ungealtert #4'

Kontamination ist hingegen auszuschließen, da bei der feuchten Probe keine Tendenz zu höheren Abreißkräften (von Messstelle #1 nach Messstelle #4) vorliegt. Bei allen Messsignalen ist eine im feuchten Zustand erhöhte Wertestreuung (Standardabweichungen, s. Fehlerbalken) bemerkbar. Gemäß obiger Diskussion der Signalkarten ist dies zumindest teilweise topographiebedingten Artefakten infolge der Aufrauung geschuldet. Zusätzlich ist auch denkbar, dass die im feuchten Zustand vorliegenden ‚neuen' Strukturen eine insgesamt breitere Verteilung der Messwerte bedingen. Der Vergleich der Mittelwerte für den trockenen Referenzzustand und den nominell feuchten Zustand nach 2,5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. ergibt im Rahmen der Streuung keine signifikanten Unterschiede. Anhand der PF-QNM mit 1 kHz können also die Plastifizierung durch Wasser (s. Diskussion der Zugversuche, Kap. 8.2.3 und 9.1.3) sowie sonstige eventuelle Effekte infolge der Befeuchtung quantitativ *nicht sicher* nachgewiesen werden. Ähnlich wie bei PU9010 ist dies der partiellen Rücktrocknung des oberflächennahen Messvolumens zuzuschreiben. Beim Modulsignal und bei der Abreißkraft sind allerdings Tendenzen angedeutet, nämlich dass die Modulwerte im feuchten Zustand kleiner und die Werte der Abreißkraft (unter Ausschluss der oben diskutierten vierten Messstelle des ungealterten Zustands) größer sind.

Dieser Eindruck soll nun anhand exportierter Kraft-Abstands-Kurven für die PF-QNM mit 1 kHz als auch für Rampenversuche[322] mit 1 Hz überprüft werden, welche auf zufällig ausgewählten Rasterpunkten der jeweils ersten beiden Messstellen durchgeführt wurden (Abb. 8.42). Für 1 kHz weisen weder die (zur Modulermittlung verwendeten) Entlastungskurven noch die zugehörigen Belastungskurven auf eine geringeren (Hochfrequenz-)*Modul* im feuchten Zustand hin (s. Gegenüberstellung

[322] Die Maximalkraft der Rampenversuche ist mit 180 nN ungewollt größer als die vorgegebene PeakForce von 110 nN. Dies geht auf die in Fußnote 304 diskutierte Problematik des Messprogramms zurück.

in Abb. 8.42 oben rechts), d. h. die oben vermutete Tendenz der Modulwerte wird nicht bestätigt. Die Kurven für 1 Hz (s. Gegenüberstellung in Abb. 8.42 oben links) belegen hingegen eine Abnahme der Steifigkeit infolge der Befeuchtung (Weichmachung), denn die Kurvensteigung (besonders bei Entlastung) ist im Fall des feuchten Zustands sichtbar kleiner als im Fall des trockenen Referenzzustands. Dieser Befund wird weiter unten mittels manueller DMT-Fits bestätigt.

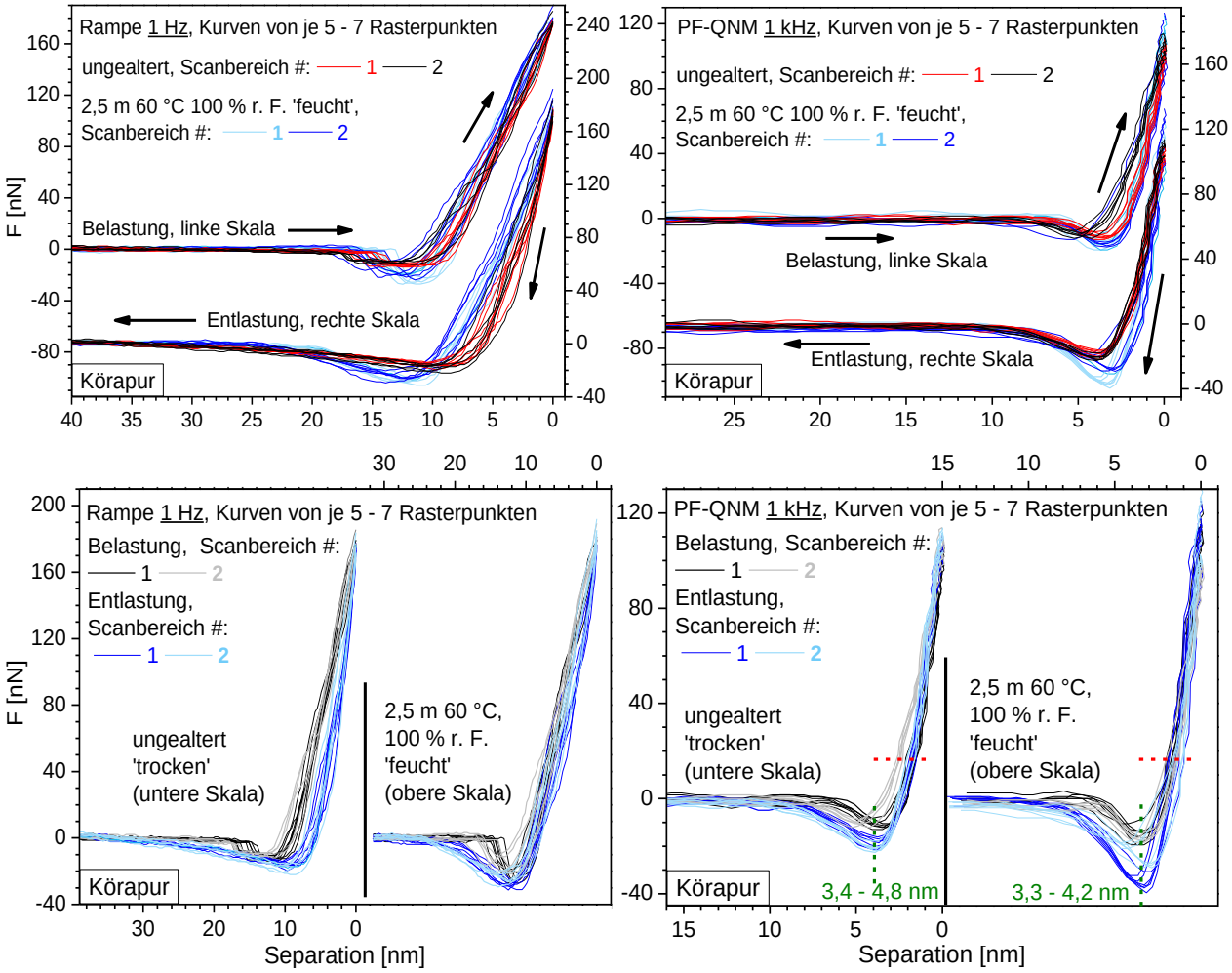


Abb. 8.42: Kraft-Separations-Kurven von Körapur im trockenen Referenzzustand und im feuchten Zustand (2,5 Monate hygrothermale Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.): Rampenversuche mit 1 Hz (links) sowie PF-QNM mit 1 kHz (rechts) für je 5 – 7 Rasterpunkten zweier Messstellen. Die roten Linien kennzeichnen die Kraftschwelle zur Ermittlung des Deformationssignals (15 % der PeakForce).

Die gemäß der Echtzeitanalyse tendenziell höhere *Abreißkraft* im feuchten Zustand ist in den Kurven klar erkennbar, und die daraus abgelesenen Werte (trocken: 17 – 21 nN, feucht: ~27 – 36 nN) stimmen gut mit jenen der Echtzeitanalyse überein (trocken: 17 – 20 nN, feucht: 17 – 37 nN, siehe je erste beide Messstellen in Abb. 8.41 rechts). Im Gegensatz zur Echtzeitanalyse ermöglichen die Kurven nicht nur die Beurteilung der Abreiß*kraft*, sondern auch des Abreiß*vorgangs* sowie des Kontaktierungsvorgangs. Gemäß der Kurvendarstellung in Abb. 8.42 unten rechts sind diesbezüglich außer beim *Betrag* der Abreißkraft keine Unterschiede zwischen den beiden Materialzuständen zu

verzeichnen. Konkret liegen die Kraftminima bei Be- und Entlastung beim gleichen Separationswert (s. auch grüne Linien in Abb. 8.42 unten rechts), und der attraktive Wechselwirkungsbereich bis zu diesem Punkt erstreckt sich über das gleiche Werteintervall (Separation von etwa 4 nm bis 11 nm). Für 1 Hz ist die Abreißkraft für den feuchten Zustand ebenfalls merklich höher als für die trockene Referenz (s. direkte Gegenüberstellung in Abb. 8.42 oben links); die Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen ist jedoch nicht gleich, sondern für den feuchten Zustand kleiner (Hysterese bis einer Separation von ca. 26 nm, vs. trockene Referenz: ~30 nm). Eine Deutung dieser Unterschiede für die beiden Materialzustände ist wegen der Vielzahl möglicher Einflussfaktoren nicht möglich. Bei der Erhöhung der Abreißkraft trägt womöglich das in der befeuchteten Probe vorhandene Wasser unmittelbar zu einer höheren Adhäsion zwischen Messspitze und Probe bei (analog zur Überlegung zur vierten Messstelle der ungealterten Probe, s. o.).

Angesichts der im feuchten Zustand erhöhten Abreißkraft erscheint die Gleichheit der Werte des *Dissipationssignals* (s. o.) zunächst nicht sinnvoll; es wäre eine erhöhte Energiedissipation zu erwarten. Zur korrekten Beurteilung sind die Kraft-Separations-Kurven dementsprechend unerlässlich. Ein Blick auf die Darstellung in Abb. 8.42 unten rechts ergibt, dass für beide Materialzustände primär beim Kontaktieren bzw. Abreißen der Spitze Energie dissipiert wird (Hysterese im repulsiven Bereich hingegen nicht auflösbar) und dass infolge der Befeuchtung nicht nur die Abreißkraft, sondern auch die *Minimalkraft beim Annähern der Messspitze* zunimmt (17 nN vs. 12 nN). Die durch den Be- und Entlastungspfad eingeschlossene Hysteresefläche ist für den feuchten Zustand deshalb zufällig ähnlich groß wie für die trockene Referenz[323].

Zum *Deformationssignal* sei noch angemerkt, dass die exportierten Kraft-Separations-Kurven seine Gleichheit für die beiden Materialzustände bestätigen. Die Kurven ergeben jedoch tendenziell kleinere Werte als jene der Echtzeitanalyse: Gemäß der Kurven beträgt die Deformation (Separation bei Kraftschwelle von 15 % der PeakForce, s. rote Linien in Abb. 8.42 unten rechts) 1,5 – 2,6 nm (trockene Referenz) bzw. 1,0 – 2,1 nm (feuchter Zustand nach 2,5 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F.); gemäß der Echtzeitanalyse liegen die Werte hingegen bei 2,3 – 3,1 nm bzw. 2,0 – 3,8 nm (s. durch Mittelwert und Standardabweichung gegebene Bereiche für die ersten beiden Messstellen, Abb. 8.41). Ob es sich dabei um eine systematische Abweichung handelt, ist wegen der geringen Anzahl der ausgewerteten Kurven nicht beurteilbar. Wie bereits im Kontext von PU9010 erwähnt (Kap. 8.1.4.2), wäre seitens Bruker ein Softwareangebot zur transparenten, automatisierten Analyse von Messkurven wünschenswert, um Daten effizient und sicher aufbereiten bzw. beurteilen zu können.

Zum Abschluss des Kapitels wird die bei den Rampen qualitativ konstatierte Weichmachung über manuelle Fits gemäß DMT-Modell (Gl. 5.66 und 5.67 b)) überprüft. Hierfür sind in Abb. 8.43 links

[323] Die exportierten Kurven ergeben die gleichen Werte wie jene aus der Echtzeitanalyse: Sie liegen bei 0,28 – 0,78 keV (trockener Referenzzustand) bzw. 0,36 – 0,71 keV (feuchter Zustand nach 2,5 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F.) und decken sich somit mit den jeweils durch Mittelwert und Standardabweichung aufgespannten Intervallen für die ersten beiden Messstellen (s. Abb. 8.41): 0,36 – 1,02 keV bzw. 0,2 – 0,88 keV.

die Entlastungskurven des trockenen und feuchten Zustands (PF-QNM mit 1 kHz und Rampen mit 1 Hz) samt Fitkurven dargestellt. Der Fitbereich wurde maximal gewählt, d. h. bis zum Punkt der maximalen Indentierungskraft bzw. kurz davor. Der Referenzpunkt wurde so festgelegt, dass sich eine optimale Übereinstimmung mit den Messdaten ergibt (nicht exakt beim Kraftminimum). Die Fitkurven stimmen gut mit den Messdaten überein[324]. Die resultierenden Werte des Hochfrequenzmoduls (Abb. 8.43 rechts) bestätigen den Befund auf Basis der Echtzeitanalyse, dass für 1 kHz keine Steifigkeitsunterschiede zwischen dem ungealterten und feuchten Zustand vorliegen. Für 1 Hz sind die Werte der feuchten Probe (0,64 ± 0,08 GPa) tendenziell kleiner als jene der ungealterten (0,90 ± 0,28 GPa)[325], d. h. der Eindruck anhand der Kurvensteigungen in Abb. 8.42 oben links wird bestätigt. Somit kann neben den Zugversuchen auch mit der Nanomechanik (trotz partieller Rücktrocknung des Messvolumens) eine Plastifizierung durch Wasser nachgewiesen werden.

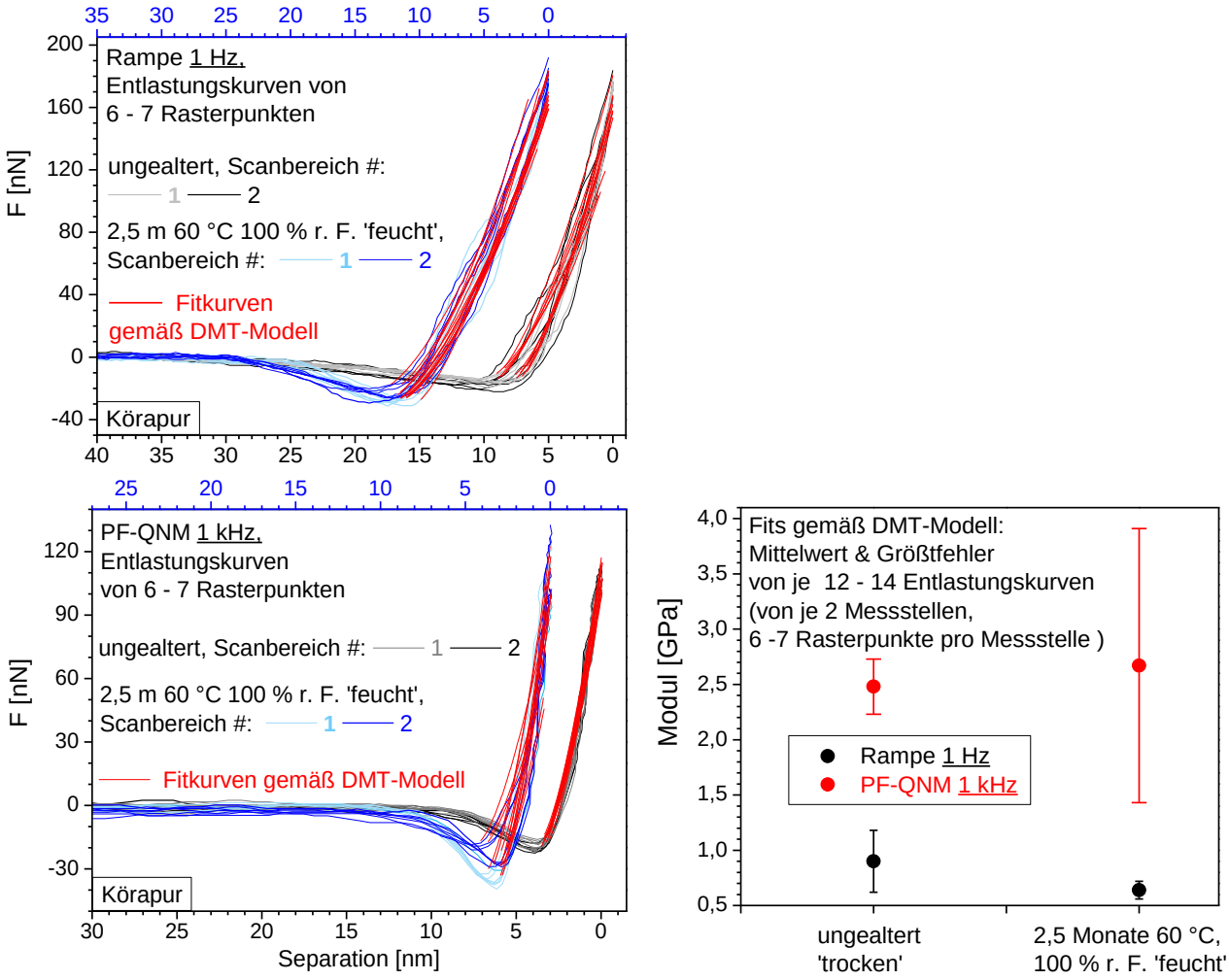


Abb. 8.43: Entlastungskurven (links) von Abb. 8.42 samt Fitkurven gemäß DMT-Modell (Details s. Text) und zugehörige Fitwerte des Moduls (rechts) für Körapur im trockenen bzw. feuchten Zustand

[324] Die Anwendbarkeit des DMT-Modells im gesamten Messbereich bestätigt die Sinnhaftigkeit der gewählten PeakForce bzw. des in Kap. 6.2.4.3 bestimmten Wertebereichs für das Deformationssignal.

[325] Die Werte für 1 kHz sind (analog zu den Daten aus Kap. 6.2.4.3) um einen Faktor 3 – 4 höher als jene für 1 Hz, was die viskoelastizitätsbedingte Ratenabhängigkeit von Körapur deutlich wiedergibt.

8.3 Kurzzeiteffekte der hygrothermalen Alterung (Bulk): Zusammenfassung und Fazit

Die Untersuchungen zur Kurzzeitalterung von Bulkproben betreffen Materialzustände bis bzw. kurz nach Erreichen der maximalen Wasserkonzentration der ersten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. (i. d. R. wenige Tage und maximal 2,5 Monate Alterung) und widmen sich primär dem physikalischen Einfluss von Wasser in PU in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

8.3.1 Basisklebstoff PU9010

Die Ergebnisse der **IR-Spektroskopie** zeigen, dass das Ausmaß chemischer Reaktionen in PU9010 während der Kurzzeitalterung marginal ist. Lediglich für 60 °C, 100 % r. F. ist mit der Konsumption von Uretdion ein chemischer Alterungsmechanismus zu verzeichnen; infolge der extrem kleinen Ausgangskonzentration von Uretdion sind die Reaktionsprodukte (grundsätzlich möglich: Carbodiimid, Harnstoff, primäre Amine) aber nicht nachweisbar. Bei geringeren Luftfeuchten (60 °C, 29/67 % r. F.) ist der Abbau von Uretdion überhaupt nicht zu sehen, d. h. er läuft bei kleineren Wasserkonzentrationen in PU9010 nicht oder wesentlich langsamer ab.

Wasser modifiziert – im Zuge der ersten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. bzw. für die damit verbundenen Wasserkonzentrationen – die interchenaren Wechselwirkungen im PU-Netzwerk, was im Fall der Carbonyl- und Alkoxyteile der Urethangruppe nachgewiesen werden kann. Bei den Carbonylen ist konkret feststellbar, dass der *Anteil der H-gebundenen Spezies* gegenüber den freien (nicht H-gebundenen) *zunimmt*. Die Betrachtung der Hydroxylstreckschwingungsbande von Wasser ergibt, dass die Modifikation der Wechselwirkungsverhältnisse durch die Bildung von *Wasserstoffbrücken (H-Brücken) zwischen Wasser und PU-Matrix* – nachweislich Carbonylgruppen, wahrscheinlich auch Alkoxy-, Amin- und Ethergruppen – geprägt ist. Diese H-Brücken sind die molekulare Ursache (oder zumindest eine der Ursachen) für die gravimetrisch (Kap. 7.1) nachgewiesene Affinität von PU9010 gegenüber Wasser. *Selbstassoziiertes* Wasser ist, im Kontrast zu an die Matrix gebundenem Wasser, erst nach Abschluss der ersten bzw. im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. nachweisbar, d. h. die erste Wasseraufnahmephase wird durch die Bindung von Wasser an die Matrix über H-Brücken bzw. die damit verbundene Solvatation der Netzwerkketten durch Wasser dominiert. Die Abhängigkeit dieses physikalischen Alterungsmechanismus von der Wasserkonzentration wurde über eine Anpassung der Carbonylstreckschwingungsbande (je 1 Gauß-Profil für freie und schwach bzw. stark H-gebundene Carbonylgruppen) für unterschiedliche Wasserkonzentrationen erforscht. Die Analyse ergibt, dass H-Brücken zwischen Carbonyl und Wasser ähnlich stark sind wie jene zwischen Carbonyl und Amin (‚Interurethan-Wasserstoffbrücken'); folglich sind die H-gebundenen Carbonyle nicht hinsichtlich ihres Bindungspartners diskriminierbar. Angesichts der starken Erhöhung der molekularen Beweglichkeit von PU9010 durch Wasser ist mit einem partiellen Austausch der Interurethan-Wasserstoffbrücken

durch die jene zwischen Carbonyl und Wasser (Konkurrenz von Amin und Wasser um Carbonyl als Bindungspartner) zu rechnen. Die Konzentration der *stark H-gebundenen* Carbonyle wird durch das Wasser nicht verändert (konstante Peakfläche), d. h. die mit den starken H-Brücken assoziierten Strukturen (Modellvorstellungen s. Kap. 3.4) werden nicht durch das Wasser gestört. Das finale Mengenverhältnis von *freien* und *schwach H-gebundenen* Carbonylen ist bereits ab ~30 % der maximalen Wasserkonzentration ($c_{H2O,max}$, bezogen auf Sättigungswert für 60 °C, 100 % r. F. der ersten Wasseraufnahmephase) erreicht, d. h. bis mindestens zu diesem Wassergehalt geht Wasser H-Brücken mit Carbonylgruppen ein. Mangels Diskriminierbarkeit der H-Brücken von Carbonyl mit Amin bzw. Wasser (s. o.) kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch für relative c_{H2O} > 30 % noch H-Brücken zwischen Wasser und Carbonyl – über das Ersetzen der Interurethan-Wasserstoffbrücken unter Konstanz der Anzahl H-gebundener Carbonyle – entstehen. Jedenfalls ist für relative c_{H2O} > 30 % (bzw. spätestens dann), im Einklang mit der Prognose auf Basis des Löseverhaltens von Wasser in PU9010 (s. Kap. 7.1.2: Clustertendenz von Wasser ab 14 % von $c_{H2O,max}$), mit einer Selbstassoziation von Wasser zu rechnen. Letztere bzw. die dadurch entstehenden Wassercluster machen sich, wie oben erwähnt, IR-spektroskopisch (sowie über eine Probentrübung, Kap. 7.1.3) erst während der *zweiten* Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. bemerkbar[326].

Die Wirkung von Wasser auf die Wasserstoffbrückenverhältnisse ist nicht permanent, sondern über eine Rücktrocknung umkehrbar. Die IR-Spektren rückgetrockneter Proben weisen lediglich zwei Bereiche mit gegenüber dem trockenen Referenzzustand leicht erhöhtem Absorptionsuntergrund auf. Vermutlich handelt es sich um delokalisierte, konformationssensible Schwingungen, welche auf eine veränderte Kettenpackung reagieren.

Die **Kalorimetrie (DSC)** zeigt, dass Wasser die kooperative Beweglichkeit von PU9010 – über Abschirmung bzw. Schwächung interchenarer Wechselwirkungen im Zuge der Solvatation (Anlagerung von Wasser an die Netzwerkketten) – deutlich erhöht, wobei der Effekt gemäß dem *kalorischen Glasübergang* über eine *in situ*-Rücktrocknung umkehrbar ist. Die beschleunigende Wirkung von Wasser auf die kooperative Dynamik ist aus kalorischer Sicht gleichmäßig (konstante Form des kalorischen Glasübergangs) und wird bereits vor Erreichen der maximalen Wasserkonzentration (Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F., erste Wasseraufnahmephase) maximal (Schieben des Glasübergangs um insg. -15 K). Der *Großteil* der Beweglichkeitserhöhung ist bereits bei einer relativen Konzentration von 50 % erreicht, d. h. die Solvatisierung der PU-Ketten durch Wasser bzw. der Abschirmung der interchenaren Wechselwirkungen ist dann größtenteils abgeschlossen. Gleiches gilt auch für die hygrothermale Alterung bei *Raumtemperatur*, wobei sich hier als praktisches Fazit ergibt, dass bereits bei Lagerung an recht kleiner Feuchte (z. B. Raumluft mit 35 % r. F.) deutliche wasserbedingte Eigenschaftsveränderungen auftreten können und dass eine Konditionierung in

[326] Wassercluster sowie Wasserdimere als Vorstufe sind IR-spektroskopisch während der *ersten* Wasseraufnahmephase hingegen nicht nachweisbar. Neben der allgemeinen Auflösungsgrenze ist dies, im Fall der Dimere, durch die Überlagerung ihrer Absorptionsbande mit jener der Aminstreckschwingungsbande bedingt.

wirklich trockenen Bedingungen folglich entscheidend ist zur Generierung des trockenen Referenzzustands. Die *maximale* Wirkung von Wasser auf den kalorischen Glasübergang ist bei ca. 90 % der maximalen Wasserkonzentration erreicht, d. h. deutlich später als beim Mengenverhältnis von freien und H-gebundenen Carbonylen. Dies spricht für oben erwähnte Möglichkeit, dass auch nach Erreichen des finalen Mengenverhältnisses noch H-Brücken zwischen Wasser und Carbonylen – auf Kosten der Interurethan-Wasserstoffbrücken und somit unter weiterer Schwächung interchenarer Wechselwirkungen – hinzukommen. Die Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit durch Wasser geht mit einer Erhöhung der Netzwerkentropie bzw. Erweiterung des Konformationsraums einher, wobei der maximale Effekt ebenfalls ab spätestens 90 % der maximalen Wasserkonzentration vorliegt. Im Fall der bei 60 °C, 95/100 % r. F. kurzzeitgealterten (feuchten) Proben ist nebem dem Glasübergang auch eine *Phasenumwandlung erster Ordnung* angedeutet, welche mit der Entstehung bzw. mit dem Wachstum von Wasserclustern assoziiert ist. Sie gewinnt erst während der zweiten Wasseraufnahmephase an Bedeutung und wird im Kapitel zur Langzeitalterung diskutiert.

Die **uniaxialen Zugversuche** im *Gleichgewicht* ergeben, dass der Gleichgewichtsmodul auch im feuchten Zustand (konkret: Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F.) entropisch dominiert und gegenüber dem trockenen Zustand leicht erhöht ist. Als Ursache für letzteres kann die Erhöhung der Konfigurationsentropie des Netzwerks durch Wasser identifiziert werden, wobei sich die (kalorisch detektierte) Erweiterung des Konformationsraums stärker auf den undeformierten als auf den deformierten Zustand auswirkt. Im Gegensatz zu wasserbedingter Quellung (dadurch Reduktion des entropieelastischen Moduls) wird eine wasserbedingte Erweiterung des Konformationsraums in der zu Entropieelastizität gefundenen Literatur nicht adressiert, d. h. hierzu sind weitere Arbeiten sinnvoll. Bei PU9010 ist eine quellungsbedingte Reduktion des Gleichgewichtsmoduls ebenfalls angedeutet, wobei dies max. ein untergeordneter Effekt ist (insg. Modul*erhöhung*). Für einen sicheren Nachweis von Quellung bzw. deren Wirkung auf den Gleichgewichtsmodul sind weitere Experimente nötig.

Bei Zug im *Nichtgleichgewicht* (insb. bei 26 °C) macht sich die wasserbedingte Beweglichkeitserhöhung deutlich in Form einer Reduktion der viskoelastischen Nichtgleichgewichtsspannungen bzw. einer Plastifizierung bemerkbar (z. B. Reduktion des effektiven Schermoduls bei 26 °C um -50 % bei Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. relativ zur trockenen Referenz). Die mithilfe der rheologischen Modellierung (Kurvenanpassung mit Wiechert-Modell im in Kap. 6.1.3.6 identifizierten Dehnungsbereich) erstellten Relaxationszeitspektren zeigen, dass die (Abschirm-)Weichmachung durch Wasser nicht nur auf einem Schnellerwerden der Relaxatoren, sondern auch auf deren Schwächerwerden bzw. der Reduktion der energieelastischen Verformungsbeiträge beruht. Dies spiegelt die Reduktion von Rotationsbarrieren wider, welche mit der wasserbedingten Schwächung interchenarer Wechselwirkungen (Anlagerung an die PU-Ketten und folglich Abschirmung interchenarer Wechselwirkungen) einhergeht. Wegen der bei kleinen Relaxationszeiten nur unvollständigen Erfassung der Spektren ist unklar, wann die maximale Wirkung von Wasser erreicht ist. Analog zum kalorischen Glasübergang kann aber konstatiert werden, dass die Abschirmweichmachung

zu einem *Großteil* bereits deutlich unterhalb der maximalen Wasserkonzentration (bis ca. 47 % von $c_{H2O,max}$) greift. Eventuelle permanente Effekte infolge der Wasseraufnahme auf die Viskoelastizität wurden mithilfe rückgetrockneter Proben bei 26 °C an untersucht. Demnach ist die wasserbedingte Erweichung fast vollständig umkehrbar; gegenüber der trockenen Referenz ist lediglich tendenziell bzw. nur knapp auflösbar eine geringere effektive Steifigkeit (im Mittel max. -10 %) zu verzeichnen. PU9010 liegt also, infolge der Kurzzeitalterung und/oder Rücktrocknung, in einem anderen Nichtgleichgewicht bei 26 °C vor, wobei hierfür keine plausiblen Ursachen gefunden werden konnten.

Das *Bruchverhalten* von PU9010 ist sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustand stark temperatur- und ratenabhängig. Konkret steigen Bruchdehnung und -spannung mit abnehmender Temperatur und zunehmender Dehnrate, wobei die maximale Änderung (trockener vs. bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigter Zustand) mit ca. 100 % (Temperaturreduktion von 60 °C auf 40 °C) bzw. 50 % (Dehnratenerhöhung 10^{-3} s^{-1} von auf 10^{-2} s^{-1} für Zug bei 40/60°C) erheblich ist. Die besagten Tendenzen sind, gemäß der Literatur, mit der Rolle viskoelastischer Hemmungen beim Bruch zu erklären, wobei letztere bei Temperaturerhöhung bzw. Dehnratenerniedrigung schwächer werden. Der Bruch ist also wesentlich durch die Polymerdynamik bestimmt. Diesbezüglich ist bemerkenswert, dass die *elastische* Verformung im schädigungsfreien Bereich bei 40/60 °C kaum bzw. nicht ratenabhängig ist, d. h. beim Bruch sind schnellere molekulare Bewegungen relevant als bei der Elastizität. Die Wirkung von Wasser schlägt sich ebenfalls stark in den Bruchparametern nieder (Reduktion von Bruchdehnung und -spannung bei 40/60 °C um ca. -50 % bei Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. ausgehend vom trockenen Referenzzustand), was angesichts der nachweislichen Beschleunigung der Polymerdynamik durch Wasser wahrscheinlich ebenfalls mit der Reduktion viskoelastischer Hemmungen korreliert ist. Das im Kontrast dazu nur schwache Ausmaß auf die *Elastizität* von PU9010 bei 40/60 °C verdeutlicht, dass die mechanische Wirkung von Wasser in ihrem Ausmaß je nach Deformationsmechanismus sehr unterschiedlich sein kann.

Die **PeakForce QNM** an einer befeuchteten Probe (2 Monate 60 °C, 100 % r. F.) im Vergleich zu einer ungealterten legt offen, dass die Oberfläche von PU9010 infolge der hygrothermalen Alterung leicht aufgeraut wird, wobei dies auch nach der Rücktrocknung der Fall und somit nicht unmittelbar durch eine Quellung bedingt ist. Wasserbedingte Veränderungen von Materialkontrasten sind nicht vorhanden. Da dies womöglich durch die partielle Rücktrocknung des Messvolumens bei Messung an Raumluft bedingt ist, sollten zukünftige Messungen am feuchten Materialzustand in Wasser durchgeführt werden. Die quantitative Analyse der Messsignale (Mittelwert und Standardabweichung der in sehr guter Näherung gaußschen Häufigkeitsdichten) ergibt, dass die Daten frei von Drift und auch sonst reproduzierbar sind, d. h. der verfolgte methodische Ansatz der Benutzung einer *frischen* Messspitze war erfolgreich. Bei Deformations- und Abreißkraftsignal ist eine wasserbedingte Abnahme angedeutet und beim Dissipationssignal eine Zunahme. Zur Überprüfung dieser Tendenzen wurden Kraft-Separations-Kurven sowohl für die PF-QNM mit 1 kHz als auch Rampenversuche mit 1 Hz analysiert. Die Abnahme beim Deformationssignal kann nicht bestätigt werden

und ist somit nicht belastbar. Die Abnahme der Abreißkraft und die Zunahme der Dissipation wird hingegen bestätigt, wobei die Inspektion der Messkurven Einblicke zur korrekten, bei alleiniger Betrachtung der Echtzeitsignale unmöglichen Interpretation der Tendenzen liefert: Die Dissipation im repulsiven Bereich im Fall von 1 kHz ist für beide Feuchtezustände nur marginal, und die wasserbedingte *Zunahme* der Dissipation im repulsiven Bereich bei gleichzeitiger *Abnahme* der Abreißkraft kann mit einem größeren attraktiven Wechselwirkungsbereich beim Wegziehen der Messspitze korreliert bzw. erklärt werden. Die für den feuchten Zustand größere Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen ist dabei ebenfalls bei 1 Hz zu sehen. Ansonsten, insb. im repulsiven Bereich bzw. hinsichtlich des Hochfrequenzmoduls, sind keine feuchtebedingten Effekte auflösbar. Wie oben erwähnt, sollten feuchte Materialzustände in zukünftigen Arbeiten in Wasser gemessen werden, um Rücktrocknung zu verhindern und die Auflösbarkeit wasserbedingter Effekte zu erhöhen. Von methodischer Seite ist zudem zu erwähnen, dass die manuell ermittelten Dissipationswerte jeweils am unteren Rand des durch Mittelwert und Standardabweichung aufgespannten Bereichs des Echtzeitsignals liegen. Wegen der nur geringen Anzahl der manuell analysierten Kurven ist nicht sicher, ob es sich um eine systematische Abweichung handelt; somit wird die Notwendigkeit einer effizienten Offline-Analyse (von zahlreichen gespeicherten Kurven) zur sicheren Beurteilungen kleiner quantitativer Effekte deutlich.

8.3.2 Industrieklebstoff Körapur

Die **IR-Spektroskopie** an feuchten, bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Körapur-Proben ergibt, dass das nach der Nachvernetzung nur noch sehr schwach konzentrierte Carbodiimid – infolge der Reaktion mit Wasser zu Harnstoff – konsumiert wird und spätestens nach 1 Monat nicht mehr nachweisbar ist. Auswirkungen dieser *chemischen Alterung* auf makroskopische Eigenschaften sind angesichts der sehr geringen Ausgangskonzentration von Carbodiimid (und der nicht nachweisbaren Zunahme an Harnstoff) nicht zu erwarten. Die einzige sonst erfassbare Veränderung infolge der Befeuchtung betrifft die Carbonylbande, deren niederfrequente Teil gegenüber dem hochfrequenten an Gewicht gewinnt. Wegen der zu großen chemischen Komplexität von Körapur bzw. der Überlagerung zu vieler Einzelbeiträge (Ester, Urethan und Harnstoff, frei und H-gebunden) ist keine genaue Interpretation möglich; in Analogie zum bei PU9010 erforschten Wechselwirkungsverhalten zwischen Wasser und Urethan kann aber zumindest im Fall der Urethan-Carbonyle von einer relativen Zunahme der H-gebundenen Spezies (infolge der Bildung von H-Brücken mit Wasser) ausgegangen werden. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit bzw. den Vorzug des Vorgehens, Alterung zunächst an einfachen PUs zu erforschen. Die wasserbedingte Modifikation der Carbonylbande von Körapur ist über eine Rücktrocknung (getrocknete Luft, Raumtemperatur) umkehrbar; d. h. die gesehenen physikalischen Veränderungen (Wasserstoffbrückenverhältnisse) sind nicht permanent.

Kalorimetrisch macht sich die Kurzzeitwirkung von Wasser als Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit bemerkbar, wobei analog zu PU9010 mit der Schwächung interchenarer Wechselwirkungen

infolge der Solvatisierung der PU-Ketten zu argumentieren ist (wahrscheinlich inkl. dem partiellen Austausch interchenarer H-Brücken durch H-Brücken zwischen der PU-Matrix und Wasser). Infolge der Befeuchtung diversifiziert sich die kooperative Beweglichkeit, wobei (möglicherweise wegen einer stärkeren Abschirmung interchenarer Wechselwirkungen im PU-Bulk im Vergleich zu den PU-Füllstoff-Interphasen) zwei kalorisch deutlich trennbare Beweglichkeitsklassen entstehen (zwei Glasübergänge für mittlere Wassergehalten bzw. Sättigung bei 29/67 % r. F., neue Hochtemperaturschulter für höhere Wassergehalte bzw. Alterung bei 100 % r. F.). Die Wirkung von Wasser auf die kooperative Beweglichkeit von Körapur ist also komplex und kann folglich nicht über das Schieben von Anfangs-, Glasübergangs- und Endtemperatur des ursprünglich monomodalen Glasübergangs in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration quantifiziert werden. Über die Analyse der bei 60 °C, 100 % r. F. befeuchteten Proben kann lediglich konstatiert werden, dass die maximale Wirkung von Wasser (Schieben des kalorischen Glasübergangs um etwa -10 K) bereits *vor* Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase vorliegt (ab ca. 63 % der finalen Wasserkonzentration). Diese Phänomenologie ist analog zu jener bei PU9010, d. h. auch bei Körapur ist davon auszugehen, dass der Großteil der Netzwerkketten bereits vor der Wassersättigung solvatisiert ist. Die ab dann erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Selbstassoziation von Wasser bzw. die Clusterbildung macht sich, wie bei PU9010, bereits bei *kurzzeit*gealterten Proben mit hohem Wassergehalt bemerkbar: Die DSC-Kurven für 60 °C, 100 % r. F. verfügen über Peaks einer Phasenumwandlung erster Ordnung, welche zu Wasserclustern gehört und im Kontext der Langzeitalterung diskutiert wird.

Die Ergebnisse der **uniaxialen Zugversuche** bei 60 °C an kurzzeitgealtertem Körapur spiegeln deutlich eine *Plastifizierung durch Wasser* wider, wobei der maximale Weichmachungseffekt *nicht* vor Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F. eingestellt ist. Die im Rahmen der Kurzzeitalterung beobachtete Abnahme der *effektiven Steifigkeit* ist mit mehr als -100 % erheblich. Mangels Durchführung von Spannungsrelaxationsversuchen kann bei der Wirkung von Wasser auf die Viskoelastizität nicht zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbeiträgen differenziert werden; in Analogie zu PU9010 und angesichts der deutlichen Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit ist lediglich davon auszugehen, dass hauptsächlich die Nichtgleichgewichtsbeiträge bzw. das Relaxationsverhalten betroffen sind. Das *Bruchverhalten* wird ebenfalls durch das Wasser modifiziert, und zwar in Form einer Abnahme der Bruchspannung für 60 °C bei konstanter Bruchdehnung. Gemäß der Dehnratenabhängigkeit der Bruchparameter (Zunahme bei Erhöhung der Dehnrate) spielt die Viskoelastizität/-plastizität eine merkliche Rolle beim Bruch; angesichts der Unabhängigkeit der Bruchdehnung vom Wassergehalt besteht die Wirkung von Wasser allerdings nicht primär in der Reduktion viskoelastischer Hemmungen. Ist der Bruch z. B. stets dehnungskontrolliert (z. B. über ein Versagen bzw. Kavitation in den PU-Füllstoff-Interphasen), wird die damit korrelierte maximale Kettenstreckung nicht durch das Wasser beeinflusst, und die Reduktion der Bruchspannung ist lediglich eine Folge der durch Wasser (im gesamten Deformationsbereich) reduzierten Nichtgleichgewichtsspannungen. Wie bei PU9010 sind für ein Verständnis der Bruchmechanismen weiterführende, bruchmechanische Versuche notwendig. Den vorliegenden

Ergebnissen kann ungeachtet der zugrunde liegenden Mechanismen ein wichtiges praktisches Fazit entnommen werden, nämlich dass die Wirkung von Wasser auf den Bruch (wie auch auf die effektive Steifigkeit) erheblich ist (Reduktion der Bruchspannung um etwa -100 %).

Die **PeakForce QNM** an einer ungealterten und einer befeuchteten (2,5 Monate 60 °C, 100 % r. F.) Probe zeigt, dass die hygrothermale Alterung (zumindest bei hohen Wasserkonzentrationen) mit einer starken *quellungsbedingten* Aufrauung der Oberfläche verbunden ist. Die dahinter liegende topologische Veränderung besteht in einem Verschwinden der ursprünglichen ‚Hügel-Streifen-Struktur' und dem verstärkten Auftreten von ‚Hügeln', welche im Vergleich zur ursprünglichen Struktur höher sind. Diese neue Topographie spricht deutlich in die anderen Messsignale über und verhindert so eine sichere Interpretation im Sinne von Materialkontrasten. Trotzdem sind auch Kontraste zu sehen, welche nicht mit der Topographie korrespondieren, nämlich Bereiche geringerer Steifigkeit mit einer Breite von ca. 100 nm. Diesbezüglich liegt der Verdacht auf die kalorisch nachweisbaren Wassercluster (s. Kap. 8.2.2 und 9.2.2) nahe, denn die dort eingelagerten Kettensegmente besitzen erwartungsgemäß eine lockerere Packung bzw. Konzentration und bedingen so eine geringere Grundelastizität (geringere Vernetzungsdichte) und kleinere Nichtgleichgewichtsspannungen (höhere molekulare Beweglichkeit). Die quantitative Analyse der Echtzeitsignale (über Mittelwert und Standardabweichung der in guter bis sehr guter Näherung gaußschen Häufigkeitsdichten) ergibt, dass die Daten bis auf eine Ausnahme sehr gut reproduzierbar (verschiedene Messstellen) und frei von Drift sind. Die Benutzung einer frischen Messspitze für die Messungen ist also auch im Fall von Körapur zielführend. Die Ausnahme besteht in der *nach Messung der feuchten Probe* erhöhten Abreißkraft auf der letzten Messstelle der ungealterten Probe, wahrscheinlich infolge einer erhöhten Konzentration an adsorbiertem Wasser an der Messspitze (nicht aber infolge einer ‚richtigen' Kontamination). Neben einer im feuchten Zustand erhöhten Wertestreuung (zumindest teilweise infolge der topographiebedingten Artefakte) sind als Tendenzen eine alterungsbedingte Abnahme des Hochfrequenzmoduls und eine Zunahme bei der Abreißkraft angedeutet. Die manuelle Analyse exportierter Kurven (PeakForce QNM mit 1 kHz und Rampen mit 1 Hz) bestätigt beide Tendenzen, wobei die Modulabnahme bzw. Plastifizierung durch Wasser bei den exportierten Kurven *nicht für 1 kHz* auflösbar ist, wohl aber für *1 Hz*. Ansonsten ergibt sich der bereits mehrfach konstatierte Sachverhalt, dass die Echtzeitsignale der PF-QNM nur sinnvoll unter Zuhilfenahme von Kraft-Separations-Kurven interpretierbar sind: Die scheinbare Diskrepanz zwischen der *Erhöhung* der Abreißkraft bei *konstanter* Dissipation kann dahingehend aufgelöst werden, dass sich auch die Minimalkraft bei *Belastung* erhöht und die eingeschlossene Hysteresefläche (bei jeweils nur marginaler Dissipation im repulsiven Bereich) zufällig gleich groß ist. Ferner ist beim Deformationssignal eine leichte Abweichung zwischen den manuell und den bei der Echtzeitanalyse ermittelten Werten angedeutet, welche wegen der geringen Anzahl exportierter Kurven nicht sicher beurteilbar ist. Diesbezüglich ergibt sich erneut der Vorschlag für die Entwicklung einer automatisierten Offline-Analyse.

9 Ergebnisse: Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung (Bulk)

Die Untersuchungen zur Langzeitalterung im Bulk umfassen einen Alterungszeitraum von bis zu 1 Jahr. Dabei sind eventuelle Veränderungen infolge einer *chemisch* bedingten Netzwerkdegradation von Interesse (für ‚kurze' Alterungszeiten bis max. 2,5 Monaten noch nicht relevant, siehe Kap. 8). Bei den IR-Messungen wird neben dem Hauptalterungsregime (60 °C, 100 % r. F.) auch das weniger feuchte Regime von 60 °C, 29 % r. F. miteinbezogen, um die Abhängigkeit der chemischen Alterung vom Wassergehalt einschätzen zu können. Hinsichtlich *physikalischer* Langzeiteffekte wird insb. die in Kap. 7 identifizierte *zweite* Wasseraufnahmephase näher beleuchtet.

9.1 Basisklebstoff PU9010

9.1.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (PU9010)

9.1.1.1 Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. bzw. 100 % r. F.: rückgetrocknete Proben

Die IR-spektroskopische Diskussion beginnt mit dem *rückgetrockneten* Zustand, da Hydroxylgruppen als eventuelles Reaktionsprodukt der chemischen Degradation (s. Kap. 3.3) im *wasserhaltigen* Zustand nicht sicher nachweisbar sind (Überlagerung der OH-Streckschwingungsbande mit jener von Wasser). Nachfolgende Abbildungen (Abb. 9.1 und Abb. 9.2) enthalten die IR-Spektren[327] von PU9010 nach unterschiedlich langer (bis zu 11 Monate[328]) Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. bzw. 29 % r. F. und anschließender Rücktrocknung (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, Taupunkt -56 °C).

Im Fall der *Alterung bei 60°C, 100 % r. F.* sind Unterschiede zwischen den ungealterten Proben einerseits und den gealterten, rückgetrockneten Proben andererseits zu sehen, nämlich ein nach der Alterung und Rücktrocknung jeweils erhöhter Absorptionsuntergrund bei 1430 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} (s. rote Kästen in Abb. 9.1 Mitte und unten). Exakt diese Unterschiede wurden bereits im

[327] Zwecks optischer Vergleichbarkeit sind die Spektren in Abb. 9.2 auf die Peakfläche des Umbrella-Modes der CH_3-Gruppe normiert (Referenzbande zum Ausgleich von Intensitätsschwankungen) und bei hohen Wellenzahlen geringfügig gegeneinander verschoben. Die in Abb. 9.1 gezeigten Spektren können, bis auf jene für 11 Monate Alterung, unmittelbar (selbe Skala, ohne Normierung) miteinander verglichen werden, da ihre Grundintensität und die Kippung der Basislinie quasi gleich sind. Die Spektren für 11 Monate sind insg. etwas intensiver und besitzen eine leicht abweichende Basislinienkippung, sodass zur optimalen vergleichenden Darstellung eine separate Skala angesetzt wurde. (Eine Darstellung mit normierten Spektren ist in diesem Fall – ähnlich wie bei den Spektren in Abb. 8.2, Kap. 8.1.1 – nicht zielführend.)

[328] Die IR-Proben wurden, analog zu den Proben für DSC, Zugversuche und PF-QNM, 12 Monate lang gealtert. Für die 12 Monate lang gealterten Proben konnten zum anvisierten Rücktrocknungszeitpunkt allerdings keine auswertbaren IR-Spektren aufgenommen werden, da das Vakuum des verwendeten IR-Detektors (MCT) unerwartet versagt hatte und sich folglich Absorptionsbanden von in den Detektor geratenem (gefrorenem) Wasser ausbildeten. Der Wegfall der Spektren für 12 Monate Alterung stellt, gemessen am noch erfassten Alterungszeitraum von 11 Monaten, allerdings keinen nennenswerten Informationsverlust dar.

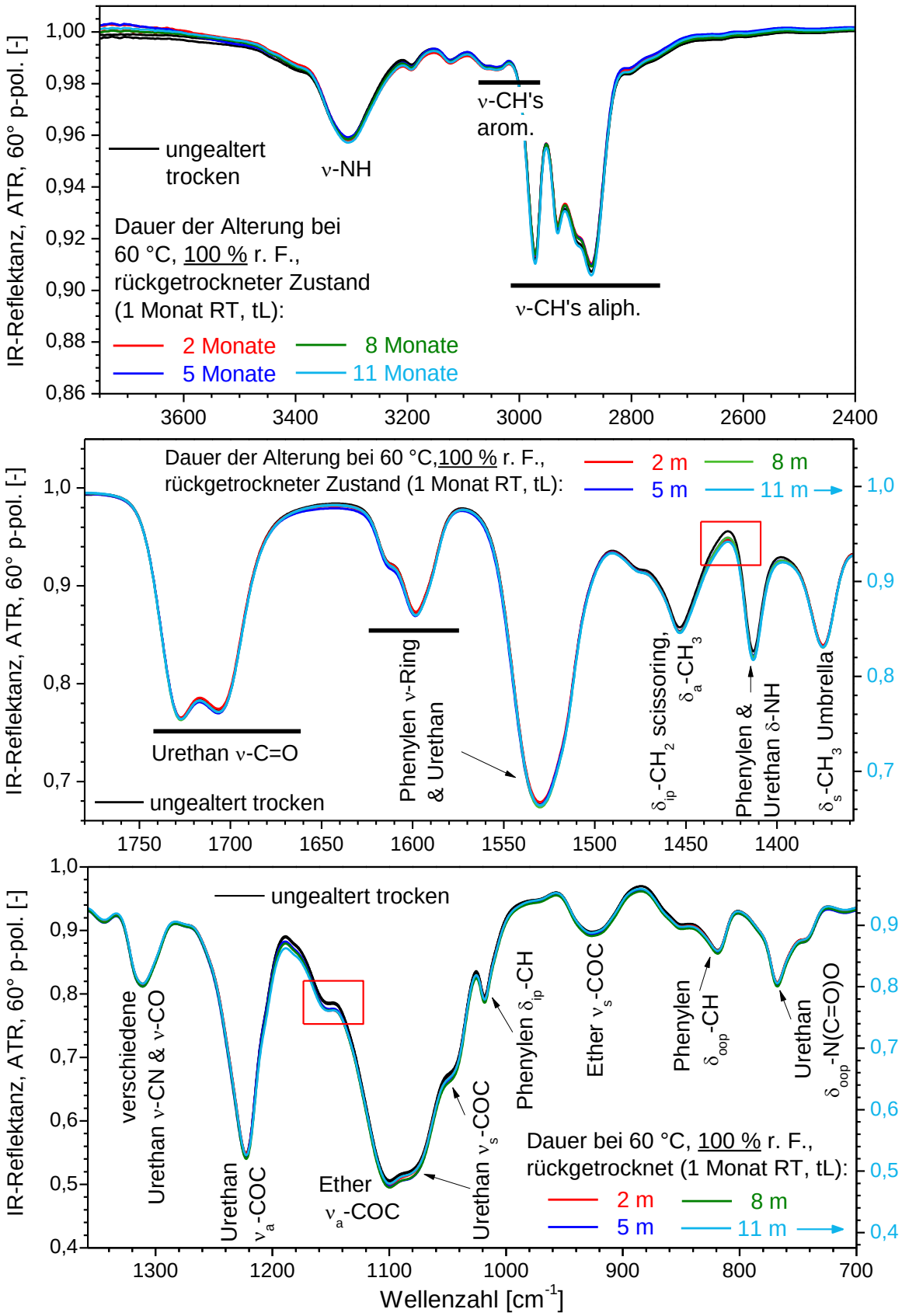


Abb. 9.1: ATR-Spektren von PU9010 nach bis zu 11 Monaten (‚m') Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und Rücktrocknung (1 Monat in getrockneter Luft, ‚tL', bei Raumtemperatur, ‚RT'). Der Wellenzahlbereich von 2400 cm^{-1} bis 1780 cm^{-1} ist mangels relevanter Banden ausgelassen.

Kontext der Kurzzeitalterung (Probe nach 1 Monat Alterung + Rücktrocknung, s. Kap. 8.1.1) bemerkt, und sie intensivieren sich *nicht* während der Langzeitalterung (Gleichheit der Spektren aller gealterten Proben). Eine chemische Degradation ist also als Ursache ausgeschlossen. Stattdessen kann es sich, wie in Kap. 8.1.1 erwähnt, um konformationssensible Banden handeln, die auf eine Veränderung der Kettenpackung infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung reagieren. Interessanterweise sind derartige spektrale Veränderungen nicht im Fall der Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. sichtbar (Abb. 9.2), d. h. bei Proben mit einem (vor der Rücktrocknung) deutlich geringen Wassergehalt (s. Kap. 7.1: ca. 0,38 m% vs. 2,63 – 2,67 m%). Dies stützt obige Hypothese zur Kettenpackung, denn bei kleinen Wasserkonzentrationen (Alterung bei 60 °C, 29 % r. F.) werden die Netzwerkketten der PU-Matrix weniger stark durch das Wasser ‚gestört' als bei großen Wasserkonzentrationen (Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.). Auch bei der *Alterung bei 60 °C, 29 % r. F.* sind keine Tendenzen in den Spektren zu verzeichnen (Abb. 9.2). Hinsichtlich der Banden*form* der Amin- und Carbonyl- und COC-Streckschwingungsbanden (freie und H-gebundene Spezies) bedeutet die Konstanz, dass keine nachweisbaren Umlagerungen während Langzeitalterung und anschließender Rücktrocknung stattfinden. Hinsichtlich der Banden*intensitäten* weist die Konstanz der Spektren darauf hin, dass die chemische Alterung bei 60 °C, 29/100 % r. F. jeweils nur schwach (unterhalb der Nachweisgrenze) ausgeprägt ist.

Um den Befund konstanter Bandenintensitäten zu untermauern, sind in Abb. 9.3 die Peakflächen ausgewählter Banden dargestellt (Ermittlung s. Kap. 5.4.5 und 13.2.2). Sowohl die Peakflächen der aliphatischen CH-Streckschwingungen und des Umbrella-Modes der CH_3-Gruppe (Referenzbanden, Abb. 9.3 links) als auch die damit normierten Peakflächen der Amin- (der Urethangruppe), Carbonyl- (der Urethangruppe) und COC- (Ethergruppen der Polyethersegmente, Alkoxygruppen der Urethangruppe) Streckschwingungen (Abb. 9.3 rechts) sind im Rahmen der Messstreuung jeweils konstant[329]. Es liegen also, in Übereinstimmung mit der optischen Einschätzung der Spektren, keine Hinweise auf eine chemische Degradation vor[330].

[329] Lediglich für die Carbonylbande der bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Proben (Abb. 9.3 rechts oben) ist eine schwache Peakflächenzunahme angedeutet, was grundsätzlich auf die Oxidation von Ether- und/oder MDI-Segmenten hinweist. Andere damit einhergehende Veränderungen treten allerdings *nicht* auf (s. Fußnote 330), weswegen die sich kaum von der Messstreuung abhebende Zunahme der Carbonylpeakfläche nicht belastbar ist. Zudem ist es nicht einzusehen, warum die genannten Oxidationsreaktionen nur bei der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. nachweislich ablaufen sollten und nicht auch bei 60 °C, 29 % r. F.

[330] Grundsätzlich kommen als Reaktionen bei PU9010 die Hydrolyse der Urethangruppe, die Oxidation der Ethersegmente und die Oxidation der MDI-Segmente infrage (Details s. Kap. 3.3). Im Fall einer virulenten Hydrolyse der Urethangruppe wäre eine Intensitätsabnahme der Carbonylbande und die Entstehung einer OH-Streckschwingungsbande zu erwarten gewesen, und bei einer signifikanten Oxidation der Ethersegmente hätten u. a. der hochfrequente Teil der Carbonylbande wachsen (Bildung von Carboxyl- und Estergruppen bzw. Formaten, Absorption insg. bei 1750 – 1700 cm^{-1} [136]) und sowohl die CH-Streckschwingungsbanden (Wasserstoffabspaltung bei den Methylengruppen und Weiterreaktion) als auch die Etherbande (Abbau der Ethergruppen, Carboxylgruppen als Endprodukt) abnehmen müssen. Bei einer ausgeprägten Oxidation der MDI-Segmente hätte die Intensität bei der Carbonylbande ebenfalls zunehmen und jene der CH-Streckschwingungsbande abnehmen müssen (Wasserstoffabspaltung an den Methylengruppen, Bildung eines Benzophenons oder Quinoids, Absorption bei 1690 cm^{-1} [108] bzw. 1650 cm^{-1} [109]).

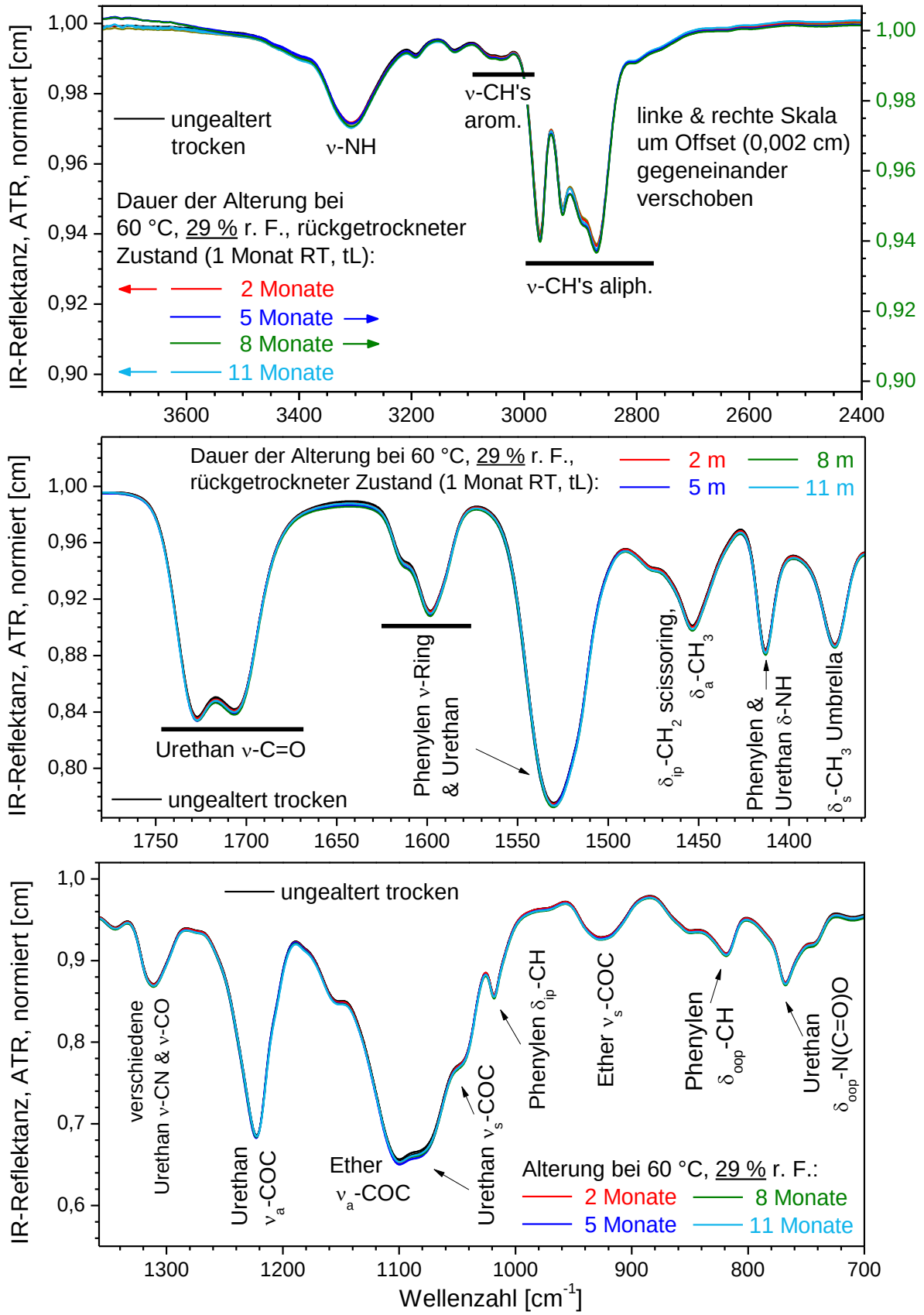


Abb. 9.2: ATR-Spektren von PU9010 nach bis zu 11 Monaten Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. und Rücktrocknung (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur). Die Spektren (2400 – 1780 cm^{-1} mangels relevanter Banden ausgelassen) sind auf die Peakfläche des Umbrella Modes von CH_3 normiert.

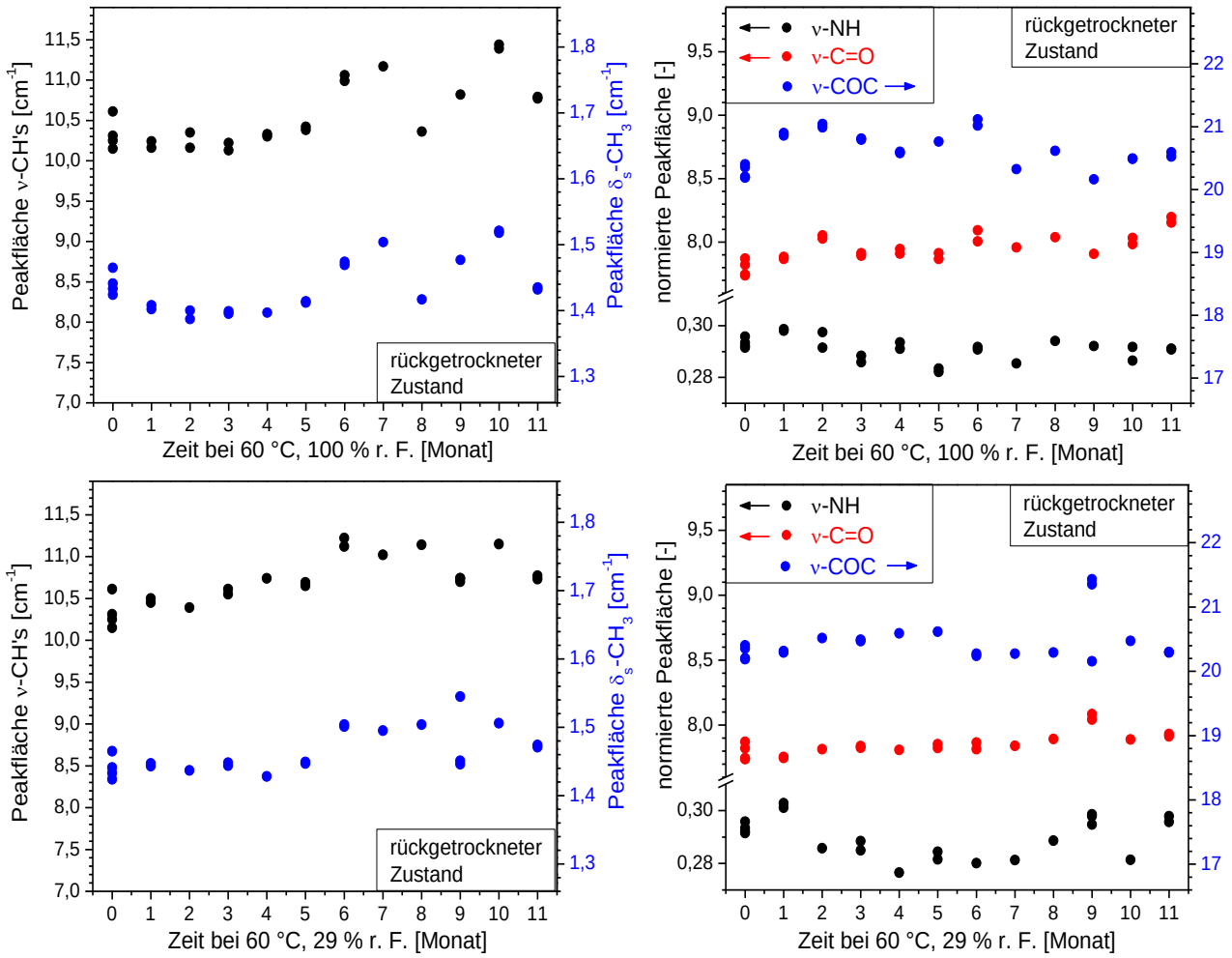


Abb. 9.3: Peakflächen der aliphatischen CH-Streckschwingungen und des Umbrella-Modes der CH_3-Gruppe (links) und damit normierte Peakflächen (rechts) der Amin- (‚NH'), Carbonyl (‚C=O')- und COC-Streckschwingungsbanden von gealtertem, rückgetrockneten (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, Taupunkt -56 °C) PU9010 als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F. (oben) bzw. 29 % r. F. (unten). Für die jeweiligen Integrationsgrenzen siehe Kap. 13.2.2.

Die fehlende IR-spektroskopische Nachweisbarkeit von chemischer Degradation während der einjährigen hygrothermalen Alterung bei 60 °C weist darauf hin, dass PU9010 eine gute chemische (Langzeit)-Beständigkeit gegenüber hygrothermaler Belastung besitzt. An dieser Stelle ist zu betonen, dass die vorgestellten IR-Messungen die chemische Degradation nicht ausschließen, sondern lediglich deren Ausmaß als gering einstufen. Tatsächlich ist die Hydrolyse von Urethangruppen in PU9010 bereits nach 2 – 3 Monaten Wasserimmersion bei 60 °C (äquivalent zur Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., s. Fußnote 245) mit anderen Messmethoden (Gaschromatographie, Massen- und Kernspinresonanzspektroskopie) nachweisbar (s. [29] und Kap. 3.1.1). Wie in Kap. 7.1.3 bereits diskutiert, entstehen dabei niedermolekulare Fragmente auf Basis von MDI sowie von Wiederholeinheiten der Oligo- bzw. Polyetheralkohole. Deren Desorption (und ggf. die Desorption anderer Abbauprodukte aus der nicht detektierbaren Oxidation von MDI- und/oder Ethersegmente) führt ab 10 Monaten zu einem gravimetrisch erfassbaren Masseverlust.

Zum Abschluss der chemischen Betrachtung zur Langzeitalterung wird das visuelle Erscheinungsbild der IR-Proben diskutiert. Wie durch Abb. 9.4 gezeigt, kommt es für beide Alterungsregimes (60 °C, 29/100 % r. F.) mit zunehmender Alterungszeit zu einer Intensivierung der gelb-orangenen Farbe von PU9010, d. h. zu einer Vergilbung[331]. Letztere wird bei MDI-basierten PUs in der Literatur auf die chemische Reaktion der MDI-Segmente zurückgeführt, und zwar auf die Oxidation der Methylengruppe zwischen den Phenylengruppen (s. Kap. 3.3.1) und/oder eine Photo-Fries-Umlagerung am Phenylenring (unter Bildung von Carbonyl) [42, 106, 110, 294]. Die Photo-Fries-Reaktion ist in dieser Arbeit ausgeschlossen, da die dafür benötigte Lichteinwirkung hier nicht gegeben ist. Neben der somit verbleibenden Oxidation der Methylengruppe kann auch jene der Ethersegmente eine Vergilbung verursachen [103]. Die beobachtete Farbänderung weist somit auf die oxidative Degradation von MDI- und/oder Ethersegmenten hin; mangels explizitem Nachweis handelt sich aber lediglich um eine durch Literaturergebnisse gestützte Hypothese[332].

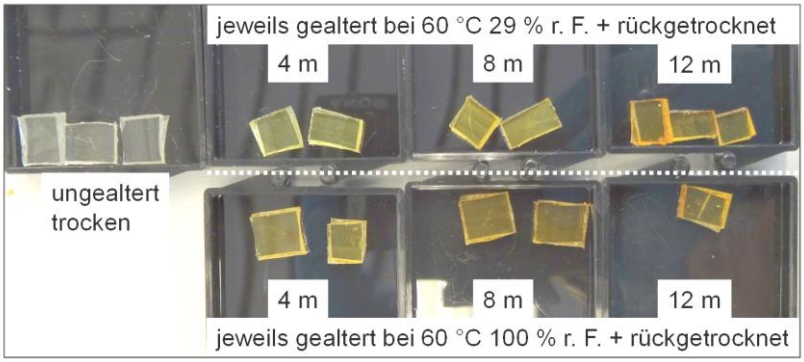


Abb. 9.4: IR-Proben von PU9010 für verschiedene Alterungszustände (‚m' = Monat, ‚rückgetrocknet' = mind. 2 Monate Lagerung bei Raumtemperatur in getrockneter Luft, Taupunkt ca. -56 °C)

9.1.1.2 Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.: feuchte (nicht rückgetrocknete) Proben

Neben dem gealterten, *rückgetrockneten* Zustand wurde auch der *feuchte* Zustand während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. IR-spektroskopisch analysiert. So können eventuelle Veränderungen der Bindungsverhältnisse von Wasser in PU9010 und von PU9010 selbst beurteilt werden. Hierfür dienen die in Abb. 9.5 gezeigten Spektren, bei denen der Wassergehalt ideal (weder Rücktrocknung noch Bildung eines Wasserfilms zwischen Probe und ATR-Kristall) ist.

[331] Die ungealterten Proben haben bereits einen Gelb- bis Orange-Stich, der für die vorliegende Dicke von ca. 2 mm allerdings kaum zu sehen ist (deutlicher bei dickeren Proben). Die Farbe von PU9010 im Ausgangszustand stammt von der orangenen Isocyanatkomponente (MDI-Isomerenmischung, s. Kap. 4.1.1.2); die Alkoholkomponente ist hingegen farblos (Oligoether-Triol und Polyether-Diol, s. Kap. 4.1.1.1).

[332] Eine fehlende IR-spektroskopische Nachweisbarkeit der besagten Oxidationsreaktionen wäre nicht verwunderlich, denn allgemein reichen bereits Spuren von Chromophoren (= farbverursachende Spezies) aus, um eine Vergilbung hervorzurufen (siehe z. B. [110] im Fall der Oxidation der MDI-Segmente). Die Annahme der Oxidation der MDI- und/oder Ethersegmente als Grund für die hier vorliegende Vergilbung ist also gerechtfertigt (und naheliegend). Es sei jedoch erwähnt, dass Vergilbung allgemein nicht nur durch (Alterungs-) Reaktionen, sondern auch die *Verschiebung von Isomerengleichgewichten* verursacht werden kann [295].

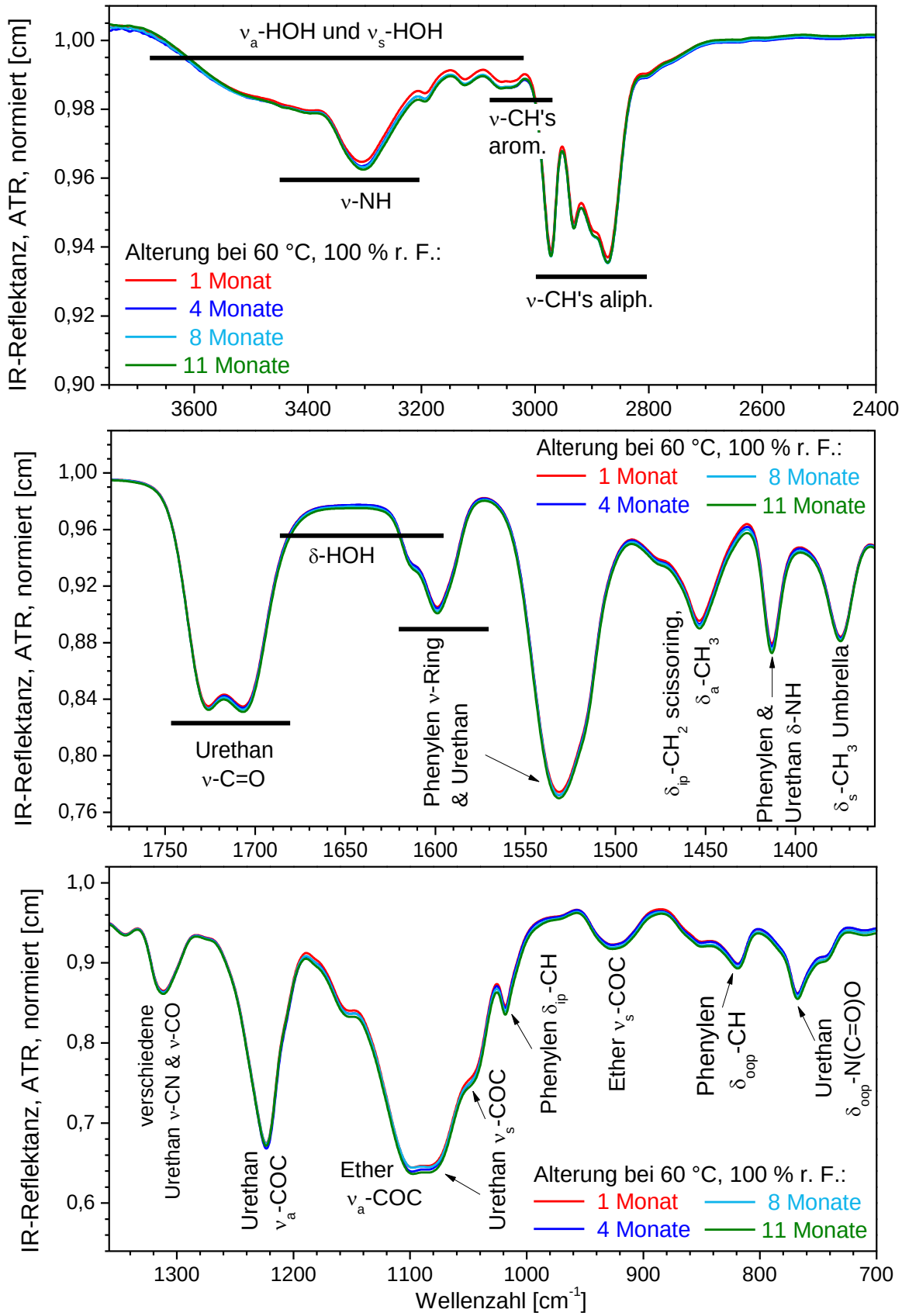


Abb. 9.5: ATR-Spektren (normiert auf Peakfläche von CH_3 Umbrella) von PU9010 nach bis zu 11 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (ohne Rücktrocknung). Der Bereich 2400 – 1780 cm^{-1} ist mangels relevanter Banden ausgelassen.

Die graphische Darstellung beginnt mit dem Spektrum für 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., welches den Probenzustand während der zweiten Wasseraufnahme kurz vor deren Abschluss (s. Kap. 7.1.3) repräsentiert. Den Spektren sind optisch keinerlei Veränderungen infolge der Langzeitalterung zu entnehmen, wobei die Konstanz der Spektren auch quantitativ anhand der Peakflächenverläufe in Abb. 9.6 belegt wird (Auswahl der analysierten Banden analog zu Abschnitt 9.1.1.1, Aminstreckschwingungsbande im feuchten Zustand überlagert mit Wasserstreckschwingungsbande). Der im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase erreichte Materialzustand ist also gemäß der IR-Spektroskopie bis mind. 11 Monate Alterung strukturell stabil, sowohl in Bezug auf Konzentration[333] und den Bindungszustand von Wasser als auch auf die Bindungsverhältnisse der PU-Matrix. Angesichts dieses Befundes sind, analog zur guten chemischen Stabilität (Abschnitt 9.1.1.1), keine ausgeprägten Änderungen der makroskopischen Eigenschaften während der Langzeitalterung zu erwarten. Dies wird in den nachfolgenden Kapiteln (9.1.2 bis 9.1.4) im Fall der kalorischen und mechanischen Eigenschaften überprüft.

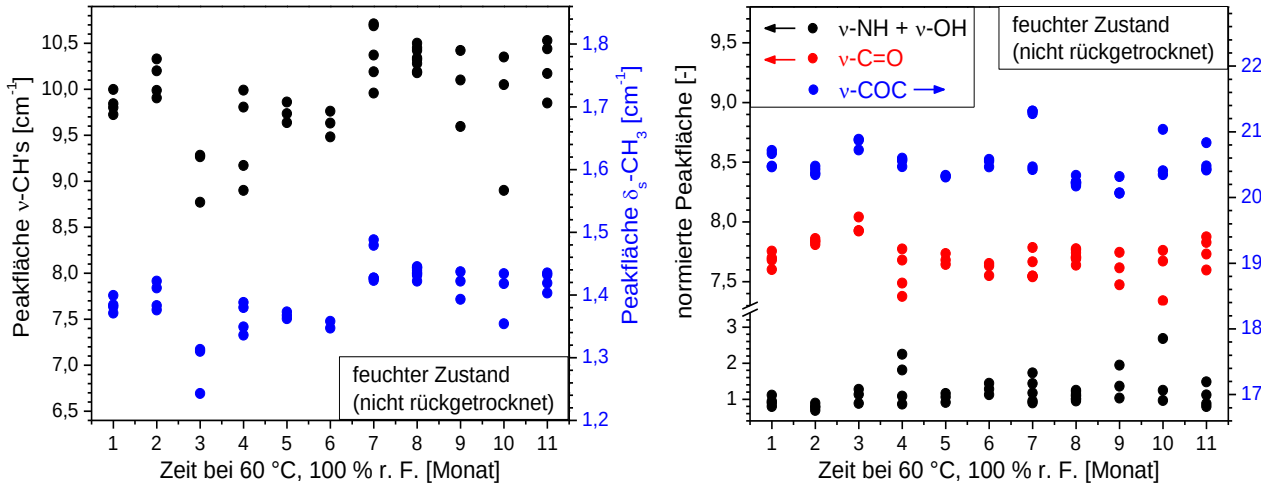


Abb. 9.6: Peakfläche der Referenzbanden (CH-Streckschwingungen und Umbrella- Mode der CH_3-Gruppe, links) und damit normierte Flächen (rechts) der Banden der Amin- (NH, überlagert mit Hydroxylstreckschwingung von Wasser), Carbonyl- (C=O) und COC-Streckschwingungen von hygrothermal gealtertem PU9010 (ohne Rücktrocknung) als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F.

[333] Gemäß der Gravimetrie (Kap. 7.1.3) kommt es ab 1 Monat bis zum Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase noch zu einer geringfügigen Zunahme der Wasserkonzentration von ~2,65 m% auf 2,67 m%.

9.1.2 Kalorische Eigenschaften (PU9010)

9.1.2.1 Kalorischer Glasübergang

Ein Überblick zu den kalorischen Eigenschaften von PU9010 im *feuchten* Zustand während der Langzeitalterung (60 °C, 100 % r. F.) ist durch die in Abb. 9.7 links visualisierten ersten Heizläufe gegeben. Sie weisen alle dieselben thermischen Ereignisse auf, nämlich den kalorischen Glasübergang, den Desorptionspeak von Wasser (ab ~30 °C, nicht in allen Kurven zu sehen[334]), und den bereits im Zuge der Kurzzeitalterung (Kap. 8.1.2) konstatierten endothermen Peak bei -2 °C. Hinter letzterem verbirgt sich eine Phasenumwandlung erster Ordnung, die mit der in Kap. 8.1 nachgewiesenen Bildung der Wassercluster verknüpft ist und in Abschnitt 9.1.2.2 betrachtet wird.

Zuerst soll der kalorische Glasübergang der gealterten, *feuchten* Proben analysiert werden (erster Heizlauf). Dessen Niedrigtemperaturflanke ist wegen des überlagernden endothermen Peaks korrumpiert, insb. ab ca. 1 Monat Alterung (d. h. ab Beginn zweiten Wasseraufnahmephase). Die nicht korrumpierten Bereiche des kalorischen Glasübergangs zeigen keine Veränderungen infolge der Langzeitalterung. Zur Bestätigung dieses Eindrucks sind in Abb. 9.7 die charakteristischen Temperaturen des kalorischen Glasübergangs (Anfangstemperatur $T_{GÜ,A}$, Glasübergangstemperatur T_g, Endtemperatur $T_{GÜ,E}$) als Funktion der Alterungszeit aufgetragen[335]. Auch hier sind keine alterungsbedingten Tendenzen zu verzeichnen. Die kooperative Beweglichkeit im feuchten Zustand wird

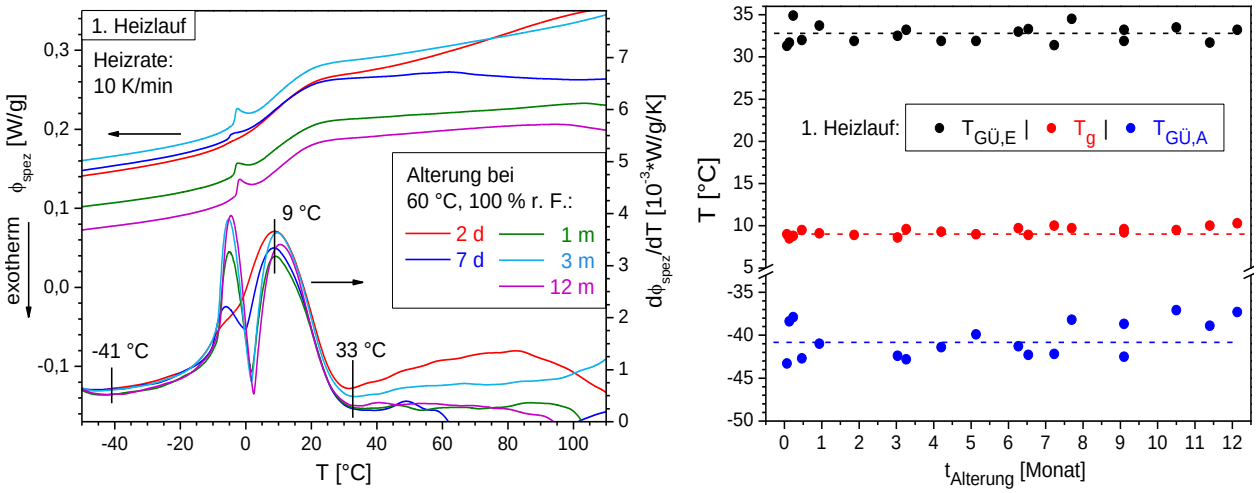


Abb. 9.7: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen 1. Ableitung nach der Temperatur) des ersten Heizlaufs (links, ausgewählte Alterungszeitpunkte, ‚m' = Monat) und zugehörige charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs (Anfangs-, Glasübergangs-, Endtemperatur, rechts) für PU9010 nach bis zu 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. Die gestrichelten Horizontalen deuten das Ausgangsniveau (Werte für trockenen Referenzzustand) an.

[334] Die fluktuierende Ausprägung des Desorptionspeaks ist mit der Variation von Geometrie und Position der DSC-Proben im Tiegel zu erklären, welche ein mehr oder weniger effizientes Entweichen von Wasser aus dem Tiegel ermöglicht.

[335] Die charakteristischen Temperaturen können trotz Korrumpierung der Niedrigtemperaturflanke verlässlich abgelesen werden. Auch die geringfügige Überlagerung der Hochtemperaturflanke mit dem Wasserdesorptionspeak hat keine merklichen Auswirkungen (auf die abgelesene Endtemperatur des Glasübergangs).

also weder im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase (ca. 0,75 – 3 Monate, s. Kap. 7.1.3) noch infolge der Netzwerkdegradation (Hydrolyse von Urethangruppen ab spätestens 2 – 3 Monaten, Degradation allgemein gravimetrisch nachweisbar ab 10 Monaten, s. Kap. 9.1.1) messbar beeinflusst. Hinsichtlich der zweiten Wasseraufnahmephase weist dies darauf hin, dass die sich dann ausbildenden Wassercluster nicht zur (den kalorischen Glasübergang bedingenden) PU-Matrix gehören, sondern eine eigene, separate Phase darstellen. Dieser Sachverhalt wird unmittelbar durch die kalorisch detektierbare Phasenumwandlung belegt (s. Abschnitt 9.1.2.2).Ergänzend zum feuchten Zustand kann der *rückgetrocknete* Zustand zurate gezogen werden, um einen möglichen Einfluss der chemischen Degradation zu detektieren. Die dritten Heizläufe der vor Messbeginn noch feuchten Proben sind hierfür allerdings nicht geeignet, was anhand entsprechender DSC-Kurven und den zugehörigen charakteristischen Temperaturen des kalorischen Glasübergangs deutlich wird (Abb. 9.8): Ab Alterungszeiten von 7 d hebt sich die Lage des kalorischen Glasübergangs teils sehr stark und insg. unsystematisch von jenem des trockenen Referenzzustands ab. (Für < 7 d wurden hingegen noch keine messbaren Unterschiede zum trockenen Referenzzustand bemerkt, s. Kap. 8.1.2). Dies deutet darauf hin, dass die ersten beiden Heiz-Kühl-Zyklen für länger bei 60 °C, 100 % r. F. gealterte Proben nicht ausreichen, um einen reproduzierbaren Materialzustand einzustellen. Hierzu ist anzumerken, dass der kalorischen Glasübergang im zweiten Heizlauf (nicht gezeigt) i. d. R. deutlich unterhalb jenem des dritten Heizlaufs liegt. Somit kommt als Grund für die starke Fluktuation der dritten Heizläufe eine (bis mind. Anfang des dritten Heizlaufs) unvollständige Rücktrocknung der Proben infrage. Eine andere mögliche Ursache besteht darin, dass die Proben zu Beginn der dritten Heizlaufs zwar rückgetrocknet sind, sich aber noch nicht entsprechend dem Gleichgewicht für den trockenen Zustand ‚rückstrukturieren' konnten.

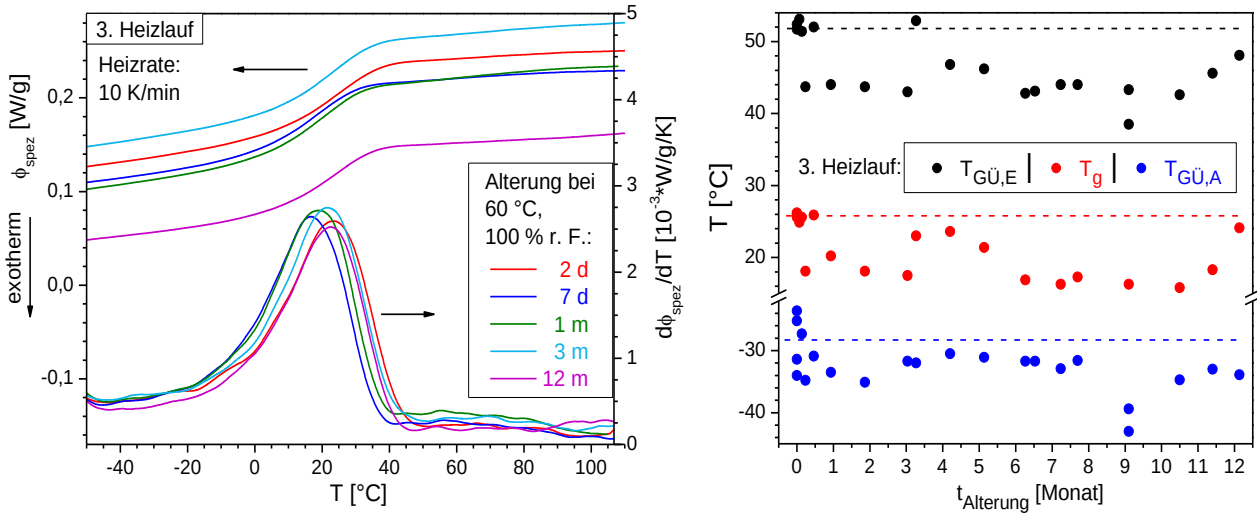


Abb. 9.8: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur) von Heizlauf 3 (links, ausgewählte Alterungszeitpunkte, ‚m' = Monat) und zugehörige charakteristische Temperaturen des Glasübergangs (Anfangs-, Glasübergangs-, Endtemperatur, rechts, gestrichelte Linien ≙ Ausgangsniveau) für PU9010 nach bis zu 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.

Angesichts dieses Einflusses der Temperatur-Zeit-Historie wurden gealterte Proben charakterisiert, welche vor der Messung *ex situ* bei Raumtemperatur rückgetrocknet wurden (bis zu 10 d in getrockneter Luft mit Taupunkt ca. -56 °C bzw. in zwei Fällen an Raumluft). Zusammen mit den weniger als 7 d lang gealterten Proben ergeben sich damit die in Abb. 9.9 dargestellten Daten für den dritten Heizlauf. Gegenüber den dritten Heizläufen der nur *in situ* rückgetrockneten Proben ist die Streuung (DSC-Kurven und daraus abgelesene charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs) deutlich geringer. Die Rücktrocknungs- bzw. Rückstrukturierungsproblematik wird also als Ursache von Messstreuung bestätigt und durch die zusätzliche *ex situ*-Rücktrocknung umgangen[336]. Die in Abb. 9.9 visualisierten Daten sind somit verlässlich im Sinne alterungsbedingter Einflüsse auf den kalorischen Glasübergang im rückgetrockneten Zustand interpretierbar.

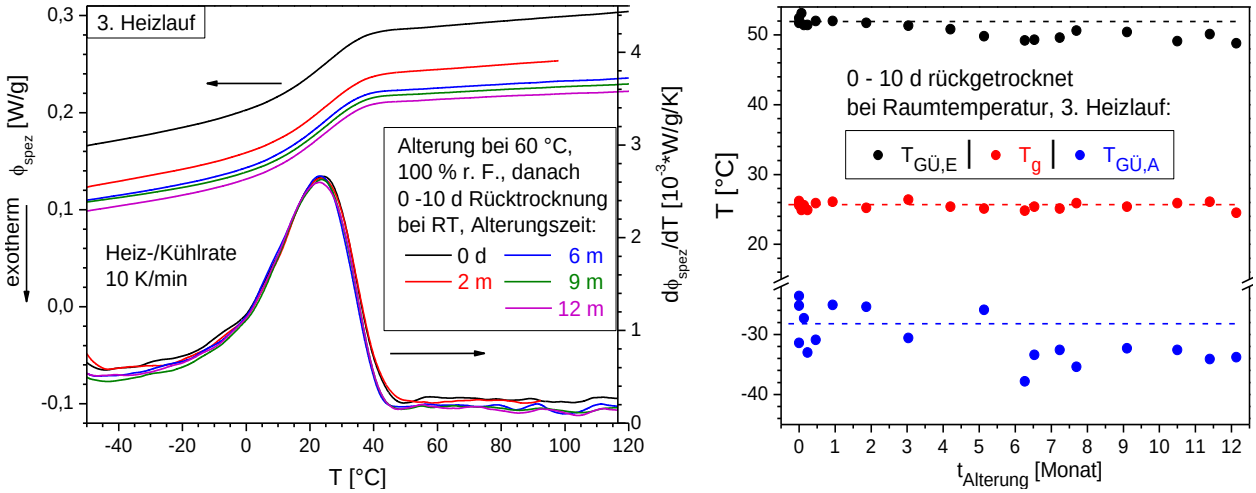


Abb. 9.9: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur) von Heizlauf 3 (links, ‚m' = Monat) und zugehörige Glasübergangstemperaturen (rechts, gestrichelte Linien ≙ Ausgangsniveau) für PU9010 nach bis zu 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und bis zu 10 d Rücktrocknung (Raumtemperatur, getrocknete Luft bzw. vereinzelt in Raumluft).

Wie Abb. 9.9 rechts zu entnehmen ist, nehmen die Anfangs- bzw. die Endtemperatur des Glasübergangs im rückgetrockneten Zustand ab ca. 6 bzw. 4 Monaten Alterung ab, wohingegen T_g konstant ist. $T_{GÜ,A}$ sinkt um ~6 K; bei $T_{GÜ,E}$ beläuft sich die Abnahme auf ~2 K. Da sich diese Effekte nur knapp von der Streuung abheben, sind noch die zugehörigen Ableitungskurven zu inspizieren (Abb. 9.9 links). Ab spätestens 6 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F. läuft die Niedrigtemperaturflanke etwas flacher und zu niedrigeren Temperaturen aus, und bei der Hochtemperaturflanke ist ein Abflachen zu erkennen. Die Abnahme von $T_{GÜ,A}$ und jene von $T_{GÜ,E}$ werden dadurch als reale Effekte bestätigt[337]. Hinsichtlich der kooperativen Beweglichkeit bedeuten die Veränderungen der Flanken (bei Konstanz des Bereichs um T_g), dass die langsamen Bewegungsprozesse an Intensität verlieren

[336] Die vorangegangene Diskussion zeigt beispielhaft, dass die kooperative Beweglichkeit von Polymeren stark von der Temperatur-Zeit-Vorgeschichte abhängt und folglich nicht klar ist, ob das Polymer im thermodynamischen Gleichgewicht oder aber in einem metastabilen Nichtgleichgewicht vorliegt.

[337] Gemäß obigen Angaben nimmt $T_{GÜ,A}$ stärker ab als $T_{GÜ,E}$ (-6 K vs. -2 K), d. h. der kalorische Glasübergang wird breiter. Die kooperative Beweglichkeit im Netzwerk diversifiziert sich also.

(Hochtemperaturflanke) und die schnelleren Bewegungen (Niedrigtemperaturflanke) stärker gewichtet werden. Dies ist ein Hinweis auf die mit der Zeit an Bedeutung gewinnende chemische Degradation, da die damit verbundenen Kettenbrüche bzw. die Reduktion der Vernetzungsdichte zu einer erhöhten kooperativen Beweglichkeit führen[338]. Als konkrete Ursache ist die Hydrolyse von Urethangruppen anzunehmen, welche ab 2 – 3 Monaten nachgewiesen wird; des Weiteren ist auch die (nicht nachgewiesene) Oxidation der Ethersegmente denkbar (Kap. 9.1.1)[339].

Abschließend zur Diskussion des kalorischen Glasübergangs ist anzumerken, dass die Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung auf die kooperative Beweglichkeit nicht nachweisbar (feuchter Zustand) bzw. nur sehr schwach (rückgetrockneter Zustand) sind. Die Langzeitbeständigkeit von PU9010 gegenüber hygrothermalem Angriff bei 60 °C ist, diesbezüglich sowie analog zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (Kap. 9.1.1), also als gut einzustufen.

9.1.2.2 Phasenumwandlungen

Der in den ersten Heizläufen der feuchten Proben auftauchende endotherme Peak bei ca. -2 °C ist in der Nahansicht in Abb. 9.10 oben links erneut visualisiert. Typisch für eine Phasenumwandlung erster Ordnung weisen die zugehörigen ersten *Kühlläufe* einen *exo*thermen Peak (bei ca. -45 °C) auf. Die zugehörigen Umwandlungsenthalpien (normiert auf die Probenmasse vor Versuchsstart, Beispiel zur Bestimmung in Abb. 9.11 links) sind, wie für Phasenumwandlungen erster Ordnung zu erwarten, für Kühl- und Heizlauf etwa gleich[340]. Sie steigen bis etwa 3 Monaten Alterung nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase[341] (Abb. 9.10 unten links), d. h. der Mengenanteil der betroffenen Phase nimmt in diesem Zeitraum zu. Angesichts der fehlenden Auswirkung auf den kalorischen Glasübergang (lediglich Überlagerung der jeweils mit der Umgebung ausgetauschten Wärmen bei den Heizläufen) ist sicher, dass die Phasenumwandlungen nicht zur PU-Matrix, sondern zu einer zweiten thermodynamischen Phase gehört. Die Wärmestromkurven in Abb. 9.10 oben rechts und Mitte links zeigen, dass diese Phase weder im rückgetrockneten Zustand (*ex situ*, 1 Woche in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, s. auch Abb. 9.9 für *in situ*-Rücktrocknung) noch bei moderaten Wassergehalten (1 Monat Alterung bei 29/67 % r. F.) vorhanden ist (Fehlen von

[338] Möglicherweise spielt auch eine Plastifizierung durch oligomere Abbauprodukte eine Rolle. Es ist allerdings unklar, wie schnell und in welchem Grad diese aus den Proben desorbieren (Desorption ab ca. 10 Monaten gravimetrisch nachweisbar, s. Kap. 7.1.3 und 7.1.4).

[339] Die Oxidation der MDI-Segmente ist als Ursache hingegen unwahrscheinlich, da sie nicht mit Kettenbrüchen einhergeht (s. Kap. 3.3.1).

[340] Die nur näherungsweise Gleichheit der Umwandlungsenthalpien beim Kühlen und Heizen, $\Delta H_{U,KL}$ und $\Delta H_{U,HL}$, hat einen methodischen und einen physikalischen Grund: Zum einen ist der Peak im Heizlauf infolge der Überlagerung mit dem kalorischen Glasübergang einem gewissen systematischen Fehler unterworfen, zum anderen liegen temperaturbedingte Unterschiede infolge der starken Unterkühlung vor (Diskussion s. u.), da die Enthalpie (und somit auch ΔH_U) temperaturabhängig ist, d. h. $\Delta H_{U,Kühlen}$ bei $T_{Kühlen} \neq \Delta H_{U,HL}$ bei T_{Heizen}. Zudem sei angemerkt, dass die für die Phase *spezifischen* Umwandlungsenthalpien nicht bestimmt werden können, da ihr Phasenanteil in PU9010 nicht bekannt ist (stattdessen nur Normierung auf Probenmasse).

[341] Bei den DSC-Proben (Dicke 1 mm) ist das erste Sättigungsplateau spätestens nach 1 d erreicht (s. auch Kap. 7.1.2), d. h. der Zeitbedarf zum Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase ist hier vernachlässigbar.

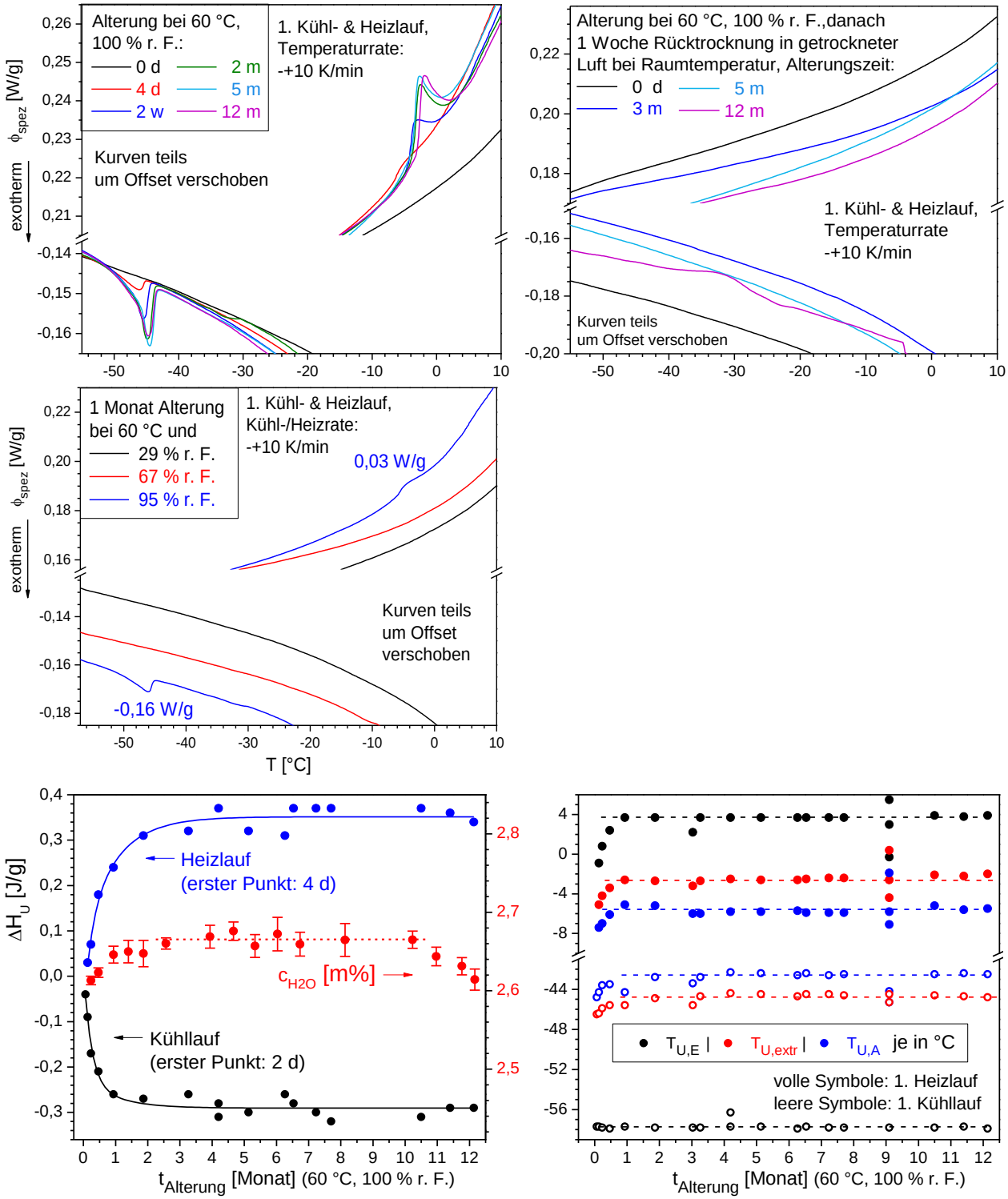


Abb. 9.10: DSC-Messungen für PU9010 in verschiedenen Alterungszuständen (‚w' = Woche, ‚m' = Monat)
Oben: Wärmestromkurven im Bereich der im ersten Kühl-Heiz-Zyklus beobachteten Phasenumwandlungen für PU9010 während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F., ohne (links) bzw. mit (rechts) Rücktrocknung vor der Messung (1 Woche getrocknete Luft bei Raumtemperatur)
Mitte: Wärmestromkurven des ersten Kühl-Heiz-Zyklus im Bereich der Phasenumwandlung, nach 1 Monat Alterung bei 60 °C, 29/67/95 % r. F.
Unten: Umwandlungsenthalpien (normiert auf die Probenmasse vor Start der DSC-Messung) der Peaks im ersten Kühl- bzw. Heizlauf und Wasserkonzentration während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (links) sowie Anfangs-, Extremums- und Endtemperaturen der Peaks (rechts)

Umwandlungspeaks)[342]. Offenbar entsteht die zweite Phase nur ab einer gewissen Wasserkonzentration. Da die Peaks für die Alterung bei 60 °C, 95 % r. F. nachweisbar sind (Abb. 9.10 Mitte links), liegt der Mindestwassergehalt für die Existenz der Phase zwischen den Sättigungskonzentrationen für 60 °C, 67 % r. F. bzw. 95 % r. F. Der dadurch aufgespannte Konzentrationsbereich (1,23 m% bis 2,39 m%, s. Kap. 7.1.2) entspricht 47 – 91 % der maximalen Wasserkonzentration (2,63 m%, relativ zum ersten Masseplateau bei 60 °C, 100 % r. F., s. Kap. 7.1.3). Dieses Intervall ist kompatibel mit der auf Basis des Löseverhaltens (Kap. 7.1.2) und der Carbonylbande (Kap. 8.1.1) getroffenen Prognose, dass ab ca. 30 % eine Clustertendenz gegeben ist, denn die Bildung einer separaten Wassercluster-Phase setzt sehr wahrscheinlich eine gewisse Mindestgröße der Cluster und somit eine vorangegangene Selbstassoziation von noch in der PU-Matrix gelöstem Wasser (Dimerisierung, Trimerisierung etc.) voraus. Eine weitere Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Kap. 8.1.1 betrifft den oben angesprochenen Zeitraum des Peakwachstums bzw. der Zunahme des Anteils der zugehörigen Phase: Wie in Abb. 9.10 unten links verdeutlicht, verläuft das Peakwachstum synchron mit der zweiten Wasseraufnahmephase, während der die Wassercluster wachsen.

Vor dem Hintergrund obiger Betrachtungen liegt es nahe, dass sich hinter der zweiten Phase die bei hohen Wassergehalten entstehenden Wassercluster verbergen, und dass es sich bei den Phasenumwandlungen um ihr Erstarren und Flüssigwerden handelt. Tatsächlich werden analoge DSC-Peaks auch für andere Polymere mit ausreichend hoher Wasserkonzentration gesehen (nahe 0 °C beim Heizen bzw. bei mind. -45 °C und max. -10 °C beim Kühlen), nämlich für Hydrogele ([296-299], keine PUs) sowie ein in Wasser bei 80 °C gealtertes segmentiertes Polyester-TPU [21] (s. auch Kap. 3.4). Die DSC-Peaks in [296, 298, 299] können mittels Kernspinresonanzspektroskopie bestimmten wasserreichen Phasen zugeordnet werden, welche ‚schmelzbar'[343] (engl. ‚freezable') sind. Diese stehen im Kontrast zu ‚nicht schmelzbarem' (engl. ‚non-freezable') Wasser, welches primär mit der Polymermatrix wechselwirkt (keine oder nur geringfügige Selbstassoziation). Je nach Wassergehalt und Polymer variieren Lage, Form und Anzahl der Peaks, wobei der Grad der Unterkühlung mit zunehmender Wasserkonzentration im Polymer abnimmt (Verschiebung des ‚Gefrierpeaks' zu höheren Temperaturen, Lage des ‚Schmelzpeaks' etwa konstant) [296-299]. Der ‚Gefrierpeak' weicht in seiner Form i. d. R. deutlich vom Kristallisationspeak von Bulkwasser ab, kann sich letzterem mit zunehmendem Wassergehalt aber annähern [298]. Allgemeiner Grund für eine von der Reinphase abweichende Lage und Form des ‚Gefrierpeaks' ist, dass Wasser im Polymer thermodynamisch bedingt nur als Mischphase vorliegen kann, d. h. mehr oder weniger in seiner

[342] Gemäß dem oben konstatierten Peakwachstum über ca. 2 Monate braucht die Ausbildung der zweiten Phase eine recht lange Zeit. Die Proben müssen also ausreichend lang gealtert werden, um die maximale Ausprägung des Umwandlungspeaks zu erzielen. Die hier gewählte Alterungszeit von 1 Monat entspricht dem nahezu maximalen Effekt (s. Diskussion der latenten Wärmen weiter unten) und reicht somit aus, um das Auftreten bzw. Nichtauftreten des Peaks bei den verschiedenen Alterungsfeuchten untersuchen.

[343] Der Begriff ‚Schmelzen' erinnert im Fall von Wasser an dessen *Kristallisation*. Wasser kann in PU9010 (wie allg. bei mehrkomponentigen Systemen) jedoch nur *Mischphasen* bilden, welche im Gegensatz zur *Reinphase* nicht unbedingt kristallisierfähig sind. Zur Sensibilisierung demgegenüber sind die nachfolgend verwendeten Begriffe ‚schmelzbar', ‚nicht schmelzbar', ‚Gefrieren' etc. mit Anführungszeichen versehen.

Struktur durch die Polymerketten gestört ist. Ein weiterer Grund ist die mitunter geringe Dimension der Wassercluster und die damit verbundene Rolle von Grenzflächeneffekten [296, 298]. Die aufgeführten Zusammenhänge sollen nun konkret für PU9010 beleuchtet werden. In Abb. 9.11 ist die deutliche Abweichung des ‚Gefrierpeaks' der Cluster vom Kristallisationspeak von Wasser veranschaulicht: Neben einer um ~25 K größeren Unterkühlung (-45 °C vs. -20 °C)[344] ist der ‚Gefrierpeak' von feuchtem, phasenseparierten PU9010 wesentlich breiter. Wie oben erwähnt, spiegeln diese Abweichungen die sich vom Bulk unterscheidende Struktur von Wasser in den Clustern wider, sowohl infolge der darin gelösten PU-Kettensegmente[345] als auch infolge von Grenzflächeneffekten (Phasengrenze zwischen Wasserclusterphase und der PU-Matrix). Die Relevanz letzterer wird durch die bisher noch nicht diskutierte zeitliche Entwicklung der charakteristischen Peaktemperaturen deutlich (Anfangs- & Endtemperatur, Peakextremumstemperatur, Abb. 9.10 unten rechts): Die Peaktemperaturen steigen bis ca. 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. um ~3 K und sind erst danach konstant. Gerade in diesem Zeitraum erfolgt die Zunahme der Umwandlungsenthalpie (Abb. 9.10 unten links), d. h. die Zunahme des Phasenanteils der Wasserclusterphase ist primär durch das *Wachstum* bereits existenter Wassercluster (vs. Entstehung neuer Cluster) bedingt (Abnahme des Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnisses).

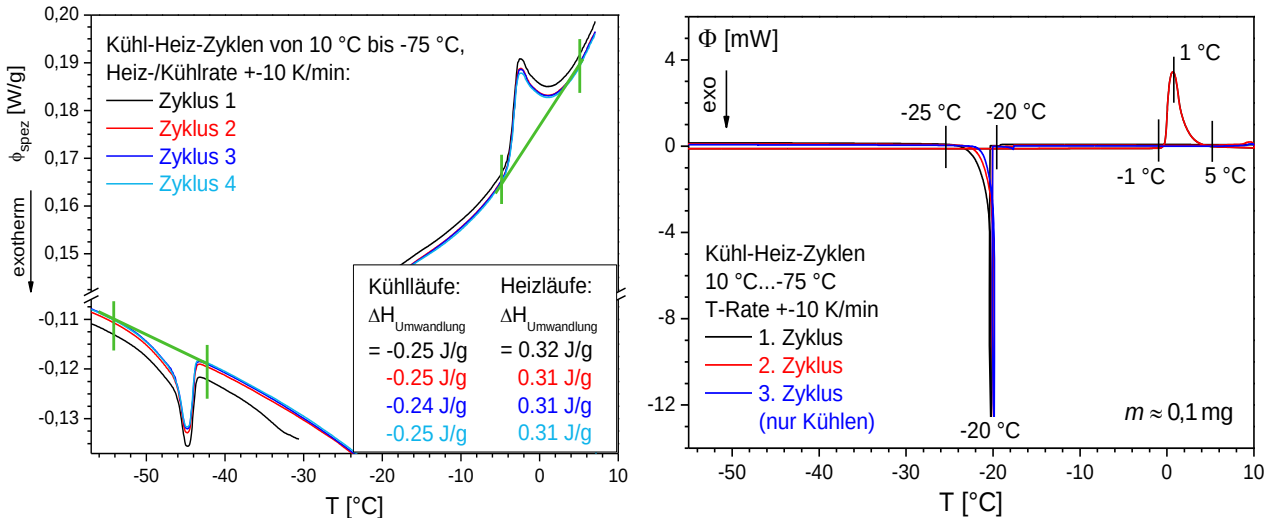


Abb. 9.11: Umwandlungspeaks von langzeitgealtertem PU9010 (1 Monat 60 °C, 100 % r. F. + 3 d Wasserimmersion bei 60 °C, links, Heizen nur bis 10 °C zur Minimierung von Wasserdesorption, grüne Linien = Grenzen und Basislinie der Peakintegration zur Ermittlung der Umwandlungsenthalpie) sowie Kristallisations- und Schmelzpeak von destilliertem Wasser (rechts).

Die bislang gewonnenen Erkenntnisse (Kap. 7.1.3, 8.1.1, 9.1.1 und 9.1.2) zu Wasserclusterbildung und -wachstum als physikalischer Alterungsmechanismus sollen nun gebündelt werden. Bei kleinen

[344] Die für destilliertes Wasser gemessene Unterkühlung (Kristallisation bei -20 °C, identisch mit DSC-Messung in [300]) ist mit der oben erwähnten Rolle von Grenzflächeneffekten (hier: weniger Freiheitsgrade und weniger Kristallisationskeime) zu erklären, da die gemessene Wassermenge sehr klein ist (~0,1 mg).
[345] Neben den Ketten des eigentlichen PU-Netzwerks kommen hierbei auch nicht ans Netzwerk angebundene Oligomere infrage, welche nachweislich im maximal vernetzten Zustand vorhanden sind [29].

bis mittleren Wassergehalten (~30 % der maximalen Wassermenge) ist Wasser in PU9010 nicht oder kaum selbstassoziiert, sondern wechselwirkt ausschließlich/primär mit den Kettensegmenten der PU-Matrix. Bei höheren Wassergehalten gewinnt die Selbstassoziation von Wasser an Bedeutung, wobei die dadurch entstehenden Cluster ab 47 – 91 % der maximalen Wasserkonzentration eine *separate Phase* bilden. Die zugehörigen Umwandlungspeaks der DSC-Kurven zeigen, dass es sich bei den Clustern um eine wasserreiche Mischphase mit einem gewissen Gehalt an Kettensegmenten handelt. Letzterer ist gemäß der Konstanz des kalorischen Glasübergangs während Clusterbildung und -wachstum als gering einzustufen, denn bei signifikanter Einbindung der PU-Matrix hätte der Anteil der Matrixphase sinken müssen. Vielmehr sammelt sich das Wasser für Clusterbildung und -wachstum in freien Volumina an, sodass die PU-Matrix weitgehend ‚ungestört' bleibt. Letzteres wird auch durch die dann gemäß den zugehörigen IR-Spektren konstanten Wechselwirkungsverhältnisse gezeigt (Kap. 8.1.1 und 9.1.1). Bei der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. erstreckt sich das Clusterwachstum über einen recht langen Zeitraum von ca. 3 Monaten nach Erreichen des ersten Sättigungsplateaus und bewirkt eine leichte weitere Wasseraufnahme (zweite Wasseraufnahmephase). Die nach der Clusterbildung bzw. deren ‚Ausscheidung' aus der PU-Matrix vorliegende Zweiphasigkeit von PU9010 macht sich optisch durch eine Opazität (Mie-Streuung) bemerkbar, wobei letztere erst 3 Wochen nach Erreichen des ersten Sättigungsplateaus, d. h. ab einer gewissen Clustergröße einsetzt. Gemäß dem Größenkriterium der Mie-Streuung besitzen die Cluster finale Abmaße von 10^1 – 10^2 nm.

Im Vergleich zum dominanten Alterungsmechanismus während der ersten Wasseraufnahmephase, also der Solvatation der PU-Matrix durch Wasser, ist das Clusterwachstum (zweite Wasseraufnahmephase) deutlich langsamer (Solvatation: quasi-instantan bei Befeuchtung, vs. Clusterwachstum und zugehörige zusätzliche Wasseraufnahme: während ca. 3 Monaten nach Erreichen des ersten Sättigungsplateaus). Dies zeigt beispielhaft, dass nicht nur die molekulare Beweglichkeit (in beiden Fällen gleich hoch) die Kinetik eines Prozesses bestimmt, sondern auch die thermodynamische Triebkraft (d. h. die thermodynamischen Potentiale der PU-Matrix und des darin enthaltenen Wassers). Letztere ist bei der Clusterbildung offenbar deutlich geringer als bei der Solvatation.

Abschließend sei auf die Konstanz der Umwandlungspeaks nach Abschluss des Clusterwachstums (ab 3 Monaten, bis mind. 12 Monate, s. Abb. 9.10) hingewiesen. Die dann eingestellte Morphologie ist also ‚langzeitstabil' (s. auch Konstanz des kalorischen Glasübergangs, Abschnitt 9.1.2.1), wobei auch die chemische Degradation (schwach ausgeprägt, ab 2 – 3 Monaten nachweisbar, Kap. 9.1.1) keinen messbaren Einfluss hat. Dies belegt, zusätzlich zu den Ergebnissen aus Kap. 9.1.1 und 9.1.2.1, die gute Stabilität[346] von PU9010 gegenüber hygrothermalem Angriff bei 60 °C, 100 % r. F.

[346] Aussagen zur Stabilität gegenüber hygrothermalem Angriff beziehen sich in dieser Arbeit stets auf permanente Veränderungen und nicht auf Effekte, die durch eine Rücktrocknung umkehrbar sind.

9.1.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (PU9010)

9.1.3.1 Übersicht: Spannungs-Dehnungs-Kurven des langzeitgealterten, feuchten Zustands

Mit den Spannungs-Dehnungs-Kurven der drei Messtemperaturen (26/40/60 °C) in Abb. 9.12 ist eine Übersicht über das Deformationsverhalten von PU9010 während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (feuchter Zustand, ohne Rücktrocknung) gegeben. Startpunkt ist, analog zu den DSC-Messungen, der Zustand nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase und vor Beginn der zweiten Wasseraufnahmephase (1 Woche Alterung), wobei die zugehörigen Messkurven bereits im Kontext der Kurzzeitalterung betrachtet wurden (Kap. 8.1.3). Den Kurven sind für den gesamten Alterungszeitraum von 1 Jahr keine offensichtlichen Unterschiede bzw. alterungsbedingten Tendenzen zu entnehmen. Zwecks genauerer Beurteilung widmen sich die folgenden Abschnitte der quantitativen Auswertung des schädigungsfreien Bereichs (Schermodul, Abschnitt 9.1.3.2) und des Bruchs (Bruchspannung und -dehnung, Abschnitt 9.1.3.3). Des Weiteren wird neben dem feuchten Zustand auch der rückgetrocknete Zustand bei 26 °C betrachtet (Abschnitt 9.1.3.4).

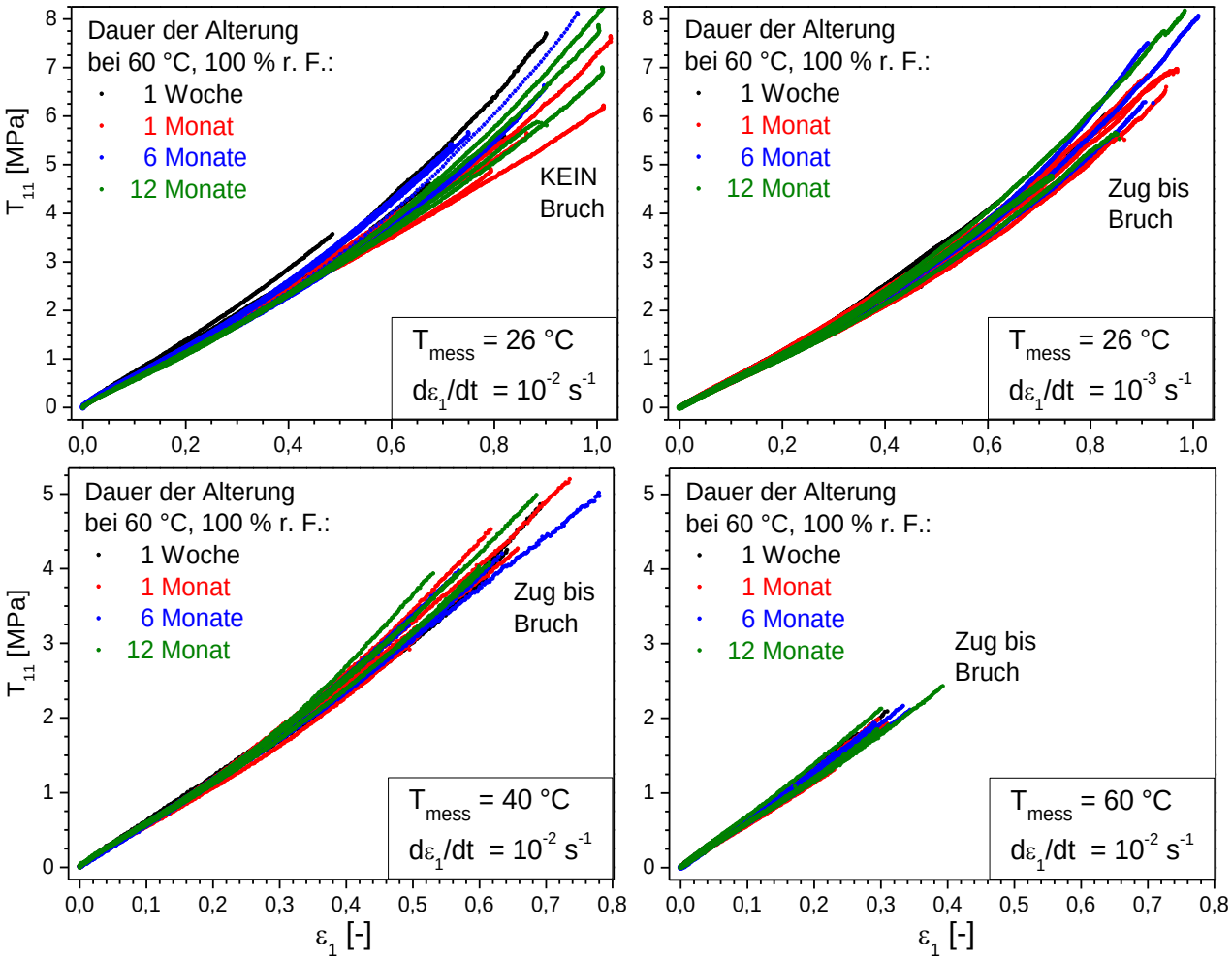


Abb. 9.12: Spannungs-Dehnungs-Kurven gealterter, feuchter Zugproben von PU9010 für ausgewählte Zeitpunkte der Langzeitalterung bei 60 °C,100 % r. F.: Messung bei 26 °C (oben, zwei Dehnraten), bei 40 °C (links unten, nur höhere Dehnrate) und bei 60 °C (rechts unten, nur höhere Dehnrate)

9.1.3.2 Verhalten im schädigungsfreien Deformationsbereich (feuchter Zustand)

Die Zugversuchsdaten von feuchtem PU9010 während der Langzeitalterung sind im schädigungsfreien Deformationsbereich durch die Auftragung in Abb. 9.13 oben und Mitte (wahre Spannung vs. Neo-Hookescher Deformationsterm) visualisiert. Wie im Kapitel zur Kurzzeitalterung (Kap. 8.1.3) dargelegt, liegt zum ersten gezeigten Alterungszeitpunkt (1 Woche, d. h. kurz nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase) bei 40 °C und 60 °C entropieelastisches Verhalten vor, wohingegen bei 26 °C mit der höheren Dehnrate (10^{-2} s^{-1}) viskoelastisches Verhalten noch auflösbar ist.

Zunächst soll die *Entropieelastizität* während der Langzeitalterung betrachtet werden, d. h. die Gleichgewichtskurven bei 26/40/60 °C in Abb. 9.13 (oben rechts und Mitte). Zur optischen Beurteilung alterungsbedingter Tendenzen ist jeweils eine Neo-Hookesche Gerade eingezeichnet, deren Steigung dem mittleren Schermodulniveau zu Beginn der Langzeitalterung entspricht. Für 26 °C und 40 °C besitzen die Kurven der einjährig gealterten Proben eine tendenziell geringere Steigung als die Kurven der weniger lang gealterten Proben, was auf eine alterungsbedingte Abnahme des entropieelastischen Moduls hindeutet. Bei 60 °C sind derartige Unterschiede jedoch nicht klar erkennbar. Genauere Aussagen sind über die Ermittlung des entropieelastischen Moduls für alle Messzeitpunkte (monatlich) möglich (Steigung der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung im schädigungsfreien Bereich, genaue Fitgrenzen s. Kap. 13.8.1). Die resultierenden zeitlichen Verläufe (Abb. 9.13 unten, für 26 °C: s. Dehnrate von 10^{-3} s^{-1}) bestätigen, dass es zu einer leichten Abnahme des entropieelastischen Moduls während der Langzeitalterung kommt. Diese deutet sich allerdings nicht erst nach 1 Jahr Alterung an (s. o.), sondern bereits ab ca. 7 Monaten[347]. Die *Konstanz der Kurven bzw. Modulwerte für kleinere Alterungszeiten* (< 7 Monate) zeigt, dass das Wachstum der Wassercluster nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase keine messbare Auswirkung auf die Entropieelastizität hat. Demnach kommt es dann zu keiner nennenswerten Quellung (keine *Reduktion* des entropieelastischen Moduls, s. auch Konstanz der Zugprobenabmaße, Abb. 8.20 in Kap. 8.1.3.2), und auch die Netzwerkentropie wird nicht verändert (keine zusätzliche Erweiterung des Konformationsraums bzw. *Zunahme* des entropieelastischen Moduls).

Die *Abnahme des entropieelastischen Moduls ab ~7 Monaten* fällt in einen ähnlichen Zeitraum wie die Zunahme der kooperativen Beweglichkeit im rückgetrockneten Zustand (ab 4 – 6 Monaten, s. Kap. 9.1.2.1). Als zugrunde liegender Alterungsmechanismus kommt hier ebenfalls (und alleinig) die chemische Degradation des PU-Netzwerks (Hydrolyse von Urethangruppen und ggf. andere nicht nachgewiesener Abbaureaktionen, s. Kap. 9.1.1) infrage, welche zu einer Reduktion der Vernetzungsdichte führt und somit zu einer Abnahme des entropieelastischen Moduls. Angesichts der nur schwachen Ausprägung dieses Steifigkeitsverlusts (s. Mittelwert nach 12 Monaten vs. Ausgangswert für 26/40 °C: Abnahme um max. 3 – 4 %) ist, wie auch anhand der IR-Spektroskopie und Kalorik, die chemische Beständigkeit von PU9010 bei 60 °C, 100 % r. F. als gut einzustufen.

[347] Für 60 °C ist die Wertestreuung etwas größer als für 26/40 °C. Ein möglicher Grund ist die bei 60 °C kleinere Bruchdehnung und dadurch bedingt der kleinere Fitbereich zur Modulermittlung.

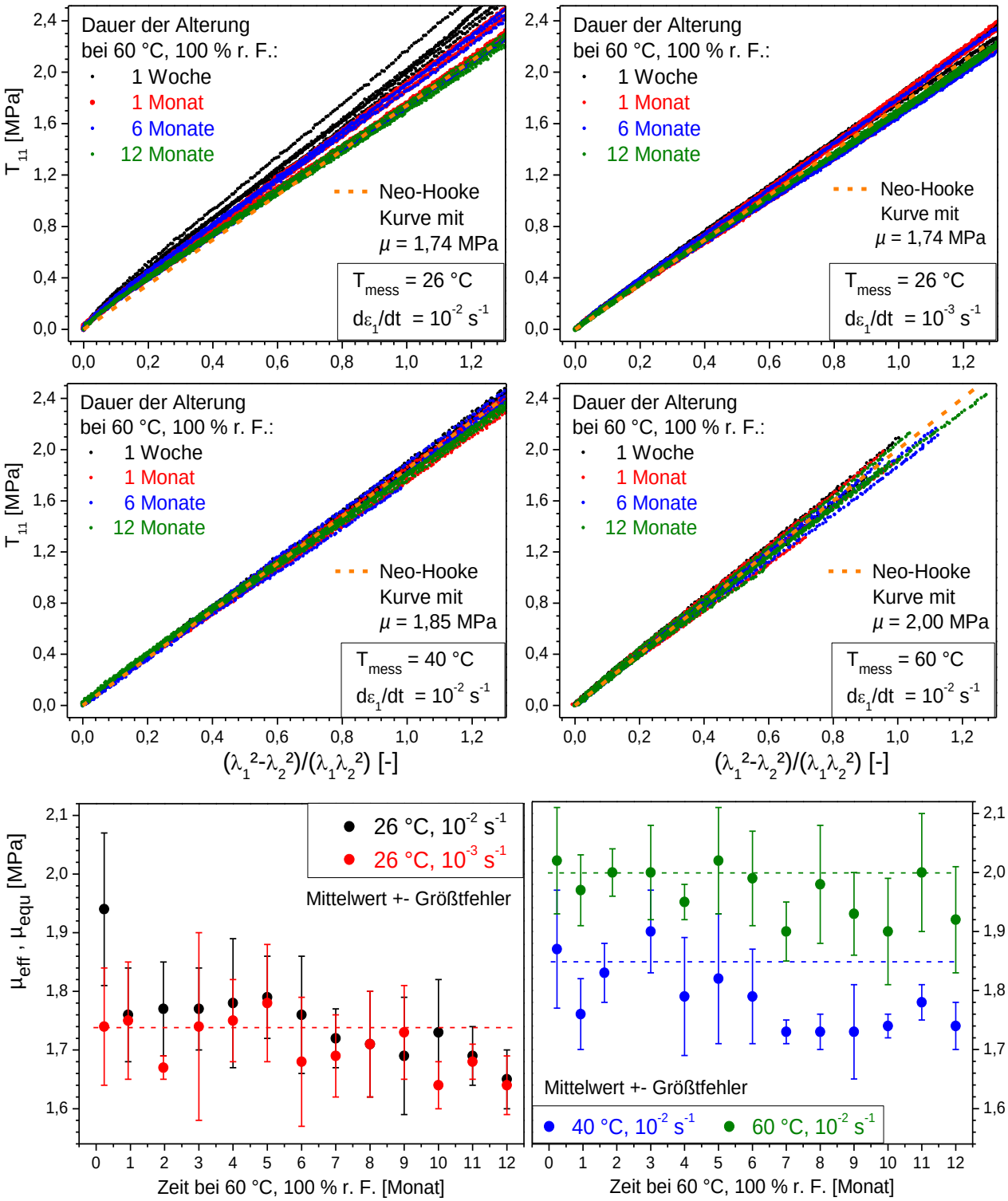


Abb. 9.13: Uniaxiale Zugversuche an PU9010 während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (feuchter Zustand, keine Rücktrocknung):
Wahre Spannung vs. Neo-Hookescher Deformationsterm für ausgewählte Alterungszeitpunkte für die Messung bei 26 °C mit Dehnrate 10^{-2} s^{-1} (oben links) bzw. 10^{-3} s^{-1} (oben rechts) sowie bei 40 °C (Mitte links) und 60 °C (Mitte rechts) je mit Dehnrate 10^{-2} s^{-1}
Unten: Zugehöriger zeitlicher Verlauf des Schermoduls bei 26 °C (links, Werte für 10^{-2} s^{-1} = effektiver Schermodul, Rest = Gleichgewichtsschermodul) sowie bei 40 °C und 60 °C (rechts, Gleichgewichtsmoduli). Die gestrichelten Linien deuten jeweils das Ausgangsniveau (≙ Zustand nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase) an.

Mit der Kenntnis der Grundelastizität bei 26 °C während der hygrothermalen Langzeitalterung kann nun die *Viskoelastizität* beurteilt werden, wie sie durch die Nichtgleichgewichtskurven bei 26 °C wiedergegeben wird (Versuche mit 10^{-2} s^{-1}, s. Abb. 9.13 oben links). Es fällt auf, dass die anfängliche Krümmung der Kurven während der ersten Wochen der zweiten Wasseraufnahmephase abnimmt (Kurven für 1 Monat vs. 1 Woche Alterung), d. h. der Nichtgleichgewichtsbeitrag zur Spannungsantwort infolge der Viskoelastizität wird kleiner. Dementsprechend ist eine Abnahme des effektiven Schermoduls (Abb. 9.13 unten links, Dehnrate 10^{-2} s^{-1}) in diesem Zeitraum zu beobachten. Danach (ab 1 Monat Alterung) sind die Modulwerte identisch mit den Gleichgewichtswerten (Dehnrate 10^{-3} s^{-1}), d. h. die Nichtgleichgewichtsspannungen sind ab dann nicht mehr auflösbar. Dieses Annähern an die Verformung im Gleichgewicht bedeutet, dass die zuvor noch angeregten Relaxatoren schneller und/oder schwächer werden. Als Ursache kommt die im besagten Zeitraum (erste Wochen der zweiten Wasseraufnahmephase) stattfindende Ausbildung der Wassercluster bzw. damit verbundene Umlagerungen im PU-Netzwerk infrage. Genauere Aussagen sind mit der vorhandenen Datenlage nicht möglich, da weder IR-spektroskopisch (z. B. keine Änderungen der Wasserstoffbrückenverhältnisse gemäß Carbonyl- bzw. Etherbande, Kap. 8.1.1) noch kalorisch (konstante kooperative Beweglichkeit gemäß DSC, Kap. 9.1.2) konkrete Veränderungen in der PU-Matrix nachweisbar sind (lediglich Detektion von Bildung und Wachstum der Wassercluster)[348].

9.1.3.3 Bruchverhalten (feuchter Zustand)

Die Auswirkung der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. auf das Bruchverhalten wird für den *feuchten* Zustand anhand der Bruchspannung und -dehnung bei den drei Messtemperaturen (26/40/60 °C) beurteilt[349]. Wie deren Auftragung gegen die Alterungszeit in Abb. 9.14 zu entnehmen ist, sind keine alterungsbedingten Veränderungen auflösbar, weder während der zweiten Wasseraufnahmephase bzw. des Wachstums der Wassercluster (bis ca. 3 Monaten) noch während des Zeitraums, in dem sich die chemische Degradation kalorisch und beim entropieelastischen Modul bemerkbar macht (ab 4 – 7 Monaten). Beide Alterungsphasen werden nun näher betrachtet.

Hinsichtlich der *zweiten Wasseraufnahmephase (bis ca. 3 Monaten)* bedeutet die Konstanz der Bruchparameter, dass Entstehung und Wachstum der Wassercluster keine Auswirkung auf die vorliegenden Bruchmechanismen haben. Wie in Kap. 8.1.3.5 dargelegt, spielen beim Bruch von PU9010 bei 26/40/60 °C viskoelastische Hemmungen eine große Rolle. Deren weiterer Abbau während der zweiten Wasseraufnahmephase (gemäß dem Schneller- und/oder Schwächerwerden der

[348] Neben der Empfindlichkeit der Messmethode spielt im Fall der DSC wahrscheinlich die Überlagerung des kalorischen Glasübergangs mit dem ‚Schmelzpeak' der Wassercluster eine auflösungsmindernde Rolle.

[349] Die mit der größeren Dehnrate (10^{-2} s^{-1}) durchgeführten Versuche bei 26 °C sind nicht hinsichtlich der Bruchparameter auswertbar, da die Bruchdehnung den extensometrisch erfassbaren Dehnungsbereich übersteigt (s. auch Kap. 8.1.3.5). Für die kleinere Dehnrate (10^{-3} s^{-1}) fehlen die Bruchparameter der 7 d lang gealterten Proben, da ursprünglich nicht klar war, dass die entsprechende Bruchdehnung (ca. 90 %, s. Abb. 9.14) videoextensometrisch noch erfassbar ist und die Versuche folglich schon früher abgebrochen wurden.

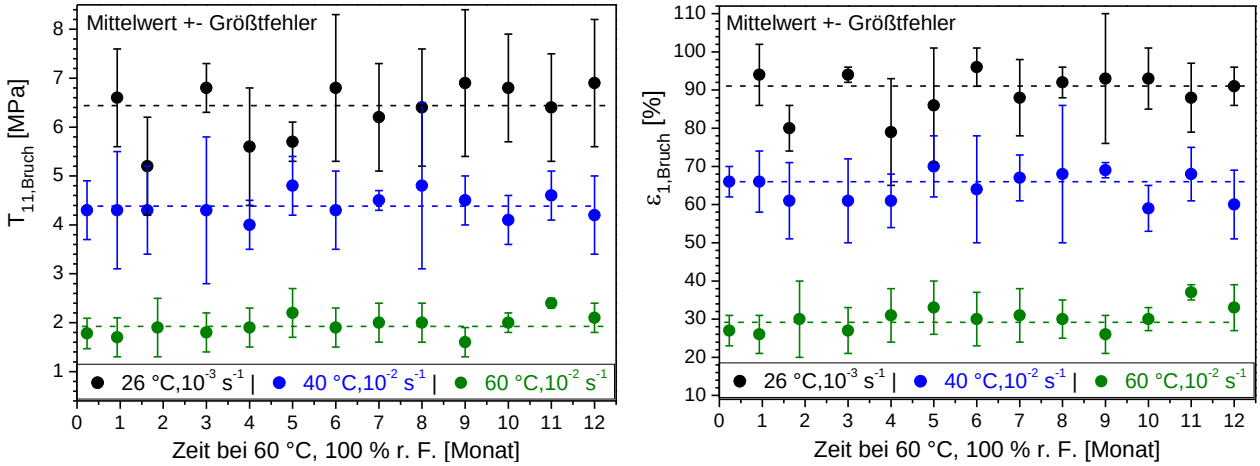


Abb. 9.14: Zeitlicher Verlauf von Bruchspannung und -dehnung drei Messtemperaturen und zwei Dehnraten für feuchtes PU9010 (ohne Rücktrocknung) während der einjährigen hygrothermalen Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. Die gestrichelten Horizontalen deuten das Ausgangsniveau (≙ Zustand nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase) an.

Relaxatoren, s. Abschnitt 9.1.3.2) wirkt sich nicht messbar (in Form einer Abnahme von Bruchspannung und -dehnung, s. Kap. 8.1.3.5) auf das Bruchverhalten aus. Auch die Existenz der Wassercluster hat keinen messbaren Einfluss. Hierbei ist u. a. zu bedenken, dass es sich bei den Clustern (oberhalb ihres ‚Schmelzpunkts', s. Kap. 9.1.2.2) um eine *fluide* Phase in der PU-Matrix und nicht um Feststoffpartikel handelt. In letzterem Fall wäre eine deutliche Modifikation des Bruchverhaltens (im Zuge der Phasenseparation) zu erwarten. Bei den Wasserclustern ist hingegen unklar, ob sie bei hohen Deformationen überhaupt noch existieren oder ob sich deformationsbedingt eine andere Morphologie einstellt. Jedenfalls beeinflussen die Cluster den Bruchprozess nicht merklich.

Die Konstanz der Bruchparameter im *Alterungszeitraum mit nachweisbaren degradationsbedingten Veränderungen (ab 4 – 7 Monaten)* zeigt, dass die dann relevante Reduktion der Vernetzungsdichte (s. Kap. 9.1.2 und 9.1.3.2) sowie die Entstehung und Desorption oligomerer Abbauprodukte keine signifikanten Auswirkungen auf den Bruch haben. Somit belegt auch das Bruchverhalten die gute chemische Stabilität von PU9010 gegenüber hygrothermaler Belastung bei 60 °C, 100 % r. F. Als letzter Aspekt zur Wirkung der Langzeitalterung auf das Bruchverhalten sei erwähnt, dass auch die im Kontext der PF-QNM bemerkte Porenbildung an der Probenoberfläche (s. Kap. 8.1.4.1 und 9.1.4.1) keine Rolle spielt. Offenbar führen Anzahl, Geometrie und/oder Größe dieser Poren nicht zu einer signifikanten Kerbwirkung (und daraus resultierenden Reduktion der Bruchdehnung).

9.1.3.4 Deformationsverhalten bei 26 °C nach Rücktrocknung

Der Einfluss der Langzeitalterung auf die mechanischen Eigenschaften wurde für ausgewählte Alterungszeitpunkte (8 bzw. 12 Monate 60 °C, 100 % r. F.) auch anhand von *rückgetrockneten* Proben untersucht. Analog zur Charakterisierung des rückgetrockneten Zustands nach der *Kurzzeitalterung* (1 Woche 60 °C, 100 % r. F., s. Kap. 8.1.3.4) wurde ein möglichst ausrelaxierter Materialzustand

durch eine einwöchige Ausheizung in getrockneter Luft bei 60 °C erreicht, und die rückgetrockneten Proben wurden bei 26 °C (= T_g, s. Kap. 9.1.2.1) charakterisiert. Die zugehörigen Spannungs-Dehnungs-Kurven und effektiven Schermoduli (Fitgrenzen wie für die trockene Referenz, Kap. 13.8.1) sind in Abb. 9.15 samt den Daten für den ungealterten und den kurzzeitgealterten (1 Woche 60 °C, 100 % r. F.), rückgetrockneten Materialzustand dargestellt. Bei den Kurven für $10^{-2}\ s^{-1}$ (höhere Dehnrate, Abb. 9.15 links) sind keine Unterschiede zwischen den kurzzeitgealterten (1 Woche) und den langzeitgealterten (8/12 Monate) Proben zu verzeichnen. Analog dazu ist auch der effektive Schermodul ab 1 Woche Alterung konstant (Abb. 9.15 rechts). Für $10^{-3}\ s^{-1}$ (kleinere Dehnrate) ist hingegen eine weitere Reduktion des Spannungsniveaus der Kurven bzw. des effektiven Schermoduls während der Langzeitalterung angedeutet. Angesichts der degradationsbedingten Abnahme der Grundelastizität (Abschnitt 9.1.3.2) und der im rückgetrockneten Zustand erhöhten kooperativen Beweglichkeit (Kap. 9.2.2.1) entspricht die für $10^{-3}\ s^{-1}$ sich abzeichnende Steifigkeitsabnahme den Erwartungen. Das Fehlen derartiger Tendenzen bei $10^{-2}\ s^{-1}$ ist hingegen nicht intuitiv, da sich die besagten Alterungseffekte für alle Dehnraten qualitativ ähnlich auswirken müssten. Möglicherweise ist bei der größeren Dehnrate die Streuung zu hoch, um die Effekte aufzulösen. Zur sicheren und v. a. differenzierten (Grundelastizität vs. Relaxationsverhalten) Beurteilung degradationsbedingter Einflüsse müssten Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt werden. Davon wurde nicht nur aus Zeitgründen abgesehen, sondern auch weil die maximal umsetzbare Anregungsgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$) nicht ausreicht, um das Relaxationszeitspektrum vollständig zu erfassen (s. Kap. 6.1.3.6). Insgesamt ergibt sich also kein klares Bild über den Einfluss der Langzeitalterung auf die Viskoelastizität im *rückgetrockneten* Zustand. Hinsichtlich der Messungen der feuchten Proben ist lediglich sicher, dass die Grundelastizität leicht abnimmt (Abschnitt 9.1.3.2). Zudem wird auch hier deutlich, dass PU9010 eine gute chemische Beständigkeit in hygrothermalen Bedingungen bei 60 °C besitzt (nur geringer Einfluss von chemischer Degradation auf die Viskoelastizität).

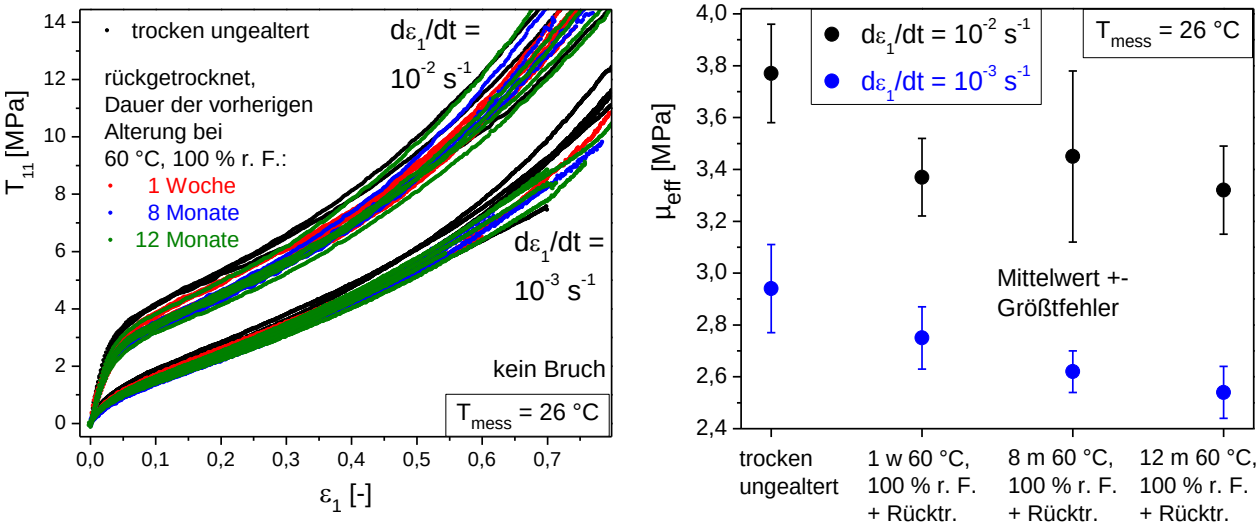


Abb. 9.15: Uniaxiale Zugversuche bei 26 °C an PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie im langzeitgealterten (60 °C, 100 % r. F.), rückgetrockneten Zustand: Spannungs-Dehnungs-Kurven (links) und zugehörige Werte des effektiven Schermoduls (rechts, ‚w' = Woche, ‚m' = Monat)

9.1.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (PU9010)

Langzeitgealterte Proben[350] wurden mit der PF-QNM ausschließlich im *rückgetrockneten* Zustand untersucht, wobei letzterer bei PU9010 durch 7 Monate Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur erzielt wurde. Die Messungen fanden am selben Tag und unter denselben Bedingungen wie für die feuchte Probe und die ungealterte statt (Tag d): Luft mit 24 ± 1 °C, 41 ± 1 % r. F., Messsonde # 2: R = 30 nm, PeakForce = 70 nN, laterale Auflösung ca. 22 nm, s. Kap. 8.1.4).

9.1.4.1 Topographie (Höhensignal)

Analog zur kurzzeitgealterten, feuchten Probe (2 Monate 60 °C, 100 % r. F., Kap. 8.1.4) werden zunächst die lichtmikroskopischen Bilder der gealterten, rückgetrockneten Proben betrachtet (Abb. 9.16). Im Fall der 6 und 10 Monate lang gealterten Proben sind, wie nach 2 Monaten Alterung, ‚Punkte' mit einigen Mikrometern Durchmesser sichtbar. Da die ‚Punkte' nicht bei der ungealterten

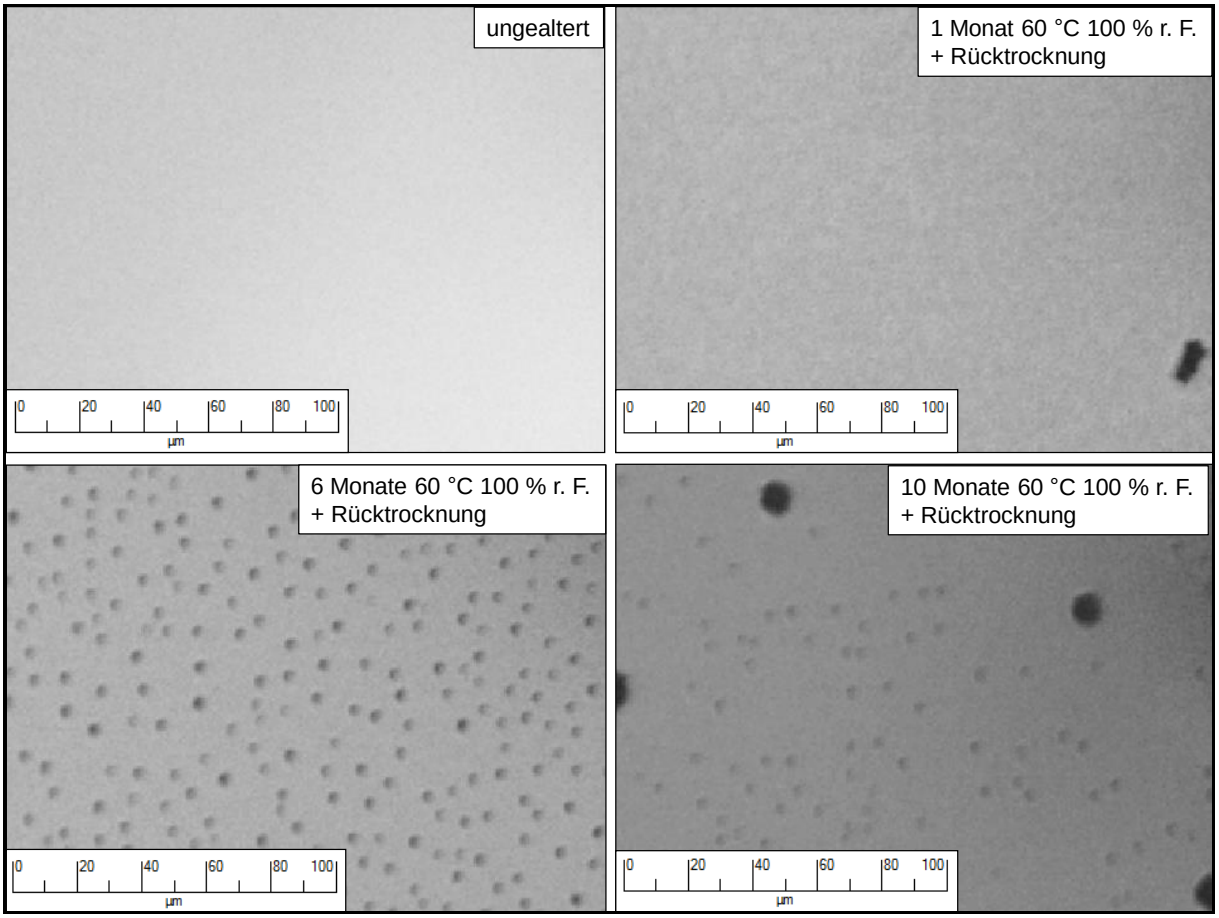


Abb. 9.16: Repräsentative Lichtmikroskopaufnahmen (Ansicht im Messprogramm *NanoScope*) für die Oberfläche von PU9010 im trockenen Referenzzustand und im gealterten (1 – 10 Monate 60 °C, 100 % r. F.), rückgetrockneten (7 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) Zustand

[350] Die maximale Alterungszeit von 12 Monaten konnte nicht erfasst werden, da die zugehörige Probe irrtümlicherweise auf der zu messenden, glatten Seite mit Korrekturfluid montiert und somit kontaminiert wurde. Stattdessen beläuft sich die hier maximale erfasste Alterungszeit auf 10 Monate.

und 1 Monat lang gealterten Probe vorhanden sind, müssen sie durch die Alterung bedingt sein. Grundsätzlich kann es sich also um während der Alterung entstandene gut haftende ‚Inseln' (nicht mit Druckluft entfernbar, s. o.) kondensierter Materie (bspw. an die Oberfläche migrierte Oligomere) oder um Poren handeln. Zwecks korrekter Identifikation sei auf die in Abb. 9.17 gezeigten Signalkarten und Linienprofile einer Rasterzeile mit einem der ‚Punkte' verwiesen. Gemäß den Linienprofilen des Hinrasterns (‚trace', von links nach rechts) und des Zurückrasterns (‚retrace', von rechts nach links) befindet sich der ‚Punkt' zwischen 4,5 µm und 6 µm der Breitenkoordinate, wobei die danach je folgenden 2,5 – 3,5 µm zum Nachregeln der Cantileverposition benötigt werden (s. gespiegelter Verlauf des Höhensignals für ‚trace' bei 6,5 – 9 µm und für ‚retrace' bei 4,5 – 1 µm)[351]. Im Bereich des Punkts und dem je darauffolgenden Bereich zum Nachregeln sind die Messsignale extrem verrauscht und erreichen öfters das Nullniveau. Das in Abb. 9.18 gezeigte Beispiel eines

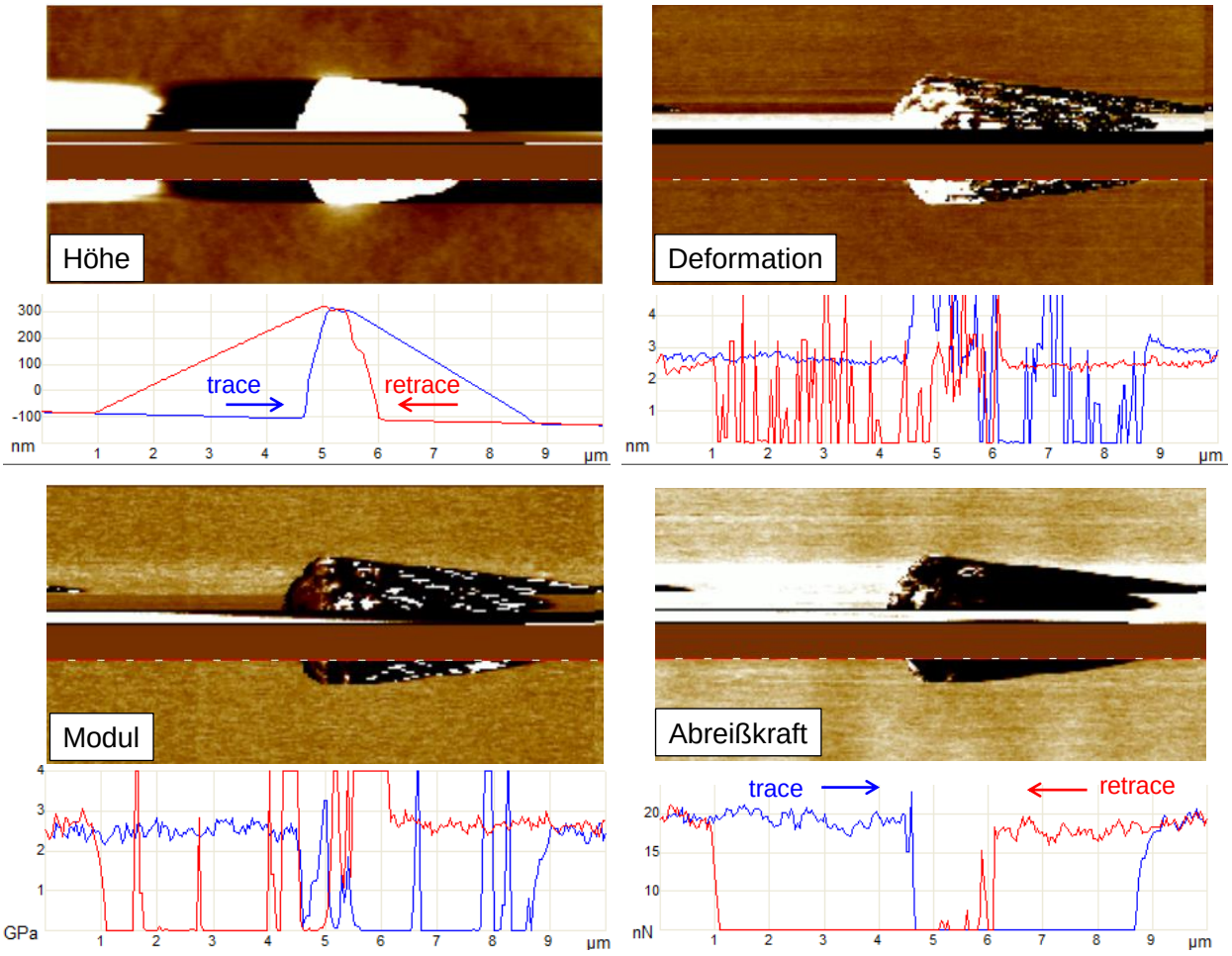


Abb. 9.17: Signalkarten und Linienprofile des Höhen-, Deformations-, Modul- und Abreißkraftsignals einer Rasterzeile mit einem der im Lichtmikroskop gesehenen ‚Punkte' (s. Abb. 9.16) für 6 Monate gealtertes, rückgetrocknetes PU9010 (Scan von 10 x 5 µm^2)

[351] Das gezeigte Höhenprofil ist nicht durch eine Faltung mit der Geometrie der Messspitze korrumpiert, da letztere viel kleiner ist (Durchmesser 60 nm) als die hier relevanten Dimensionen von einigen µm. Die aus den Breitenkoordinaten berechnete Breite des ‚Punkts' im Beispiel beträgt 6 µm – 4,5 µm = 1,5 µm und passt zur anhand der Lichtmikroskopaufnahmen abgeschätzten Dimension von einigen µm.

zugehörigen Kraftverlaufs liefert den Grund hierfür, nämlich dass keine messbare Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe vorliegt (lediglich Rauschen um etwa ±2 nN). Die Abwesenheit einer signifikanten Wechselwirkungskraft ist nur im Fall von Poren (kein Material) möglich. ‚Inseln' einer fluiden Phase sind auszuschließen, denn eine fehlende *repulsive* Kraft bei Kontaktierung solcher ‚Inseln' hätte zu einer Nachregelung der Spitzenposition bis zur Kontaktierung der darunterliegenden PU9010-Probe (dann Erreichen der Soll-PeakForce) führen müssen. Selbst bei mangelhafter Regelung bzw. bei fehlender Kontaktierung der Probe hätten *attraktive* Kräfte (in den Kraftkurven und im Abreißkraftsignal) infolge adhäsiver Wechselwirkungen mit der Messspitze detektierbar sein müssen. Gegen die Existenz von fluiden ‚Inseln' spricht ferner, dass die Messspitze infolge des Rasterns über die ‚Punkte' nicht kontaminiert wird (keine Erhöhung der Abreißkraft)[352]. Als Erklärung für die ‚Punkte' kommen also nur Poren infrage[353]. Da die Poren erst ab zwei Monaten Alterungszeit nachweisbar sind und ab dann nicht merklich wachsen (Gleichheit der Lichtmikroskopaufnahmen für 2/6/10 Monate Alterung), liegt eine Korrelation zum Alterungsmechanismus der zweiten Wasseraufnahmephase nahe, d. h. zum Wachstum der Wassercluster im feuchten Zustand. Möglicherweise kommt es infolge der Wassereinlagerung bzw. -umlagerung zu lokalen Überspannungen und folglich zu Porenbildung an der Probenoberfläche. Bei den Poren kann es sich jedoch nicht um die Wassercluster selbst handeln, da letztere im rückgetrockneten Zustand nicht mehr vorhanden sind und im feuchten Zustand eine andere Größenordnung (10^1 – 10^2 nm, s. Kap. 7.1.3) besitzen als die Poren (einige µm).

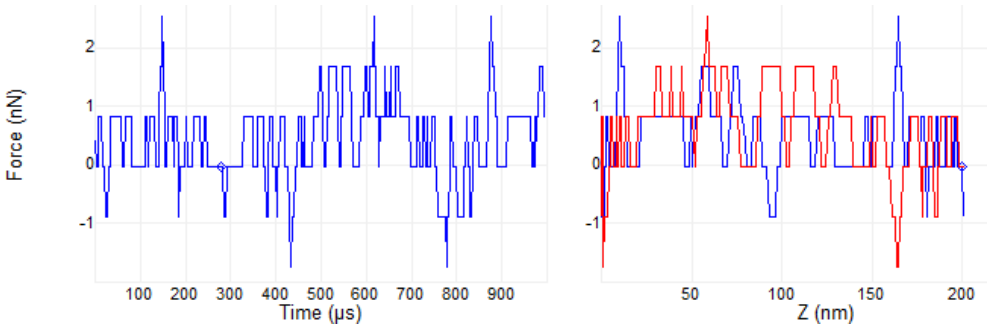


Abb. 9.18: Kraft-Zeit- und Kraft-*z*-Kurven der zu Abb. 9.17 gehörenden Echtzeitansicht während der Messung der 6 Monate gealterten, rückgetrockneten PU9010-Probe im Bereich eines ‚Punkts'

Die verbleibende Diskussion widmet sich den anteilsmäßig überwiegenden porenfreien Bereichen. Nachfolgende Abbildung (Abb. 9.19) stellt die Höhensignale der gealterten, rückgetrockneten Proben jeweils als 3D-Karte (für je eine repräsentative Messung) sowie als Häufigkeitsdichte (stets

[352] Auch die IR-Spektroskopie, DSC und Zugversuche geben keine Hinweise auf eine Ansammlung niedermolekularer Stoffe an die Oberfläche (Kap. 8.1 und Kap. 9.1.1 bis 9.1.3). Gemäß dem gravimetrisch erfassbaren Masseverlust nach ca. 10 Monaten Alterung (Kap. 7.1.3) sammeln sich Oligomere nicht an der Oberfläche an, sondern verlassen die Probe vollständig.

[353] Vor diesem Hintergrund verwundert es zunächst, dass das Höhensignal im Bereich der Pore nach *oben* (vs. nach unten) ausschlägt (s. Rasterzeile: von -100 nm auf 300 nm). Wahrscheinlich handelt es sich um ein Regelproblem bei dem plötzlichen Nichterreichenkönnen der vorgegebenen PeakForce (Nachregeln der Cantileverposition nach oben anstatt nach unten).

gaußsch, Höhenwert des Peakmaximums verschoben auf null, für je drei Messstellen) dar. Der Vergleich der 3D-Karten mit jener des trockenen Referenzzustands ergibt, dass es infolge der Langzeitalterung (+ Rücktrocknung) zu keinen qualitativen topologischen Veränderungen kommt. Quantitativ, d. h. bei den Häufigkeitsdichten, ist hingegen ein Einfluss der hygrothermalen Alterung angedeutet: Die Werte der Standardabweichung σ und somit die *rms*-Rauigkeit sind bei den gealterten Proben tendenziell höher (mind. 0,30/0,31/0,32 nm und max. 0,40/0,34/0,36 nm für 1/6/10 Monate Alterung) als beim trockenen Referenzzustand (0,30 – 0,32 nm)[354]. Wie beim kurzzeitgealterten, feuchten Zustand bereits bemerkt, kommt es also zu einer leichten alterungsbedingten Aufrauung. Ob diese über lange Zeiten fortschreitet, ist mit den vorliegenden Daten nicht auflösbar (Gleichheit der *rms*-Rauigkeit für 1 Monat bis 10 Monate Alterung). Insgesamt ist die hygrothermale Beständigkeit der Oberfläche also als gut einzustufen, und die nur schwache Ausprägung der chemischen Degradation von PU9010 während der Langzeitalterung wird bestätigt.

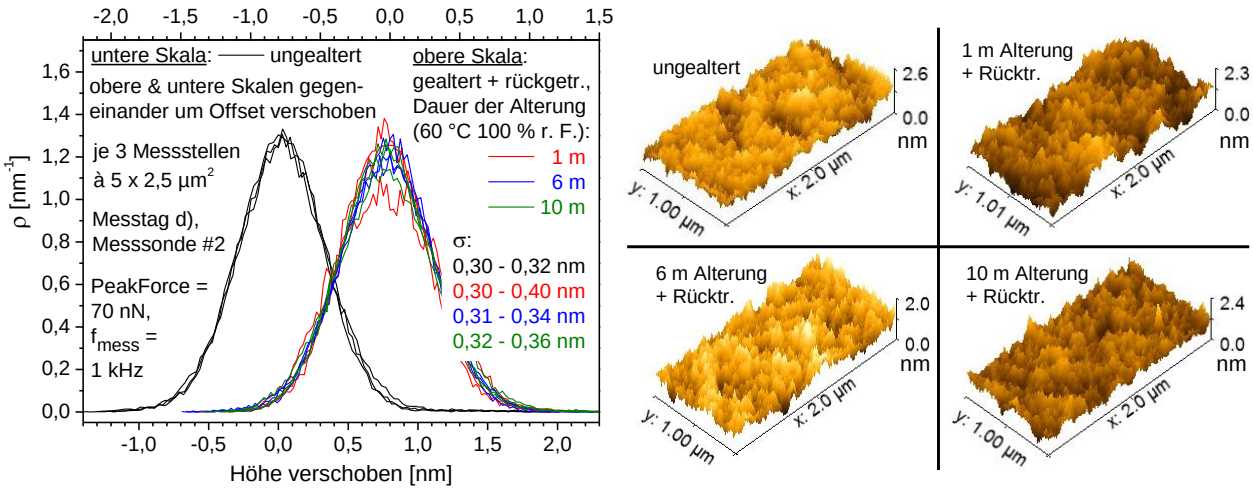


Abb. 9.19: Häufigkeitsdichten (links) und repräsentative 3D-Darstellungen (rechts, weitere Messstellen siehe Kap. 13.10.1) des Höhensignals von ungealtertem PU9010 und PU9010 nach 1/6/ 10 Monaten Alterung (60 °C, 100 % r. F.) und Rücktrocknung (7 Monate getrocknete Luft bei Raumtemperatur)

9.1.4.2 Andere Messsignale

Angesichts der nur knapp auflösbaren Aufrauung bzw. der weiterhin geringen Rauigkeit der gealterten Proben sind topographiebedingte Artefakte in den anderen PeakForce QNM-Signalen ausgeschlossen. Tatsächlich sind *qualitativ* keine alterungsbedingte Veränderungen zu verzeichnen, was anhand der jeweils repräsentativen 2D-Darstellungen des Deformations-, Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignals (Abb. 9.20, Signalkarten weiterer Messstellen s. Kap. 13.10.1) deutlich wird. Eine *quantitative* Beurteilung der Messsignale der gealterten, rückgetrockneten Proben ist, wie auch beim ungealterten und dem kurzzeitgealterten, feuchten Materialzustand, über den Mittelwert und die Standardabweichung ihrer stets gaußschen Werteverteilungen möglich. Die Auftragung dieser Größen gegen die Alterungszeit ist durch Abb. 9.21 gegeben (zugehörige Häufigkeitsdichten

[354] Dies ist bereits in den Lichtmikroskopaufnahmen angedeutet (s. ‚punktefreie' Bereiche in Abb. 9.16).

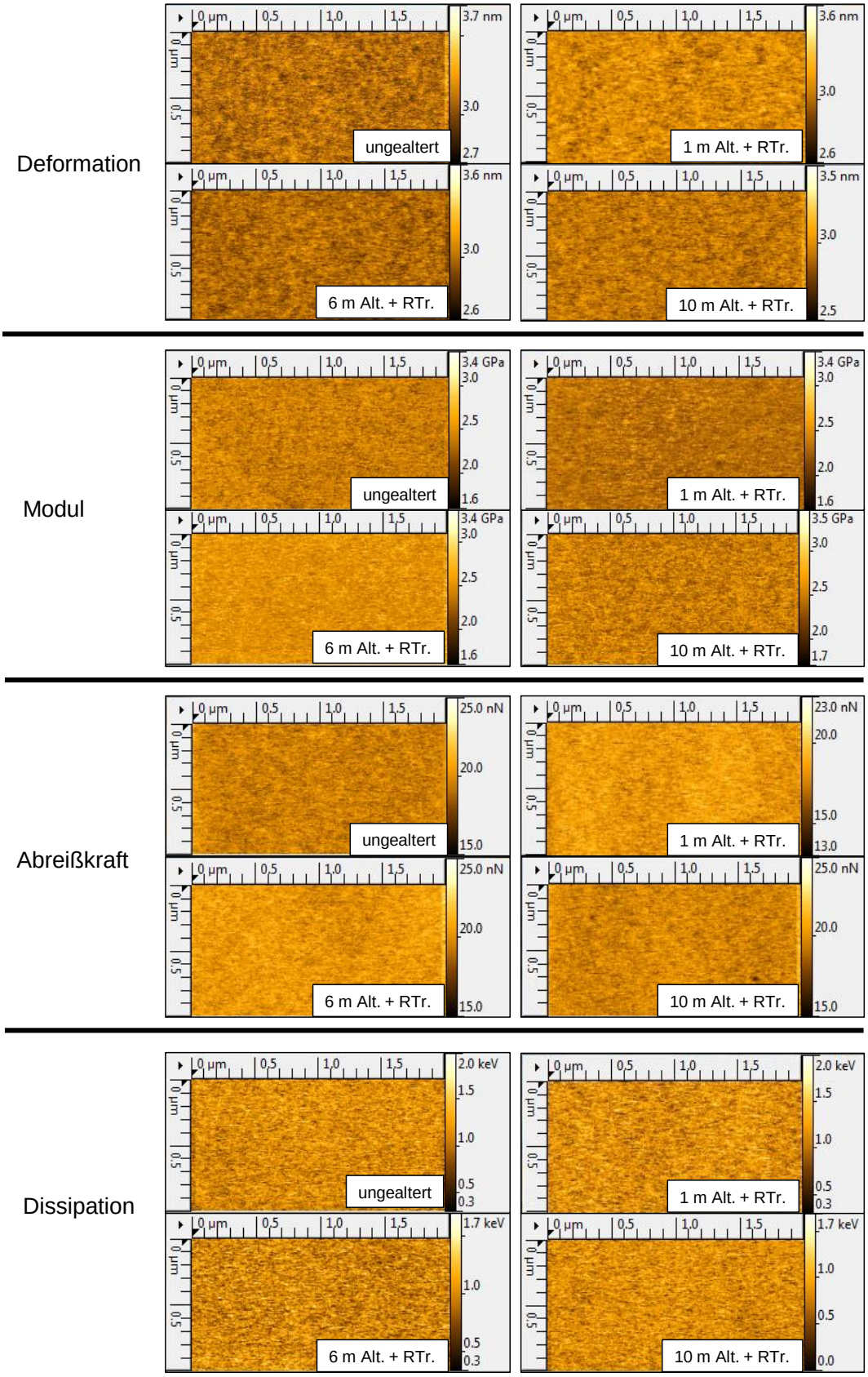


Abb. 9.20: Jeweils repräsentative 2D-Darstellung des Deformations-, Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignals der PF-QNM (1 kHz, Scangröße 2 x 1 µm^2) für PU9010 im trockenen Referenzzustand bzw. im gealterten, rückgetrockneten Zustand nach 1/6/10 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F.

der Messsignale s. Kap. 13.10.1). Für verschiedene Messstellen weichen die Werte i. d. R. um weniger als eine Standardabweichung ab und belegen somit die gute Reproduzierbarkeit der Messung. Auch eine Drift ist ausgeschlossen, da sich die jeweils zuletzt gemessene dritte Stelle nicht von den ersten beiden unterscheidet[355]. Im Rahmen der Wertestreuung zeigen die Mittelwerte des Modul-, Abreißkraft- und Dissipationssignals keine alterungsbedingten Tendenzen. Lediglich bei der Deformation ist eine leichte Abnahme zwischen 1 Monat und 6 Monaten Alterung von 2,9 – 3,1 nm auf 2,4 – 3,0 nm angedeutet. Im Falle eines realen Effekts deutet dies auf eine geringere Deformierbarkeit bzw. alterungsbedingte Materialversteifung hin. Dementsprechende Tendenzen im Modulsignal (Zunahme) bzw. im Dissipationssignal (Abnahme) sind allerdings nicht vorhanden.

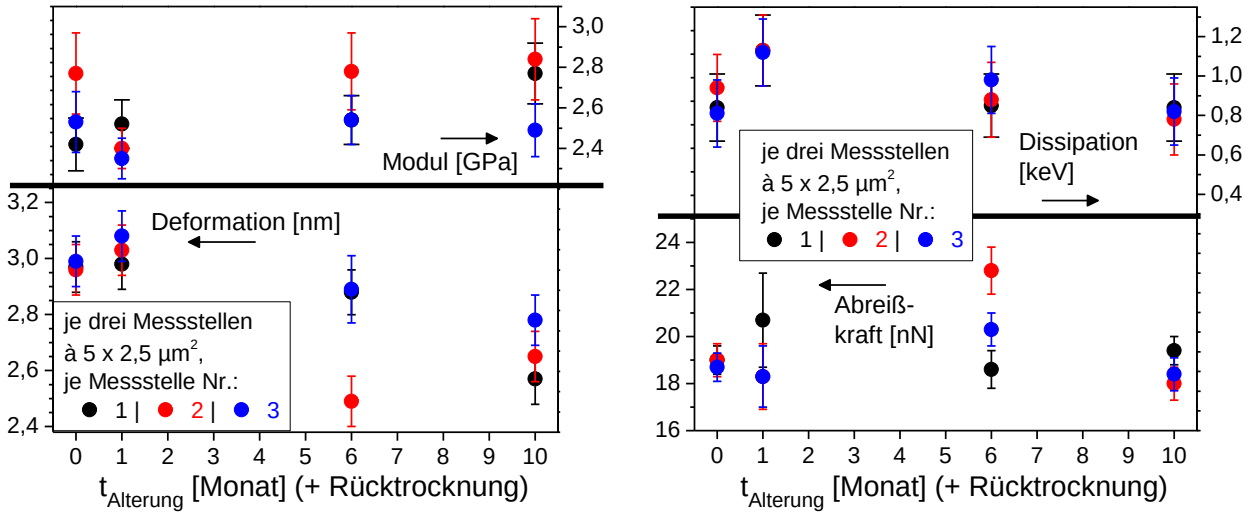


Abb. 9.21: Mittelwert (Punkte) und Standardabweichung (Fehlerbalken) der Häufigkeitsdichten der Peak Force QNM-Signale (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) für Messstellen à 5 x 2,5 µm² von PU9010 im ungealterten bzw. gealterten, rückgetrockneten Zustand (7 Monate Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F.

Zur sicheren Beurteilung der Werte des Deformationssignals werden exportierte Kurven des ungealterten und des 10 Monate gealterten Zustands über die PF-QNM mit 1 kHz sowie über Rampen[356] mit 1 Hz betrachtet (Abb. 9.22). Für beide Frequenzen sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Materialzuständen zu verzeichnen; für 1 Hz sind lediglich leichte Abweichungen beim Abreißvorgang angedeutet (s. Entlastungsast bei Separationswerten von 15 – 30 nm, Abb. 9.22 links) und für 1 kHz liegt ein Unterschied in der PeakForce vor (Abb. 9.22 rechts). Letztere beträgt bei den gezeigten Kurven der ungealterten Probe ~65 nN und bei jenen der 10 Monate lang gealterten Probe ~80 nN, d. h. im ersten Fall ist der Istwert um 5 nN kleiner als der Sollwert (70 nN) und im zweiten Fall um 10 nN größer. Dies bewirkt, dass die Kurven beider Materialzustände horizontal

[355] Konkret wurden pro Alterungszustand zuerst je zwei Scanbereiche hintereinander gemessen (jeweils Messstellen 1 & 2), wobei mit der ungealterten Probe angefangen wurde und die gealterten Proben mit steigender Alterungszeit charakterisiert wurden. Im Anschluss wurde die jeweils dritte Probenstelle gemessen, erneut in der Reihenfolge der Alterungszustände von ‚ungealtert' bis ‚10 Monate gealtert'.

[356] Wie in Fußnote 304 erläutert, ist die maximale Indentierungskraft der Rampen mit 1 Hz (~200 nN) ungewollt viel größer als jene der PF-QNM mit 1 kHz (~70 nN).

um einen kleinen Offset gegeneinander verschoben sind[357]. Liest man nun den Wert des Deformationssignals gemäß der Definition von Bruker ab (s. Kap. 5.7.2.2, vorgegebene relative Kraftschwelle = 15 % der PeakForce, s. gestrichelte Linien in Abb. 9.22 rechts), so kommt man auf ca. 2,4 nm für den trockenen Referenzzustand und auf ca. 2,7 nm für den Zustand nach 10 Monaten Alterung und Rücktrocknung. Gemäß diesen Werten würde die Deformierbarkeit infolge der Langzeitalterung also zunehmen und nicht, wie anhand der Werte der Echtzeitanalyse (Deformationssignal, s. Abb. 9.21 links), abnehmen. Angesichts des horizontalen Kurvenoffsets infolge der unterschiedlichen Istwerte der PeakForce ist diese Schlussfolgerung jedoch nicht belastbar. Anhand des vorliegenden Messbeispiels wird somit deutlich, dass Regelabweichungen bei der PeakForce eine ernstzunehmende Fehlerquelle bei der PF-QNM bzw. speziell beim Deformationssignal darstellen. Diese Problematik sollte dementsprechend in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden.

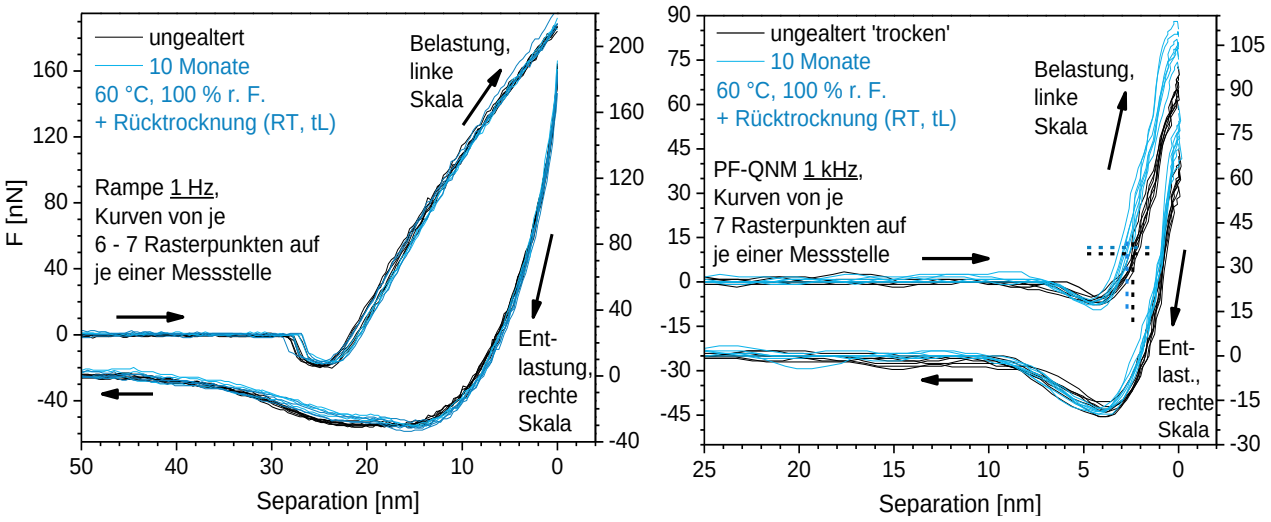


Abb. 9.22: Kraft-Separations-Kurven von PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie nach 10 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und Rücktrocknung (7 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur): Rampenversuche mit 1 Hz (links) sowie PeakForce QNM mit 1 kHz (rechts), je 6 – 7 zufällig ausgewählte Rasterpunkte einer Messstelle

Zwecks korrekten Vergleichs können die besagten 1 kHz-Kurven der beiden Materialzustände alternativ dargestellt werden. Konkret sind jene für 10 Monate Alterung in Abb. 9.23 links um gerade den horizontalen Offset verschoben, der infolge der höheren PeakForce entsteht, d. h. um den Separationswert bei einer Kraft von 65 nN (= PeakForce der ungealterten Probe). Nach dieser Offsetkorrektur liegen die Kurven beider Materialzustände fast vollständig übereinander. Lediglich das Kraftminimum bei Belastung scheint im Fall der gealterten Probe bei einer etwas kleineren Separation aufzutreten (s. Abb. 9.23 links). Dies weist darauf hin, in Übereinstimmung mit der beim Deformationssignal angedeuteten Tendenz, dass die Eindringtiefe für eine gegebene Kraft und somit die Deformierbarkeit bei der gealterten Probe tendenziell kleiner ist. Allerdings sind keine analogen Unterschiede beim Entlastungast sichtbar (deckungsgleich für die beiden Materialzustände). Die im

[357] Es sei daran erinnert, dass der Nullwert der Separation auf den Punkt der PeakForce gelegt wird. Er ist hier, infolge der unterschiedlichen PeakForce-Werte, für die beiden Materialzustände also nicht äquivalent.

Deformationssignal angedeutete Abnahme der Deformierbarkeit ist also anhand der Kurven nicht verifizierbar. Insgesamt wird (genau wie im Kontext der Kurzzeitalterung, Kap. 8.1.4.2) deutlich, dass die alleinige Betrachtung der Echtzeitsignale zu einer Fehl- bzw. Überinterpretation von Tendenzen (Größenordnung: Unterschiede von < 2·Standardabweichung) führen kann und die manuelle Analyse von Messkurven unerlässlich ist. Vor diesem Hintergrund sei erneut auf die quantitative Unsicherheit beim Deformationssignal hingewiesen (vgl. Kap. 8.1.4.2): Der anhand der Kurven abgelesene Wert für den trockenen Referenzzustand (2,4 nm, s. o.) ist etwas kleiner als jene gemäß der Echtzeitanalyse (2,85 – 3,15 nm, s. Abb. 9.21 links).

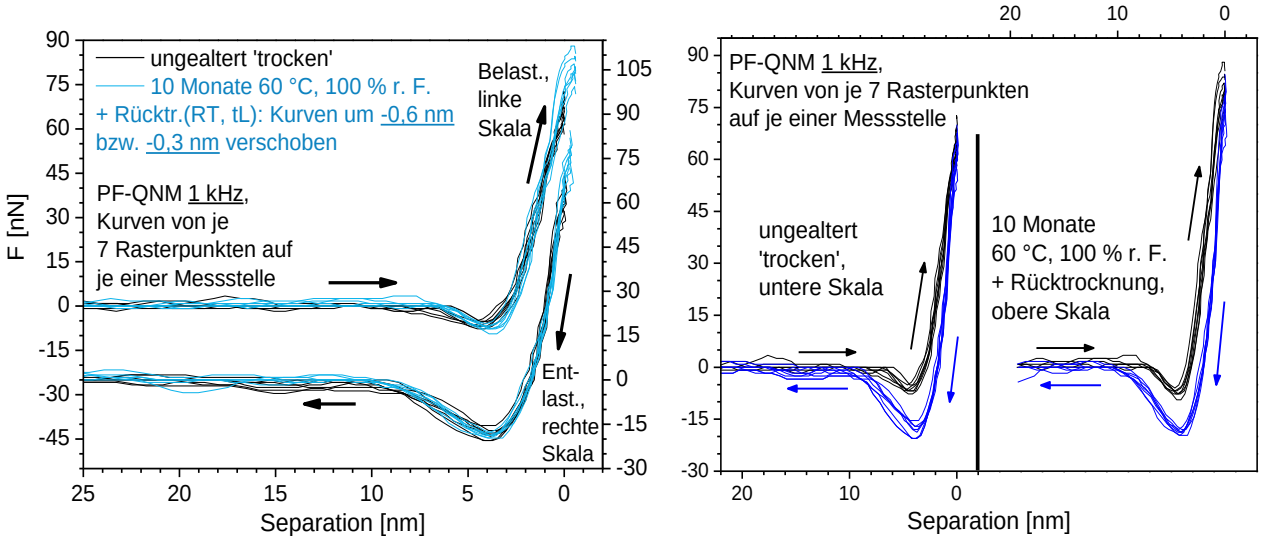


Abb. 9.23: Kraft-Separations-Kurven der PeakForce QNM mit 1 kHz von PU9010 im trockenen Referenzzustand sowie nach 10 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und Rücktrocknung (je 6 – 7 zufällig ausgewählte Rasterpunkte einer Messstelle): gemeinsame Skala für je Be- und Entlastung nach Offsetkorrektur der Kurven für 10 Monate Alterung (links, Belastung: -0,6 nm, Entlastung: -0,3 nm) und separate Skalen für die Materialzustände (rechts, horizontaler Versatz)

Zuletzt sei erwähnt, dass die Kurven der 10 Monate lang gealterten Probe auf eine etwas zu hohe Sync Distance hinweisen: In der Nähe der PeakForce sind Be- bzw. Entlastungsast leicht rechts- bzw. linksgekrümmt und überlappen folglich nicht (s. Abb. 9.23 rechts)[358]. Verwunderlich ist dabei, dass eine derartige Korrumpierung nicht im Fall der ungealterten Probe zu finden ist, obwohl der Einbau- und Laserjustierungszustand derselbe ist und die gleiche Sync Distance verwendet wurde. Aus pragmatischer Sicht bedeutet dies, dass die Sync Distance während einer Messreihe u. U. nachjustiert werden muss. Leider sind die Messkurven in der Echtzeitansicht des Messprogramms nur sehr klein dargestellt, d. h. kleinere Fehler in der Sync Distance fallen i. d. R. nicht auf (vgl. Messungen an Polystyrol, Kap. 6.1.4.3). Es müssten also stets Messkurven aufgenommen und in *NanoScope Analysis* manuell analysiert werden, um die Sync Distance anzupassen. Dieser Prozess ist sehr aufwändig. Somit ergibt sich als Verbesserungsvorschlag für die Methodik, die Echtzeitansicht der Messkurven im Messprogramm zu vergrößern.

[358] Der Fehler in der Sync Distance ist im vorliegenden Beispiel so klein, dass die Messkurven bei Kräften unterhalb der PeakForce nicht merklich korrumpiert werden.

9.2 Industrieklebstoff Körapur

9.2.1 Chemie und Morphologie gemäß IR-Spektroskopie (Körapur)

Die IR-spektroskopische Diskussion von Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 29/100 % r. F. beschränkt sich auf gealterte Proben im rückgetrockneten Zustand (je 1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur), da die IR-Banden von Körapur im feuchten Zustand gemäß Kap. 8.2.1 keine Unterschiede zum trockenen Zustand aufweisen. Im besagten Kapitel wurde außerdem konstatiert, dass die im trockenen Referenzzustand noch knapp nachweisbaren Carbodiimidgruppen binnen eines Monats bei 60 °C, 100 % r. F. durch die Reaktion mit Wasser (zu Harnstoff) konsumiert werden, sodass die Bande ihrer asymmetrischen Streckschwingung nicht mehr sichtbar ist. Dementsprechend wird ihr Absorptionsbereich bzw. der bandenfreie Bereich von 2400 – 1820 cm^{-1} im Folgenden stets ausgelassen.

Vor der Betrachtung der IR-Spektren des Bulks wird ein unerwarteter Langzeitalterungseffekt vorgestellt, welcher im Fall der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (nicht aber bei 60 °C, 29 % r. F.) auftaucht: Ab etwa 5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. ist an der Oberfläche der IR-Proben ein dünner, weiß-matter Feststofffilm zu sehen[359]. Im Spektrum äußert sich dieser durch eine Intensitätsabnahme der für Körapur typischen Banden und durch die Entstehung neuer Banden. Dies kann anhand der IR-Spektren für die Oberfläche einer 5 bzw. 8 Monate lang gealterten Probe im Vergleich zu jenen des trockenen Referenzzustands nachvollzogen werden (Abb. 9.24).

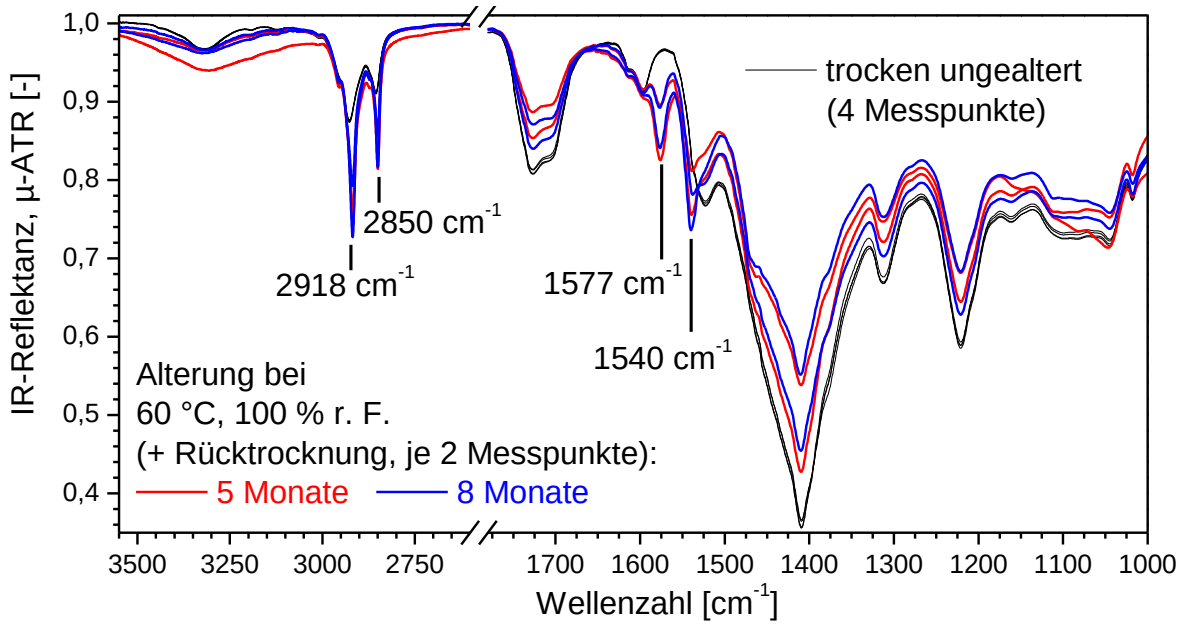


Abb. 9.24: µ-ATR-Spektren der Oberfläche von Körapur im trockenen Referenzzustand sowie nach 5 bzw. 8 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F. (+ 1 Monat Rücktrocknung). Bandenfreie Bereiche sowie Bereiche ohne klar erkennbare Unterschiede zwischen den Materialzuständen sind ausgelassen.

[359] Der optische Unterschied zu Proben ohne diesen Film ist leider so schwach, dass er nicht erfolgreich fotografisch (Makrokamera) dokumentiert werden konnte.

Besonders markant sind dabei die Intensitätszunahme der Methylenstreckschwingungsbanden bei 2918/2850 cm^{-1} und die neuen Banden bei 1577/1540 cm^{-1}. Genauere Aussagen über die Identität des Films sind durch dessen Messung in ‚Reinform' möglich. Hierfür wurden mit dem Film beschichtete Proben vorsichtig am ATR-Kristall abgestreift und der Film somit auf den Kristall übertragen. Derart aufgenommene IR-Spektren sind in Abb. 9.25 zu sehen, und zwar für den Film einer Probe im feuchten Zustand und für eine rückgetrocknete Probe. Die Spektren der beiden Zustände sind bis auf den unterschiedlichen Absorptionsuntergrund bei 1400 – 800 cm^{-1} und die im feuchten Zustand vorhandene Wasserstreckschwingungsbande (3600 – 3000 cm^{-1}) gleich und zeichnen sich durch die mit farbigen Linien gekennzeichneten Banden aus. Hierzu zählen neben den bereits in Abb. 9.24 sichtbaren Banden (2916/2849/1575/1540 cm^{-1}) die Peaks bei 1470 cm^{-1} und 720 cm^{-1}. Letztere können, wie die Streckschwingungsbanden bei 2916/2849 cm^{-1}, den Methylengruppen zugeordnet werden (Scher- bzw. Schaukelschwingung). Zudem sind auch die Streckschwingungsbanden der Methylgruppe (bei 2956 und 2874 cm^{-1}) angedeutet.

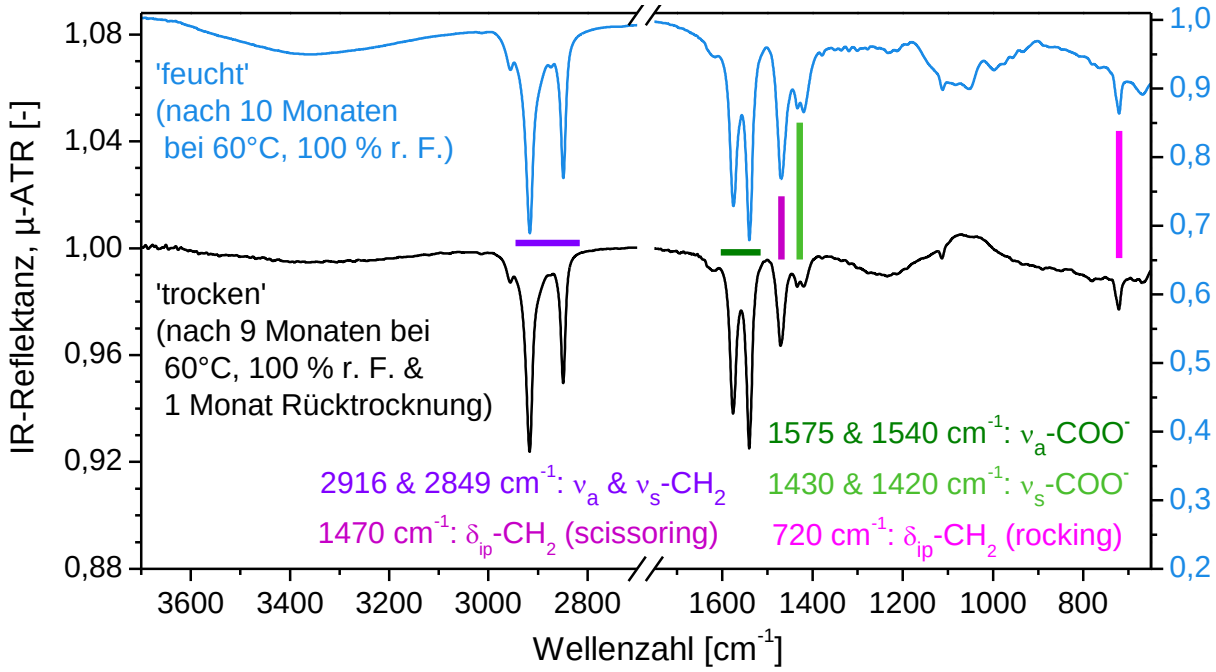


Abb. 9.25: µ-ATR-Spektren (bandenfreier Bereich ausgelassen) des Films, der auf der Oberfläche von Körapur während der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (hier: nach 9 bzw. 10 Monaten) entsteht: ‚feuchter' sowie ‚trockener' Zustand nach 1 Monat Rücktrocknung bei Raumtemperatur

Als markante, noch nicht zugeordnete Peaks verbleiben somit jene bei 1575/1540/1430/1420 cm^{-1}. Eine Suche im Bandenkatalog [136] führte diesbezüglich zu einem einzigen Verdacht, nämlich dem Carboxylatanion ($-COO^-$). Dessen asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingung absorbieren bei 1610 – 1515 cm^{-1} bzw. 1495 – 1315 cm^{-1} [136] und somit in genau jenen Bereichen, in denen die noch nicht identifizierten Banden liegen. Gemäß dieser Zuordnung besteht der Film also aus einem Carboxylatsalz mit einem organischen Rest aus überwiegend Methylengruppen und einen kleineren Anteil an Methylgruppen. Für das zugehörige Metallkation kommt dabei konkret

Calcium infrage, da die asymmetrische Streckschwingung dann genau bei den hier gefundenen Frequenzen (1575 cm^{-1} und 1540 cm^{-1}) absorbiert [301, 302][360]. Der somit vorliegende Verdacht auf Calciumcarboxylat wurde durch eine Internetrecherche bestätigt und weiter eingeengt: Es handelt sich um Calciumstearat, das Calciumsalz der n-Octadecansäure. Die Überstimmung von obigem IR-Spektrum mit jenem von Calciumstearat kann u. a. mithilfe von [301, 304, 305] verifiziert werden, und die zugehörige Strukturformel (ohne Berücksichtigung des Koordinationszustands und der Resonanzstrukturen des Carboxylations) ist in Abb. 9.26 zu sehen.

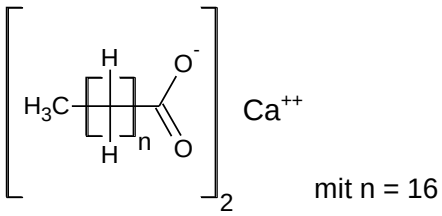


Abb. 9.26: Strukturformel von Calciumstearat (ohne Berücksichtigung des Koordinationszustands und der Resonanzstrukturen des Carboxylations)

Calciumstearat ist ein weißer, in Wasser kaum löslicher Feststoff (Schmelzpunkt bei 155 – 180°C [301, 306]) und wird in der Industrie u. a. als Schmier- bzw. Trennmittel, Stabilisator oder Säurefänger verwendet [301, 306, 307]. In Körapur fungiert es als Additiv womöglich als Säurefänger, also als Hydrolyseschutz der Urethangruppen sowie der in Körapur vorhandenen Estergruppen. Gemäß dem Nachweis des Films ab ca. 5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. migriert Calciumstearat im Fall dieses Alterungsregimes in Richtung Probenoberfläche und desorbiert schließlich. Gemäß der gleichen Bandenintensitäten der mit Calciumstearat bedeckten Probenoberflächen nach 5 bzw. 8 Monaten Alterung (Abb. 9.24) ist die Desorption nach spätestens 5 Monaten abgeschlossen. Da es im Fall der Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. bis mind. 12 Monaten zu keiner nachweisbaren Filmbildung kommt, hängt das Desorptionsbestreben von Calciumstearat[361] offenbar vom Wassergehalt (in Körapur und ggf. auch in der Umgebungsluft) ab. Thermodynamisch ist dies dahingehend zu deuten, dass das Wasser das chemische Potential von Calciumstearat in der PU-Matrix gegenüber jenem in feuchter Luft erhöht. Kinetische Unterschiede sind als Mitursache für die Abhängigkeit vom Alterungsregime (Luftfeuchte) ebenfalls denkbar, da die molekulare Beweglichkeit der PU-Matrix bei 60 °C, 100 % r. F. deutlich höher ist als bei 60 °C, 29 % r. F. (s. Kap. 8.2.2).

Der Calciumstearatfilm wurde von den betroffenen IR-Proben (≤ 5 Monate bei 60 °C, 100 % r. F.) mit einem mit Ethanol getränkten Wattestäbchen abgewischt, um den Bulk von Körapur zugänglich

[360] Die Existenz mehrerer Banden der asymmetrischen Streckschwingung von Carboxylat ist allgemein auf verschiedene Koordinationszustände innerhalb des Carboxylatsalzes zurückzuführen (Art der Bindung der Carboxylatgruppe zu den Metallkationen) [136, 302, 303].

[361] Wenn Calciumstearat in der Formulierung von Körapur tatsächlich als Säurefänger gedacht ist, stellt das Bestreben zur Desorption in der Praxis selbstverständlich ein grundsätzliches Problem dar (Senkung der Alterungsbeständigkeit). Wahrscheinlich wird dieses Problem in meisten Anwendungsfällen nicht virulent, da die Umgebungsluft in der Praxis i. d. R. deutlich weniger feucht ist als die hier als Alterungsmedium fungierende gesättigte Luft bei 60 °C.

zu machen und somit die Langzeitalterung des Bulks bei 60 °C, 100 % r. F. untersuchen zu können. Die so erhaltenen IR-Spektren sind in Abb. 9.27 für die 10 und 12 Monate lang gealterten Proben zusammen mit jenen des trockenen Referenzzustands und einer kurzzeitgealterten Probe (1 Monat bei 60 °C, 100 % r. F.) dargestellt. Die Spektren unterscheiden sich größtenteils nicht voneinander; lediglich bei den Carbonylstreckschwingungen (1770 – 1650 cm^{-1}) scheint die Bandenintensität leicht zuzunehmen und bei der asymmetrischen Carbonatstreckschwingung (bei 1410 cm^{-1}) abzunehmen. Allerdings ist dieser optische Eindruck alleinstehend nicht belastbar, da in den betroffenen Wellenzahlbereichen auch Basislinienschwankungen angedeutet sind (s. allgemein tieferes Niveau der Spektren für 10 und 12 Monate Alterung bei 1760 – 1570 cm^{-1} und höheres Niveau bei 1500 – 1040 cm^{-1}). Zur Klärung möglicher Veränderungen werden deswegen die Peakflächen einiger Banden betrachtet, nämlich jene der aliphatischen Streckschwingungen (3050 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1}) und die damit normierten Flächen der Aminstreckschwingungsbande (bei 3300 cm^{-1}) sowie jene der oben andiskutierten Carbonyl- und asymmetrischen Carbonatstreckschwingung.

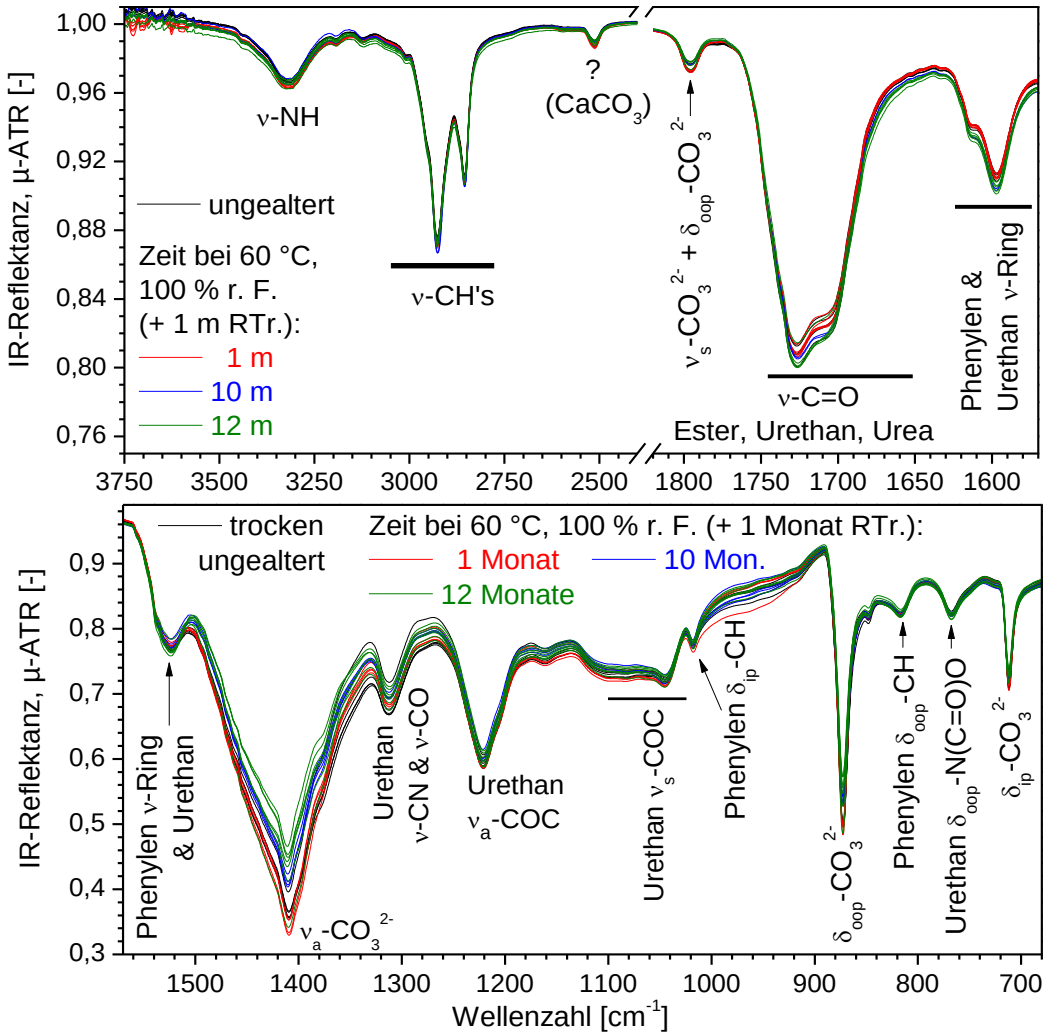


Abb. 9.27: µ-ATR Spektren von Körapur nach bis zu 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und Rücktrocknung (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, ‚RTr.'). Die Messung von mind. 5 Monate gealterten Proben erfolgte jeweils nach Entfernen des Calciumstearatfilms.

Wie in Abb. 9.28 zu sehen ist, sind im Rahmen der Messstreuung bei keiner der ausgewerteten Banden (Integrationsgrenzen s. Anhang, Kap. 13.2.2) alterungsbedingte Tendenzen vorhanden. Insgesamt liefert die IR-Spektroskopie also keine Hinweise auf eine chemische Degradation bzw. die für Körapur grundsätzlich denkbaren Alterungsreaktionen (Hydrolyse der Urethan- und/oder Estergruppen sowie Oxidation der MDI-Segmente, s. Kap. 3.3,)[362] für die Langzeitalterung von bis zu 1 Jahr bei 60 °C, 100 % r. F.

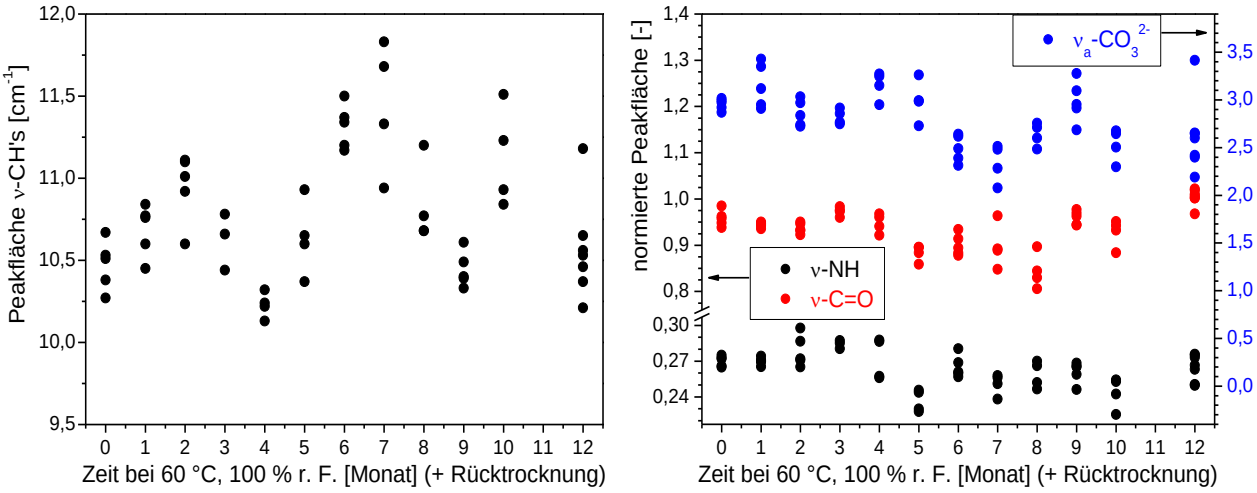


Abb. 9.28: Peakfläche des Bandenensembles der CH-Streckschwingungen (links) und damit normierte Peakflächen der Banden der Amin- (NH), Carbonyl- (C=O) und asymmetrischen Carbonat- (CO_3^{2-}) Streckschwingung (rechts) von gealtertem, rückgetrocknetem (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) Körapur als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F.

Analoge Daten (Spektren, Peakflächen) sind in Abb. 9.29 und Abb. 9.30 für 60 °C, *29 % r. F.* visualisiert. Sie zeigen keine Veränderungen mit zunehmender Alterungszeit, d. h. auch für geringere Alterungsfeuchten ist IR-spektroskopisch keine chemische Degradation nachweisbar[363].

[362] Die *Hydrolyse der Urethangruppe* macht sich IR-spektroskopisch allg. durch eine Intensitätsabnahme der Carbonylbande und die Entstehung einer OH-Streckschwingungsbande (Carboxylgruppen) bemerkbar, und die *Oxidation der MDI-Segmente* durch eine Intensitätszunahme bei der Carbonylbande und eine Abnahme der CH-Streckschwingungsbande (s. auch Fußnote 330). Die *Hydrolyse der Estergruppen* äußert sich grundsätzlich durch eine Intensitätsabnahme der COC-Streckschwingungsbanden und durch die Entstehung einer OH-Streckschwingungsbande. Für Körapur ist der Nachweis problematisch, da die Esterbanden fast vollständig durch die Urethanbanden maskiert werden: Die Absorption der Ester-Carbonyle bei 1744 cm^{-1} ist in Körapur (vs. in dessen Alkoholkomponente, s. Kap. 4.2.1.1 und 13.2.1) nicht diskriminierbar infolge der Absorption der Urethan-Carbonyle, und die COC-Banden bei 1280 – 990 cm^{-1} (s. Kap. 4.2.1.1 und 13.2.1) sind wegen der Überlagerung mit den COC-Banden von Urethan nur noch durch den schwachen Peak bei 1164 cm^{-1} angedeutet. Zudem ist die Detektion der nur schwach absorbierenden OH-Gruppen unwahrscheinlich.
Spektrale Änderungen infolge der Desorption von Calciumstearat sind ebenfalls abwesend. Dies war zu erwarten angesichts der fehlenden Nachweisbarkeit bei den ungealterten Proben, insb. im überlappungsfreien bzw. -armen Absorptionsbereich der asymmetrischen Carboxylatstreckschwingung (bei 1577 und 1540 cm^{-1}). Offensichtlich ist Calciumstearat in ungealtertem Körapur so schwach konzentriert, dass seine Banden unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Erst durch die alterungsbedingte Anreicherung *an der Probenoberfläche* kommen IR-spektroskopisch nachweisbare Konzentrationen zustande.

[363] Es sei erwähnt, dass das bei den IR-Proben für 60 °C, *100 % r. F.* zunächst noch knapp nachweisbare Carbodiimid (s. Kap. 8.2.1) beim Ansatz für 60 °C, *29 % r. F.* bereits vor der Alterung *nicht* nachweisbar ist; folglich spielt seine Konsumption während der Alterung bei den Proben für 60 °C, *29 % r. F.* keine Rolle.

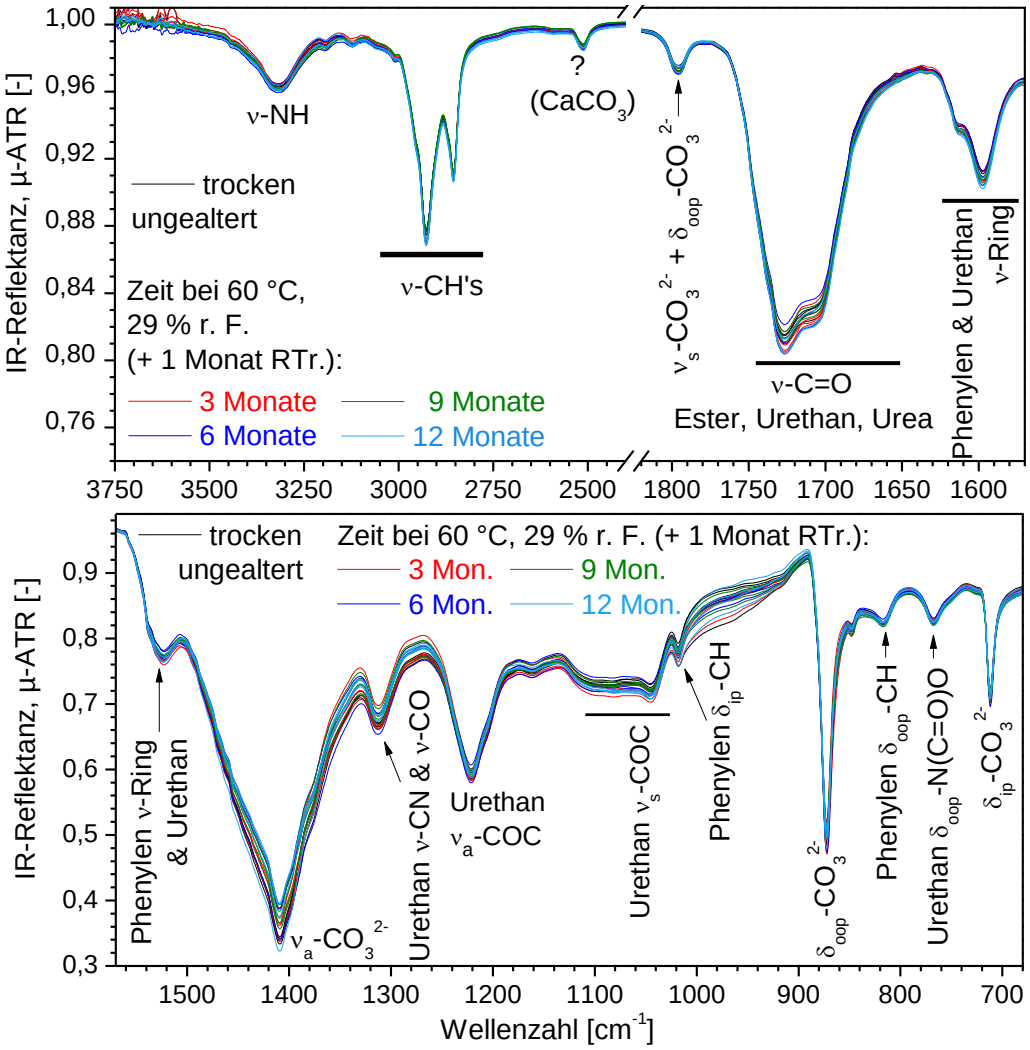


Abb. 9.29: µ-ATR Spektren von Körapur nach bis zu 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. und Rücktrocknung (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur, ‚RTr.')

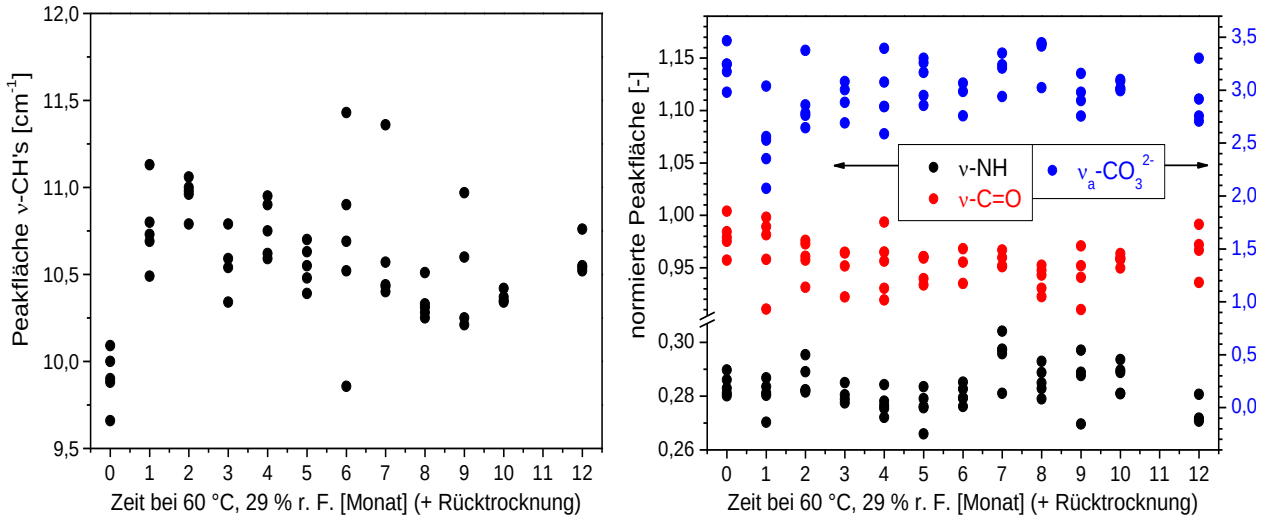


Abb. 9.30: Peakfläche des Bandenensembles der CH-Streckschwingungen (links) und damit normierte Peakflächen der Banden der Amin- (NH), Carbonyl- (C=O) und asymmetrischen Carbonat- (CO_3^{2-}) Streckschwingung (rechts) von gealtertem, rückgetrocknetem (1 Monat in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) Körapur als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 29 % r. F.

Vor dem Hintergrund ihrer fehlenden IR-spektroskopischen Nachweisbarkeit sind die Hydrolyse von Urethan- und Estergruppen und die Oxidation der MDI-Segmente während der einjährigen hygrothermalen Alterung bei 60 °C maximal nur schwach ausgeprägt. Die Ergebnisse für PU9010 zeigen jedoch, dass sich eine Netzwerkdegradation auch ohne IR-spektroskopische Nachweisbarkeit in den makroskopischen Eigenschaften teils klar bemerkbar machen kann (s. Kap. 7.1.4 und 9.1). Tatsächlich gibt bei Körapur, ähnlich wie bei PU9010, die Probenoptik einen Hinweis auf chemische Degradation: Wie anhand von Abb. 9.31 ersichtlich, kommt es nach ca. 6 Monaten Alterung bei 60 °C, *29 % r. F.* zu einer progressiven Vergilbung. Da die Isocyanatkomponente von Körapur genau wie bei PU9010 auf MDI basiert, ist als zugehöriger Alterungsmechanismus ebenfalls die Oxidation der Methylengruppen zwischen den Phenylenringen denkbar (s. Kap. 9.1.1.1)[364]. Interessant bei der Vergilbung von Körapur ist, dass sie *nicht* im Fall der Alterung bei 60 °C, *100 % r. F.* auftaucht. Als plausible Erklärung kommt infrage, dass die Vergilbung auf (Oxidations-)Reaktionen mit Sauerstoff beruht und dessen Konzentration bzw. Aktivität in Körapur bei der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. kleiner ist als bei der Alterung in weniger feuchter Luft (60 °C, 29 % r. F.)[365]. Möglicherweise spielt sogar die Desorption von Calciumstearat im Fall der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. eine Rolle, und zwar als Expositionsschutz der Probenoberfläche gegenüber dem Luftsauerstoff. Ungeachtet der genauen Ursachen sind die hier konstatierten Unterschiede zwischen den beiden Alterungsluftfeuchten (Vergilbung, Desorption von Calciumstearat) Beispiele dafür, dass Langzeitprozesse während der hygrothermalen Alterung vom Wassergehalt abhängen. In dieser Arbeit wurde dieser Thematik nicht weiter nachgegangen (keine kalorischen und mechanischen Langzeituntersuchungen für 60 °C, 29 % r. F.); sie sollte in zukünftigen Arbeiten vertieft werden.

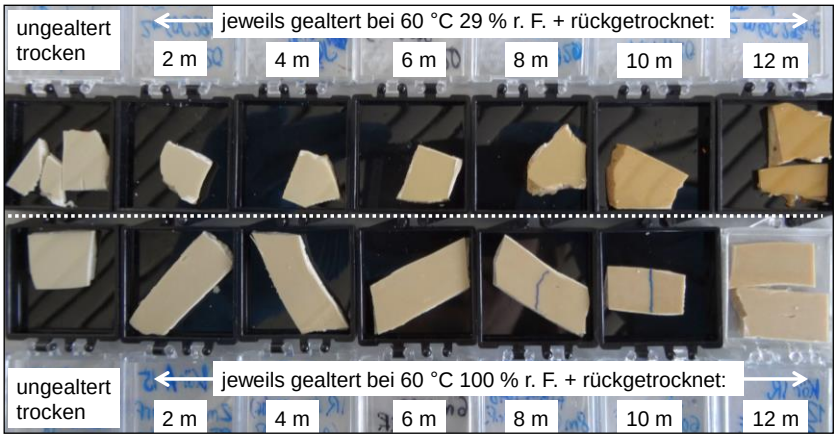


Abb. 9.31: IR-Proben von Körapur in verschiedenen Alterungszuständen: ungealtert vs. bis zu 12 Monate (‚m') gealtert bei 60 °C, 29 % r. F. (oben) bzw. bei 60 °C, 100 % r. F. (unten)

[364] Es sei daran erinnert, dass die Alterung ohne Lichtexposition abläuft und photochemische Prozesse hier als Ursache für Vergilbung entfallen. Bei Körapur kommt außerdem die Oxidation von Ethersegmente nicht infrage, da sie nicht vorhanden sind (Körapur = Polyester-PU)

[365] Eine geringere Sauerstoffkonzentration im Fall der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. wäre thermodynamisch dahingehend zu erklären, dass Wasser das chemische Potential von Sauerstoff in Körapur erhöht und die Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoff in Körapur mit steigendem Wassergehalt folglich sinkt (s. Kap. 7.2.2: Wassergehalt für 60 °C, 100 % r. F. bei 2 – 4 m% vs. nur 0,27 m% bei 60 °C, 29 % r. F.).

9.2.2 Kalorische Eigenschaften (Körapur)

9.2.2.1 Kalorischer Glasübergang

Zur Betrachtung des kalorischen Glasübergangs von Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. sind in Abb. 9.32 links DSC-Kurven sowohl für den anfänglich noch feuchten (Heizlauf 1) als auch den rückgetrockneten Zustand (Heizlauf 3 derselben Messung) visualisiert. Im Heizlauf 1 sind neben dem kalorischen Glasübergang die bereits bei der Kurzzeitalterung identifizierten thermischen Ereignisse (s. Kap. 8.2.2) bemerkbar, nämlich die Desorption von Wasser (breiter endothermer Peak ab 40 – 60 °C) und die Phasenumwandlung erster Ordnung (endothermer Peak bei -2 °C). Letztere betrifft, analog zu PU9010 und wie in Kap. 8.2.2 bereits erwähnt, die sich in der feuchten PU-Matrix befindlichen Wassercluster (Diskussion in Abschnitt 9.2.2.2).

Der kalorische Glasübergang der *feuchten* Proben ist wegen der Überlagerung mit den Peaks von Wasserdesorption und Phasenumwandlung nur schwer bewertbar. Hier sei auf die aus den Kurven

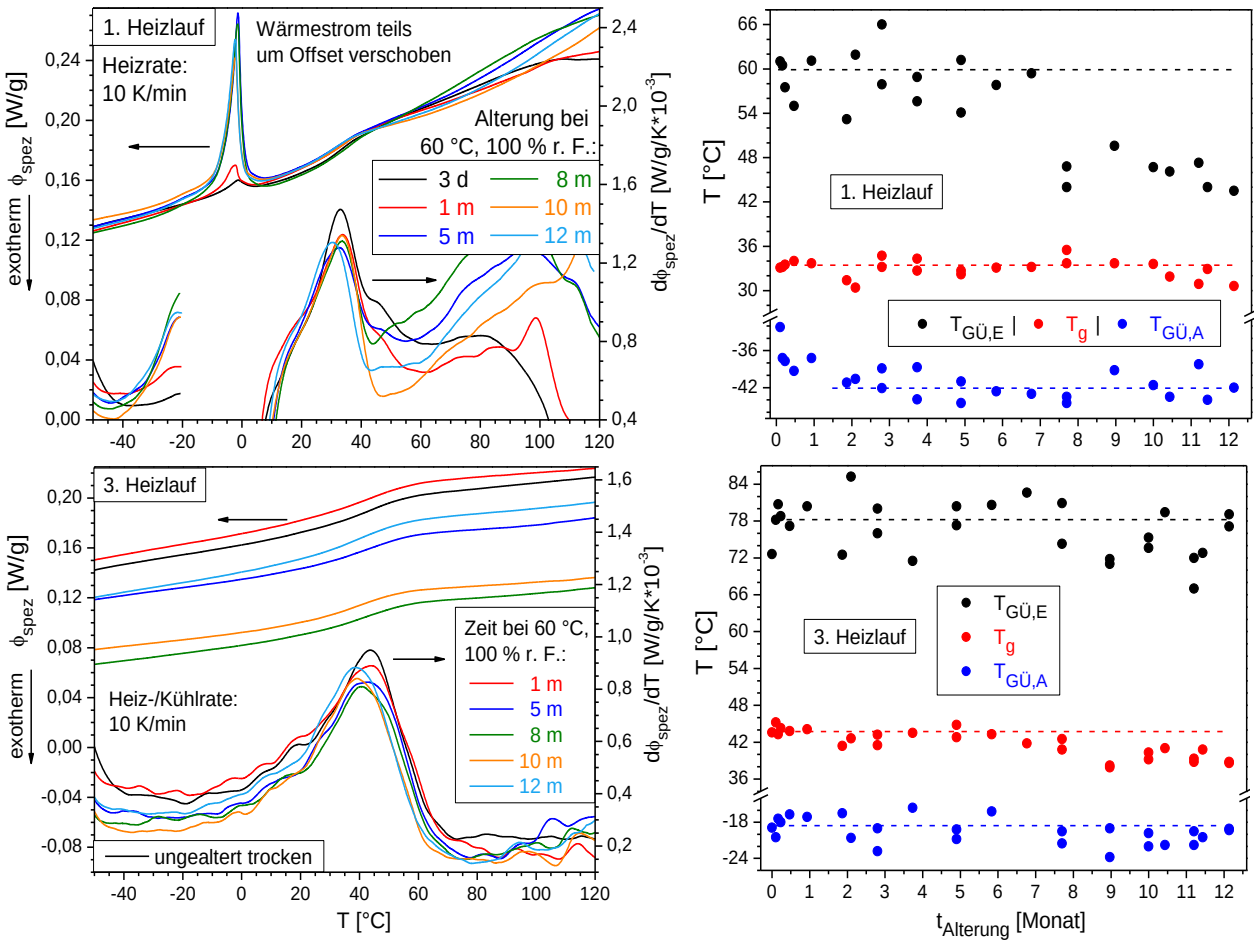


Abb. 9.32: DSC-Kurven (spezifischer Wärmestrom und dessen erste Ableitung nach der Temperatur, jeweils links) und charakteristische Temperaturen des kalorischen Glasübergangs (Anfangstemperatur $T_{GÜ,A}$, Glasübergangstemperatur T_g, Endtemperatur $T_{GÜ,E}$, jeweils rechts) für Körapur während bis zu 12 Monaten (‚m') Alterung bei 60 °C und 100 % r. F.: Heizlauf 1 (oben, Bereich zwischen -20 °C und 5 °C in den Ableitungskurven zwecks Übersicht ausgelassen) und Heizlauf 3 (unten)

abgelesenen charakteristischen Temperaturen verwiesen, welche in Abb. 9.32 oben rechts gegen die Alterungszeit aufgetragen sind. Bei der Anfangstemperatur ist eine Abnahme während der ersten drei Monate zu verzeichnen, welche gemäß den Ableitungskurven klar mit der wachsenden Überlagerung mit dem Umwandlungspeak korreliert (s. Wärmestromkurven: signifikantes Peakwachstum zwischen 1 Monat und 5 Monaten Alterung) und dementsprechend nicht als realer Effekt zu werten ist. Im Fall der abgelesenen Endtemperatur kommt es zu einer Abnahme ab ~7 Monaten, was das ‚Verschwinden' der Hochtemperaturschulter bei ca. 45 °C in den Ableitungskurven wiedergibt. Letztere wird bis ca. 5 Monaten schwächer und ist ab spätestens 8 Monaten nicht mehr zu sehen. Das Schwächerwerden der Hochtemperaturschulter ist nicht sicher im Sinne einer Änderung der kooperativen Beweglichkeit interpretierbar, da sie mit der Wasserdesorption überlagert (ab 40 – 60 °C, s. o.) und die Wasserkonzentration auch während der Langzeitalterung steigt (s. Kap. 7.2.2). Als nicht korrumpierter Anteil des kalorischen Glasübergangs im feuchten Zustand verbleibt somit der Bereich um die Glasübergangstemperatur. Letztere ist, gemäß Abb. 9.32 oben rechts, bis ca. 8 Monaten Alterung konstant. Die in diesem Zeitraum ablaufende zweite Wasseraufnahmephase bzw. das Wachstum der Wassercluster (s. Abschnitt 9.2.2.2) haben also keine Auswirkung auf T_g. Ob Gleiches auch für die kooperative Beweglichkeit als Ganzes gilt, kann wegen der nicht sicher interpretierbaren Nieder- und Hochtemperaturflanken allerdings nicht beurteilt werden. Angesichts der über die Zugversuche (Kap. 9.2.3.2) detektierten weiteren Weichmachung handelt es sich beim Schwächerwerden bzw. Verschwinden der Hochtemperaturschulter wahrscheinlich um einen realen (beweglichkeitserhöhenden) Effekt. Zwischen 8 – 9 und 12 Monaten Alterung sinkt T_g um ca. 3 K. Die Ableitungskurven für 10 und 12 Monate in Abb. 9.32 oben links bestätigen dabei, dass dies ein realer Effekt ist, denn die gesamte Hochtemperaturflanke ($> T_g$) liegt jeweils bei etwas kleineren Temperaturen im Vergleich zu den Kurven für kürzere Alterungszeiten. Gemäß diesem Effekt nimmt die kooperative Beweglichkeit im feuchten Materialzustand also ab etwa 8 Monaten zu. Als Alterungsmechanismus hierfür kommt, angesichts der fehlenden Auswirkung der Langzeitwasseraufnahme auf T_g, nur die chemische Degradation des PU-Netzwerks infrage (s. Kap. 9.2.1).

Das Fazit einer degradationsbedingten Zunahme der kooperativen Beweglichkeit wird durch den kalorischen Glasübergang im gealterten, *rückgetrockneten* Zustand bestätigt (Abb. 9.32 unten, verlässlich auswertbar dank Abwesenheit von Desorptions- und Umwandlungspeak). Dessen charakteristischen Temperaturen (Abb. 9.32 unten rechts) sind bis etwa 7 Monaten Alterung konstant und nehmen danach leicht ab, wobei die Abnahme im Fall von T_g in Relation zur Wertestreuung am besten auflösbar ist (ΔT_g = -3 K). Analog dazu ist auch in den Ableitungskurven zu sehen, dass sich der kalorische Glasübergang als Ganzes ab ca. 8 Monaten zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die kooperative Beweglichkeit im rückgetrockneten Zustand nimmt also ab 7 – 8 Monaten Alterung leicht zu, wobei dies wie beim feuchten Zustand mit dem Netzwerkabbau infolge einer chemischen Degradation zu erklären ist. Das nur schwache Ausmaß der Beweglichkeitszunahme zeigt dabei,

dass Körapur eine gute Stabilität gegenüber hygrothermalem Angriff bei 60 °C besitzt[366]. Zuletzt sei erwähnt, dass die Desorption von Calciumstearat (bis ~5 Monaten Alterung, Kap. 9.2.1) die kooperative Beweglichkeit nicht beeinflusst (konstant bis 7 – 8 Monaten, s. o.). Dies spricht dafür, dass seine Konzentration in der Formulierung von Körapur nur klein ist.

9.2.2.2 Phasenumwandlungen

Dass es nicht nur bei PU9010, sondern auch bei Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. zur Bildung von Wasserclustern kommt, wurde an diversen Stellen der vorigen Kapitel bereits erwähnt. Der explizite Beweis hierfür kann, wie auch bei PU9010, anhand der Umwandlungspeaks in den DSC-Kurven erbracht werden.

Wie in Abb. 9.33 (links oben und unten) einsehbar ist, treten bei Körapur Peaks auf, deren Temperaturlage und Form jenen von PU9010 sehr gleichen, und zwar der Peak im ersten Kühllauf bei -47 °C (vgl. PU9010: -45 °C, s. Kap. 9.1.2.2) und der Peak im ersten Heizlauf bei ca. -2 °C (= Wert für PU9010). Zudem ist ihre Phänomenologie bzgl. Alterungszeit und Wasserkonzentration völlig analog zu PU9010: Die Umwandlungsenthalpie (normiert auf Masse der Probe[367]) nimmt während der ersten Monate zu (Abb. 9.33 links oben und Mitte: bis ~5 Monate 60 °C, 100 % r. F.), und im rückgetrockneten Zustand sowie für kleine Alterungsfeuchten bzw. Wasserkonzentrationen sind die Peaks nicht vorhanden (Abb. 9.33 rechts oben). Konkret tauchen sie erst ab 3 d 60 °C, 100 % r. F. bzw. einer Wasserkonzentration von ~1,2 m% (ca. 63 % der Sättigungskonzentration der ersten Wasseraufnahmephase) auf. In Anbetracht der Analogie zu PU9010 und in Übereinstimmung mit der in Kap. 9.1.2.2 diskutierten Literatur können die Peaks im ersten Kühl- bzw. Heizlauf dem ‚Gefrieren' bzw. ‚Schmelzen' von Wasserclustern[368] zugeordnet werden[369]. Dabei sei erneut darauf hingewiesen, dass Temperaturlage und Form des ‚Gefrierpeaks' bei -47 °C deutlich von jenen des Bulkwassers abweichen, d. h. die zugehörigen Wassercluster sind eine Mischphase und besitzen eine andere Struktur als Wasser in der Reinphase (vgl. Kap. 9.1.2.2). Gemäß der zu PU9010 sehr ähnlichen Temperaturlage und Form des ‚Gefrierpeaks' hängt der Aufbau dieser Mischphase maximal nur wenig von der chemischen Natur der darin gelösten Netzwerkketten ab (hier: MDI- und Ethersegmente bei PU9010 vs. MDI- und Estersegmente bei Körapur).

[366] Dies zeigt, dass die hygrothermale Beständigkeit von Polyester-PUs (konkret: Hydrolysebeständigkeit der Polyestersegmente) nicht zwangsläufig schlecht ist. Bei Körapur tragen erwartungsgemäß die chemischen Vernetzungsknoten zur Hydrolysestabilität bei (vgl. [107] und Fußnote 33); zudem spielt wahrscheinlich auch Calciumstearat als Säurefänger (bis ~5 Monaten, danach desorbiert, s. o.) eine stabilisierende Rolle.

[367] Spezifische, d. h. auf die *zugehörige Phase* bezogene Umwandlungsenthalpien sind (wie auch bei PU9010) leider nicht bestimmbar, da der Phasenanteil jeweils nicht bekannt ist. Stattdessen wurde lediglich auf die Probenmasse normiert.

[368] Die Anführungsstriche sollen signalisieren, dass das Wasser in den Clustern nicht als Reinphase, sondern als Mischphase vorliegt, s. auch Fußnote 343.

[369] Bei PU9010 war es außerdem möglich, über die Optik der Proben auf die Existenz von Wasserclustern zu schließen (Trübung). Bei Körapur entfällt dies, da die Proben bereits im trockenen Referenzzustand (infolge der Präsenz der Calcitpartikel) opak sind.

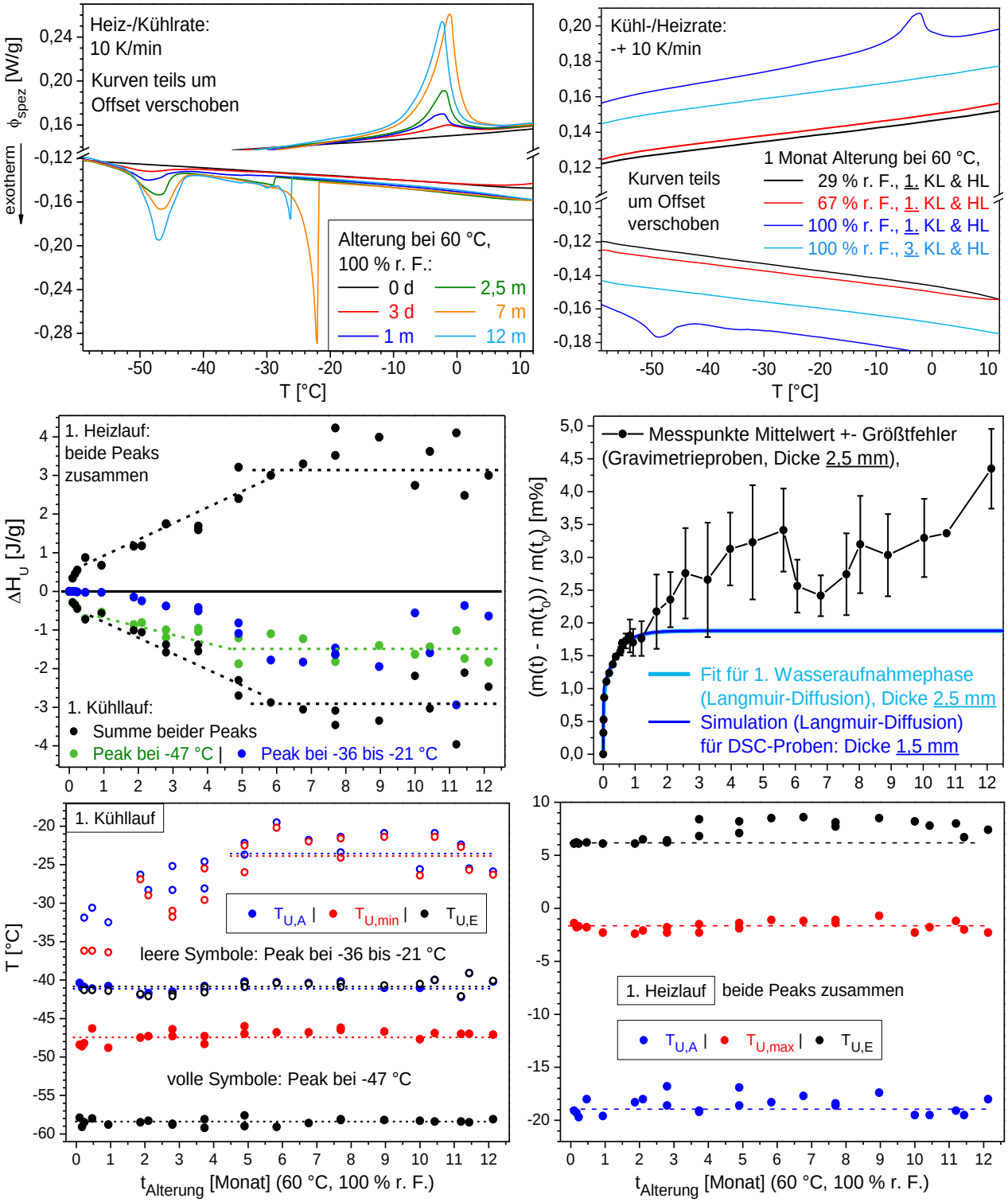


Abb. 9.33: DSC-Messungen für Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (‚m' = Monat)
Oben: Wärmestromkurven im Bereich der im ersten Kühl-Heiz-Zyklus beobachteten Phasenumwandlungen (links) sowie Vergleich mit dem dritten Kühl-Heiz-Zyklus (nach *in situ*-Rücktrocknung) und mit dem ersten Kühl-Heiz-Zyklus für 1 Monat Alterung bei kleineren Luftfeuchten (rechts)
Mitte: Spezifische Umwandlungsenthalpien (normiert auf Probenmasse vor Start der Messung) der Peaks im Kühl- bzw. Heizlauf 1 (links) und zugehörige Wasserkonzentration gemäß Gravimetrie (rechts). Die DSC-Proben sind dünner als jene der Gravimetrie (1,5 mm vs. 2,5 mm), was hier aber gemäß der Simulation der ersten Wasseraufnahmephase keine sichtbare Rolle spielt.
Unten: Anfangs-, Extremums- und Endtemperaturen der Peaks im ersten Kühl- bzw. Heizlauf

Im Gegensatz zu PU9010 taucht bei Körapur ab etwa 7 d bei 60 °C, 100 % r. F. ein *zusätzlicher exothermer Peak* auf, dessen Minimum zunächst bei -36 °C liegt und mit steigender Umwandlungsenthalpie auf bis zu -21 °C ansteigt (s. Abb. 9.33 unten links). In letzterem Fall gleicht der Peak dabei sehr dem Gefrierpeak von destilliertem Wasser (s. Kap. 9.1.2.2, Abb. 9.11). Gemäß dieser Phänomenologie und der in Kap. 3.4 und 9.1.2.2 aufgegriffenen Literatur handelt es sich bei dem zweiten exothermen Peak ebenfalls um eine ‚schmelzbare' wasserreiche Phase. Die Ähnlichkeit zum Gefrierpeak von destilliertem Wasser weist dabei darauf hin, dass die Struktur von Wasser in der zugehörigen Phase von Körapur jener der Reinphase gleicht (s. auch Kap. 3.4 für einen ähnlichen Befund für ein Polyether-TPU), und das Wachstum und die Verschiebung des Peaks zu höheren Temperaturen (abnehmende Unterkühlung) sind als Größerwerden der zugehörigen Wassercluster zu deuten. Zum zugehörigen ‚Schmelzpeak' ist zu sagen, dass er nicht von jenem der bei -47 °C ‚gefrierenden' Wassercluster unterschieden werden kann: Beide überlagern so stark, dass die Heizläufe nur einen einzigen Peak zu haben scheinen (Abb. 9.33 oben links)[370]. Dies wird durch die Auftragung der Umwandlungsenthalpien gegen die Alterungszeit in Abb. 9.33 Mitte links bestätigt: Für den ‚Schmelzpeak' ergibt sich ein Verlauf, der gerade spiegelbildlich zu jenem für *beide* ‚Gefrierpeaks' ist, d. h. der ‚Schmelzpeak' umfasst das ‚Schmelzen' *beider* wasserreicher Phasen.

Körapur weist also ab einer gewissen Wasserkonzentration bei 60 °C *zwei* ‚schmelzbare' wasserreiche Phasen auf[371], wobei jene des Peaks bei -47 °C äquivalent ist zu jener in PU9010 und jene des Peaks bei -36 °C bis -21 °C der Reinphase ähnelt. Gemäß dem etwas späteren Erscheinungszeitpunkt des zweiten exothermen Peaks (nach 7 d 60 °C, 100 % r. F., vs. nur 3 d) wird für die Entstehung der zugehörigen Wassercluster eine höhere Wasserkonzentration benötigt als für die Cluster des Peaks bei -47 °C, nämlich 1,4 m% bzw. 72 % der Sättigungskonzentration der ersten Wasseraufnahmephase (vs. 1,2 m% bzw. 62 %). Für beide wasserreiche Phasen kommt es zu einem Peakwachstum bis ca. 5 – 6 Monaten (Abb. 9.33 Mitte links), d. h. der jeweilige Phasenanteil nimmt in diesem Zeitraum zu. Da das Peakwachstum zeitlich quasi deckungsgleich mit der zweiten Wasseraufnahmephase ist (s. Abb. 9.33 Mitte rechts: bis 4 – 5 Monate, danach Massekonstanz), kann der Alterungsmechanismus hinter letzterer, wie bei PU9010, der Neubildung und dem Wachstum von Wasserclustern zugeordnet werden. In diesem Zusammenhang ist noch die Frage interessant, inwieweit die PU-Matrix von Entstehung und Wachstum der Cluster bzw. von damit einhergehenden Umstrukturierungen beeinflusst wird. Im Fall von PU9010 sind keine (kooperative Beweglichkeit, Kap. 9.1.2.2) bis bestenfalls geringfügige (Viskoelastizität, Kap. 9.1.3.2) Auswirkungen zu verzeichnen. Zum Einfluss auf die kooperative Beweglichkeit von Körapur können keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, da die Überlagerung des kalorischen Glasübergangs der PU-Matrix

[370] Die fehlende Unterscheidbarkeit ist nicht verwunderlich, da die ‚Schmelzpeaks' von ‚schmelzbarem' Wasser sich allgemein kaum voneinander unterscheiden und jenem von destilliertem Wasser stark ähneln (s. Diskussion in Kap. 9.1.2.2).

[371] Wasser in Körapur liegt somit grob in mind. *drei* Formen vor: Neben den zwei ‚schmelzbaren' Formen ist das ‚nicht schmelzbare', mit der PU-Matrix wechselwirkende Wasser (Solvatationshülle) nicht zu vergessen.

mit dem ‚Schmelzereignis' und der Desorption von Wasser zu stark ist (s. Abschnitt 9.2.2.1, Einfluss auf die Viskoelastizität bzw. allgemein auf die mechanischen Eigenschaften s. Kap. 9.2.3).

Als letzter Aspekt zum Verhalten der Wassercluster soll noch die Konstanz ihrer Umwandlungsenthalpien und Peaktemperaturen ab 5 – 6 Monaten bis mind. 12 Monaten (Abb. 9.33 Mitte links) kommentiert werden. Gemäß dieser Konstanz ist die ab 5 – 6 Monaten eingestellte, phasenseparierte Morphologie stabil bzw. wird nicht messbar durch chemische Abbaureaktionen beeinflusst[372]. Neben den IR-Spektren und dem kalorischen Glasübergang demonstrieren also auch die Umwandlungspeaks die gute chemische Stabilität von Körapur bei hygrothermalem Angriff bei 60 °C.

Insgesamt zeigt die Diskussion zu den Phasenumwandlungen, dass in Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. qualitativ im Wesentlichen die gleichen Prozesse ablaufen wie in PU9010 (Bildung und Wachstum von Wasserclustern ab einer gewissen Mindestkonzentration an Wasser im Material + damit einhergehende zusätzliche Wasseraufnahme). Die Vergleichsmöglichkeit mit PU9010 erweist sich dabei als sehr nützlich. Zum Abschluss des Kapitelabschnitts soll noch auf mögliche Gründe für die Existenz zweier unterschiedlicher ‚schmelzbarer' wasserreicher Phasen in Körapur eingegangen werden: Entweder die PU-Matrix ist strukturell bzw. chemisch derart heterogen, dass sie die Bildung *zweier* Wassercluster-Mischphasen begünstigt, oder die in Körapur enthaltenen Calcitpartikel fungieren (neben den freien Volumina der PU-Matrix) als Wassersenken, in denen Wasser aggregieren kann. Gerade letztere Möglichkeit scheint plausibel, denn Wasser besitzt eine starke Adsorptionsneigung gegenüber Calcit (s. Kap. 7.2.2 bzw. Fußnote 256). In diesem Fall ist der höhere Mindestwassergehalt für die Entstehung der zur Reinphase ähnlichen wasserreichen Phase derart zu deuten, dass sich das ‚überschüssige' Wasser (d. h. das nicht zur Solvatation der Matrixketten benötigte Wasser) bevorzugt in den freien Volumina in der PU-Matrix ansammelt (vgl. Wachstum des Peaks bei -47 °C) und erst ab einem gewissen ‚Füllgrad' dieser Volumina sich *verstärkt in die Calcitpartikel einlagert*. Diese Modellvorstellung erklärt auch zumindest teilweise, warum die erreichten Werte der spezifischen Umwandlungsenthalpien in Summe (und somit der Phasenanteil der Wassercluster) bei Körapur viel größer sind als jene bei PU9010 (Körapur: ca. ±3 J/g, s. Abb. 9.33 Mitte links, vs. PU9010: ca. ±0,3 J/g, s. Kap. 9.1.2.2), obwohl die mittlere Wasserkonzentration etwa gleich ist (Körapur: ~3,2 m%, s. Abb. 9.33 Mitte rechts, PU9010: 2,67 m%, s. Kap. 7.1.3): Wasser kann nicht nur in der PU-Matrix aggregieren, sondern auch an den Calcitpartikeln[373].

[372] Vor diesem Hintergrund scheint die für 12 Monate gemessene Wasserkonzentration (Abb. 9.33 Mitte rechts) ein Ausreißer zu sein, denn ihr gegenüber dem vorigen Plateau höherer Wert (~3,2 m% vs. 4,5 m%) korreliert nicht mit einer größeren Umwandlungsenthalpie.

[373] Der den Wasserclustern in der PU-Matrix zugehörige Peak bei -47 °C von Körapur hat mit ca. -1,5 J/g (Abb. 9.33 Mitte links) auch alleinstehend eine deutlich größere maximale Umwandlungsenthalpie (bezogen auf die Probenmasse) als der analoge Peak von PU9010, d. h. der Phasenanteil der Wassercluster in der PU-Matrix ist bei Körapur viel höher als bei PU9010. Womöglich liegt das an der Präsenz diverser Additive in Körapur, die mit Wasser eine Mischphase bilden können. Außerdem ist denkbar, dass bei Körapur weniger Wasser zur Solvatisierung der Kettensegmente benötigt wird.

9.2.3 Mechanische Eigenschaften – Zugversuch (Körapur)

9.2.3.1 Übersicht: Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Alterungszeitpunkte

Das mechanische Verhalten von Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (ab 1 Monat, d. h. nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus, s. Kap. 7.2.2) wird durch die in Abb. 9.34 dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugversuche bei 60 °C widergespiegelt. Für beide Dehnraten ist eine kontinuierliche Absenkung der Kurven bis ca. 6 Monaten Alterung zu erkennen. Die Langzeitalterung bzw. die zweite Wasseraufnahmephase geht also mit einer weiteren, deutlichen Steifigkeitsabnahme (zusätzlich zu jener bis zum ersten Wasserkonzentrationsplateau, Kap. 8.2.3) einher. Inwiefern dies durch eine Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen und/oder der Grundelastizität zustande kommt und ob während der Langzeitalterung die chemische Degradation hier eine Rolle spielt, wird in Abschnitt 9.2.3.2 untersucht. Alterungsbedingte Veränderungen im Bruchverhalten sind nicht klar anhand der Graphen beurteilbar. Deswegen werden in Abschnitt 9.2.3.3 die aus den Kurven abgelesenen Bruchparameter analysiert.

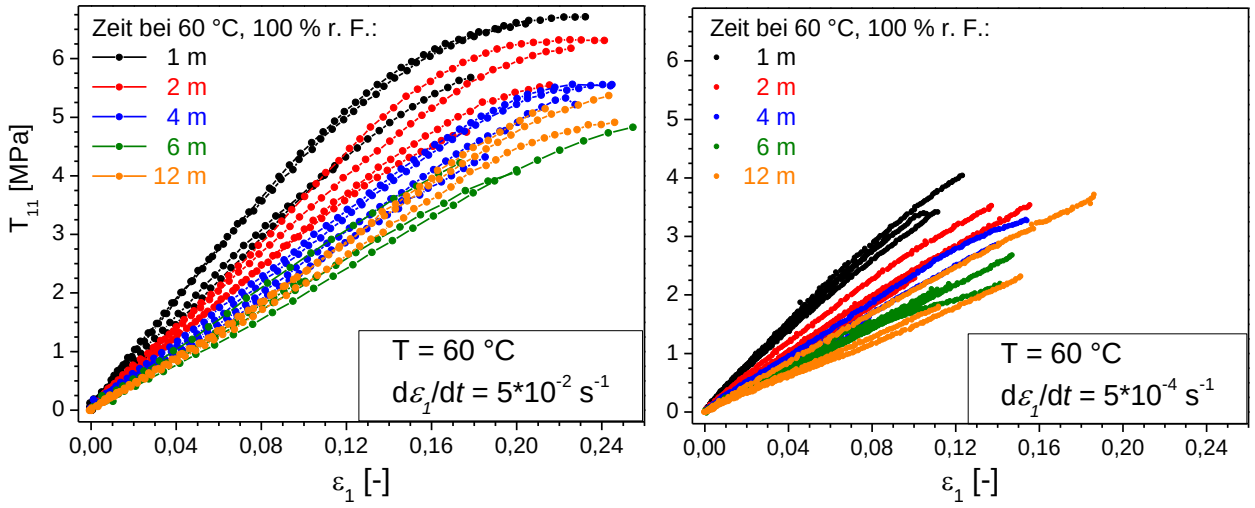


Abb. 9.34: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (ohne Rücktrocknung; ‚m' = Monat) für uniaxialen Zug bis zum Bruch bei 60 °C mit $5{\cdot}10^{-2}$/$5{\cdot}10^{-4}$ s^{-1}

9.2.3.2 Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung auf die Viskoelastizität

Zur Beurteilung des Langzeiteinflusses der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. auf die Viskoelastizität wurde pro Dehnrate der effektive Schermodul der *feuchten* Proben (ohne Rücktrocknung) ausgewertet (Neo-Hookesche Fits, Fitgrenzen s. Kap. 13.8.1). Die Auftragung der resultierenden Werte gegen die Alterungszeit (ab 1 Monat, ≙ Start der zweiten Wasseraufnahmephase) ist in Abb. 9.35 oben links zu sehen. Sie ergibt, dass die effektive Steifigkeit zwischen 1 Monat und 6 Monaten stark abnimmt (jeweils etwa -50 % bzgl. Endwert der ersten Wasseraufnahmephase: ca. 14 MPa → 7 MPa bzw. 11,5 MPa → 5,5 MPa und jeweils etwa -20 % bzgl. Wert der trockenen Referenz) und dann ein Plateau erreicht. Die in den Spannungs-Dehnungs-Kurven sichtbare Steifigkeitsabnahme

wird also quantitativ klar bestätigt. Das danach erreichte Plateau bleibt bis Ende der Alterung, also bis 1 Jahr, erhalten. Beim Steifigkeitsverlust bis 6 Monaten kann es sich also nicht um die Folge einer chemischen Degradation handeln, denn dann hätte er sich für > 6 Monate fortsetzen müssen. Angesichts der Konstanz des effektiven Schermoduls ab 6 Monaten hat die chemische Degradation sogar überhaupt keinen messbaren Einfluss auf die Viskoelastizität im feuchten Zustand.

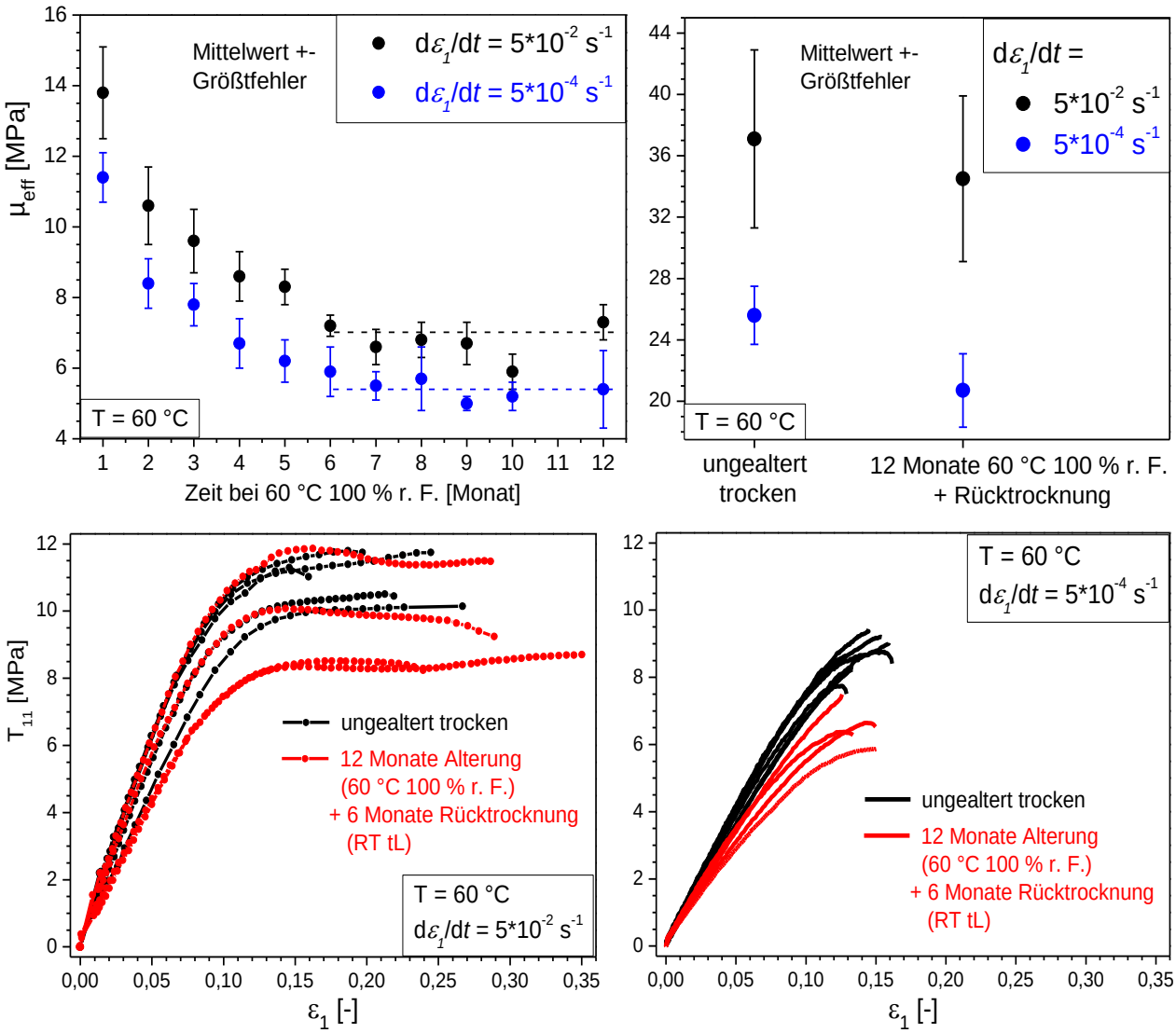


Abb. 9.35: Uniaxiale Zugversuche bei 60 °C an Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F.: Effektiver Schermodul im feuchten Zustand gemäß Neo-Hookescher Fits für beide Dehnraten (oben rechts, jeweiliger Fitbereich s. Kap. 13.8.1), Spannungs-Dehnungs-Kurven des 12 Monate gealterten, rückgetrockneten Zustands im Vergleich zum trockenen Referenzzustand (unten) und zugehörige effektive Schermoduli gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (oben rechts)

Zur Beurteilung permanenter Veränderungen während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (infolge chemischer Degradation und/oder anderen Alterungsvorgängen) sind in Abb. 9.35 der effektive Schermodul (oben rechts) und Spannungs-Dehnungs-Kurven (unten) für den 12 Monate lang gealterten, *rückgetrockneten* Materialzustand im Vergleich zum trockenen Referenzzustand

dargestellt[374]. Bei der größeren Dehnrate sind eventuelle Unterschiede zwischen beiden Materialzuständen kleiner als die Messstreuung; lediglich bei der kleineren Dehnrate ist eine alterungsbedingte Abnahme der effektiven Steifigkeit knapp auflösbar. Als Ursachen hierfür kommen die chemische Degradation sowie eine infolge der hygrothermalen Alterung und Rücktrocknung aufgelockerte Packung der Netzwerkketten infrage. Hinsichtlich der chemischen Degradation ist davon auszugehen, dass die degradationsbedingte Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit im rückgetrockneten Zustand ab etwa 8 Monaten Alterung (Kap. 9.1.2.1) zu einer Abnahme der Nichtgleichgewichtsbeiträge bei der Spannungsantwort bei 60 °C führt[375]. (Eine signifikante Reduktion der Grundelastizität infolge der chemischen Degradation ist angesichts der Konstanz des effektiven Moduls im feuchten Zustand ab ca. 6 Monaten ausgeschlossen.) Hinsichtlich einer veränderten Packung ist davon auszugehen, dass die durch das Wasser forcierten Umlagerungen (Solvatisierung der PU-Matrix plus Bildung und Wachstum der Wassercluster) nicht durch eine Rücktrocknung ‚rückgängig' gemacht werden können, sondern dass sich ein anderes Nichtgleichgewicht bei 60 °C einstellt als vor der Alterung (z. B. weniger Eigenspannungen). Zudem kann auch die Desorption von Calciumstearat und anderer niedermolekularer Bestandteile (s. auch Desorption von Probenmaterial nach 3 Wochen Befeuchtung, Kap. 7.2.3) zu einer anderen Anordnung der Netzwerkketten führen. Ungeachtet der genauen Aufschlüsselung der Ursachen hinter der permanenten Steifigkeitsabnahme wird deutlich, dass letztere nur recht schwach ausgeprägt ist (s. Abb. 9.35 oben rechts: nicht auflösbar für Zug mit $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, bei $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}: Abnahme des effektiven Schermoduls im Mittel um 5 MPa bzw. -19 %). Somit spiegeln neben den kalorischen auch die viskoelastischen Eigenschaften eine gute hygrothermale Langzeitstabilität von Körapur bei 60 °C wider.

Bislang wurde die Steifigkeitsabnahme zwischen 1 Monat und 6 Monaten Alterung im Fall des feuchten Zustands noch nicht hinsichtlich möglicher Ursachen diskutiert. Zeitlich fällt sie mit der zweiten Wasseraufnahmephase (zwischen 1 Monat und 4 – 5 Monaten, s. Kap. 7.2.2) bzw. dem Wachstum der Wassercluster zusammen (bis 5 Monate, s. Kap. 9.2.2.2), d. h. eine Korrelation mit dem Clusterwachstum bzw. der damit einhergehenden Umlagerungen ist naheliegend. Dabei ist vermutlich das Relaxationsverhalten mehr betroffen als die Grundelastizität, denn die Reduktion des effektiven Moduls ist hier mit -50 % sehr stark, wohingegen – gemäß der Ergebnisse zu PU9010 – die Abnahme des Gleichgewichtsmoduls infolge der Wasseraufnahme bzw. Quellung[376] eher klein ausfällt. Vor diesem Hintergrund ist anzunehmen, dass es sich bei dem Schwächerwerden bzw. Verschwinden der Hochtemperaturschulter des kalorischen Glasübergangs (Kap. 9.2.2.1)

[374] Die Rücktrocknung fand in getrockneter Luft bei Raumtemperatur statt, d. h. unter denselben Bedingungen wie jene der feucht vernetzten Proben zum Erhalt des trockenen Referenzzustands (s. Kap. 6.2.3.1).

[375] Der explizite Nachweis fehlt hier, da für Körapur aus Zeitgründen keine Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt wurden (keine Kenntnis der Relaxationszeitspektren und der Grundelastizität).

[376] Dass es auch bei Körapur zu einer Quellung infolge der Wasseraufnahme kommt, ist mithilfe der PF-QNM (Kap. 8.2.4.1) gezeigt worden. Die Aussagen zum Einfluss von Quellung auf die Grundelastizität sind auf Körapur übertragbar, da die zugrunde liegende Polymerphysik auch für die PU-Matrix von Körapur gilt und weil die in Körapur enthaltenen (anorganischen) Calcitpartikel nicht von Quellung betroffen sein können.

um einen realen Effekt handelt, und dass die damit assoziierte Beweglichkeitserhöhung zu einem Schneller- und ggf. auch Schwächerwerden der Relaxatoren und somit zu einer Abnahme der Nichtgleichgewichtsspannungen im Zugversuch führt. Eine genaue Korrelation zur Entstehung bzw. zum Wachstum der Wassercluster und den dann ablaufenden Umlagerungen in der PU-Matrix kann leider nicht identifiziert werden. Hinsichtlich der Umlagerungen ist grundsätzlich die IR-Bande der Carbonylstreckschwingungen nützlich; diese kann aber bei Körapur infolge der zu starken Überlappung bzw. der zu hohen Anzahl der Carbonylspezies nicht näher analysiert werden (s. Kap. 8.2.1). Somit kann insgesamt nur gefolgert werden, dass neben der Kurzzeitalterung (bis Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus) auch die Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (während der zweiten Wasseraufnahmephase bzw. des Wachstums der Wassercluster) einen ausgeprägten (und umkehrbaren) Weichmachungseffekt bewirkt. Angesichts seiner großen zeitlichen Ausdehnung (über ca. 5 Monate) und starken Ausprägung (Steifigkeitsverlust um -50 %) ergibt sich ein wichtiges Fazit für die Modellierung der Viskoelastizität von Körapur und grundsätzlich auch von anderen PU-Netzwerken: Die Weichmachung bzw. der physikalische Einfluss von Wasser darf nicht allein über Kurzzeitalterungsversuche (Befeuchtung dünner Proben für einige Stunden/Tage bis Erreichen eines ersten Wasserkonzentrationsplateaus) charakterisiert werden, da es offensichtlich auch sehr langsame physikalische Alterungsprozesse mit starker Auswirkung auf das Deformationsverhalten geben kann, die mit kleinen Alterungszeiten nicht erfassbar sind.

9.2.3.3 Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung: Bruchverhalten

Der Langzeiteinfluss von Wasser auf das Bruchverhalten wird anhand der Bruchspannung und -dehnung der monatelang bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Zugproben diskutiert. Die entsprechenden Werte für den feuchten Materialzustand (ohne Rücktrocknung) als Funktion der Alterungszeit sind in Abb. 9.36 veranschaulicht. Die Bruchspannung verhält sich analog zum effektiven Schermodul, d. h. sie sinkt für beide Dehnraten während der zweiten Wasseraufnahmephase (bis ~6 Monate Alterung) und ist danach (bis Ende der einjährigen Alterung) konstant. Die Bruchdehnungswerte zeigen hingegen keine klaren Tendenzen während der Langzeitalterung und unterscheiden sich auch nicht von jenen des trockenen Referenzzustands. Insgesamt wird die Bruchdehnung also nicht messbar bzw. wesentlich durch Wasser beeinflusst, weder für kurze noch für lange Alterungszeiten bzw. für kleine oder große Wassergehalte. Dies bestärkt die im Kontext der Kurzzeitalterung (Kap. 8.2.3.3) aufgestellte Hypothese, dass der Bruch stets dehnungskontrolliert ist und die Grenzschicht zwischen PU-Matrix und Calcitpartikeln dabei die Schwachstelle darstellt.

Angesichts der Konstanz beider Parameter für Alterungszeitpunkte > 6 Monate steht fest, dass das Bruchverhalten (genau wie die Materialsteifigkeit, s. Abschnitt 9.2.3.2) im *feuchten* Materialzustand bei 60 °C, 100 % r. F. nicht wesentlich durch chemische Degradation beeinflusst wird. Als Ursache für die Abnahme der Bruchspannung während der zweiten Wasseraufnahmephase verbleibt somit, analog zur zeitgleich ablaufenden Steifigkeitsreduktion, das Wachstum der Wassercluster bzw. die

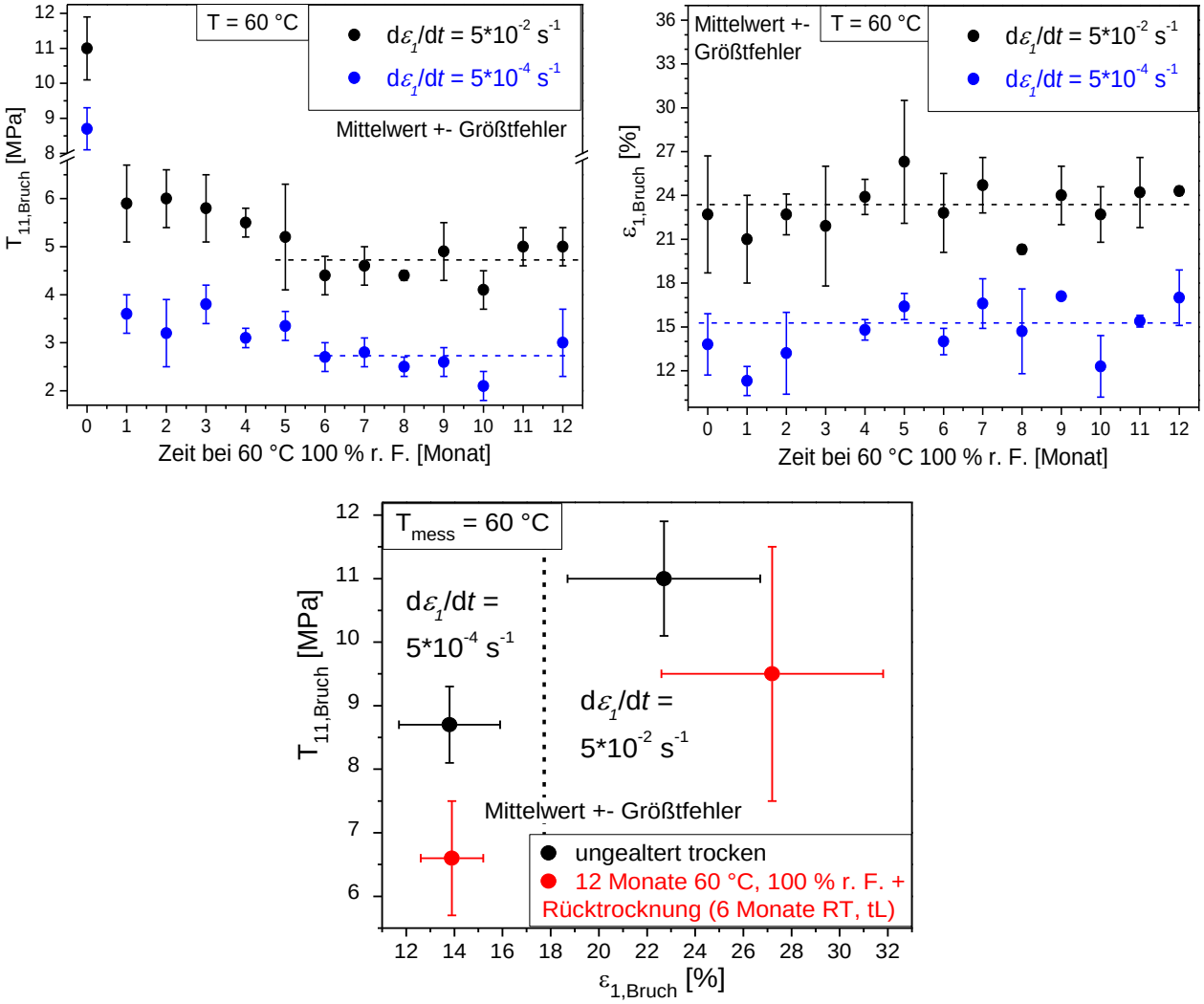


Abb. 9.36: Uniaxiale Zugversuche bei 60 °C an Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. Oben: Bruchspannung (links) und -dehnung (rechts) des feuchten Zustands (ohne Rücktrocknung) für $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} und $5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} als Funktion der Alterungszeit (0 d ≙ trockener Referenzzustand) Unten: Bruchspannung und -dehnung des 12 Monate gealterten, rückgetrockneten Zustands im Vergleich zum trockenen Referenzzustand

damit verbundenen Umlagerungen im PU-Netzwerk. Dabei sei an den Befund in Abschnitt 9.2.3.2 erinnert, dass die viskoelastischen Nichtgleichgewichtsbeiträge zur Spannungsantwort dank der Erhöhung der molekularen Beweglichkeit an Gewicht verlieren. Analog zur Diskussion der Kurzzeitwirkung von Wasser auf den Bruch (Kap. 8.2.3.3, sowie analog zur Steifigkeitsabnahme) ist so auch hier zu argumentieren, dass die Abnahme der Bruchspannung durch die Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen im gesamten Deformationsbereich (d. h. auch am Bruchpunkt) bedingt ist. Im Vergleich zur Kurzzeitalterung fällt die Modifikation des Bruchverhaltens während der Langzeitalterung deutlich geringer, aber immer noch deutlich aus: Während sich die relative Abnahme der Bruchspannung ausgehend vom trockenen Referenzzustand bis zum ersten Wasserkonzentrationsplateau auf -100 % beläuft (s. Kap. 8.2.3.3 bzw. Werte für 0 Monate und 1 Monat in Abb. 9.36 oben), kommt es während der zweiten Wasseraufnahmephase zu einer weiteren Abnahme (von

~6 MPa auf 5 MPa bzw. um 0,8 MPa von ~3,5 MPa auf 2,7 MPa, s. Abb. 9.36 oben links) um -20 % (bezogen auf die Werte nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase, d. h. für 1 Monat Alterungszeit) bzw. um -9 % (bezogen auf den trockenen Referenzzustand).

Zur Bewertung einer möglichen permanenten Modifikation des Bruchverhaltens infolge der Langzeitalterung werden die Bruchparameter der 12 Monate lang gealterten und *rückgetrockneten* (Details zur Rücktrocknung s. Abschnitt 9.2.3.2) diskutiert, welche in Abb. 9.36 vergleichend zum trockenen Referenzzustand visualisiert sind. Genau wie beim effektiven Schermodul ist nur für die kleinere Dehnrate eine signifikante Veränderung zu verzeichnen, und zwar im Fall der Bruchspannung (Abnahme im Mittel um ca. 12 %). Die Konstanz der Bruchdehnung zeigt dabei, dass es infolge der Langzeitalterung und Rücktrocknung nicht zu einer merklichen Materialversprödung (infolge der chemischen Degradation und/oder der Desorption niedermolekularer Bestandteile inkl. Calciumstearat, s. Kap. 7.2.3 und 9.2.1) kommt. Die nach Alterung und Rücktrocknung kleinere Bruchspannung (kleinere Dehnrate) kann, analog zur im rückgetrockneten Zustand geringeren effektiven Steifigkeit (Abschnitt 9.2.3.2), durch eine lockerere Packung nach Befeuchtung und Rücktrocknung bedingt sein.

Angesichts der fehlenden Auflösbarkeit von Veränderungen bei der größeren Dehnrate und der recht schwachen Abnahme der Bruchspannung bei der kleineren Dehnrate (-12 %, s. o.) zeigt das Bruchverhalten kaum permanente Veränderungen infolge der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. Zusammen mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie und der Kalorik ergeben die mechanischen Untersuchungen (Viskoelastizität + Bruchverhalten) also ebenfalls, dass Körapur eine gute hygrothermale Stabilität bei 60 °C (bis mind. 1 Jahr) besitzt.

Der physikalische, nichtpermanente Langzeiteinfluss von Wasser auf das Bruchverhalten bzw. die Bruchspannung ist hingegen sehr deutlich (nach der Kurzzeitalterung weitere Abnahme um -20 % bzgl. des Endwerts der ersten Wasseraufnahmephase bzw. -9 % bzgl. des trockenen Referenzzustands). Für die Modellierung des Bruchverhaltens während der hygrothermalen Alterung ergibt sich somit das gleiche Fazit wie für die Modellierung der Viskoelastizität, nämlich dass physikalische Alterungsmechanismen auch über sehr lange Zeiträume stattfinden können und folglich nicht über Kurzzeitexperimente erfassbar sind[377].

[377] Gemäß den hier vorliegenden Ergebnissen kommt es nur bei hohen Wassergehalten zur zweiten Wasseraufnahmephase, dem Wachstum der Wassercluster und den damit verbundenen Langzeitveränderungen der mechanischen Eigenschaften. Letztere treten somit nicht zwangsläufig in der Praxis auf. Es gibt aber durchaus Anwendungen, z. B. im maritimen Bereich oder in tropischen Gebieten, wo eine derartige physikalische Alterungsprozesse virulent werden können.

9.2.4 Topographie und Nanomechanik gemäß PF-QNM (Körapur)

Analog zu PU9010 wurden auch bei Körapur ausschließlich gealterte, *rückgetrocknete* Proben zur Untersuchung der hygrothermalen Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. verwendet und alle Proben hierfür (inkl. die ungealterte) am selben Messtag und unter denselben Messbedingungen wie für die feuchte Probe gemessen (s. Kap. 8.2.4: Tag e), Laborluft mit 25 °C und 42 % r. F., Messsonde #3 mit R = 31 nm, PeakForce = 110 nN, resultierende laterale Auflösung ca. 22 nm). Zwecks Rücktrocknung wurden die gealterten Proben nach der Entnahme aus dem Alterungsklima 7,5 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur gelagert. Vor der Messung wurden die Proben außerdem jeweils mit einem mit Ethanol getränkten Wattestäbchen abgewischt. Grund hierfür ist die Bildung des Calciumstearatfilms an der Probenoberfläche ab ca. 5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. (s. Kap. 9.2.1), welcher die Messung der ursprünglichen Oberfläche verhindert. Durch das Abwischen der Proben konnte der Film (analog zu den IR-Proben, s. Kap. 9.2.1) quasi vollständig entfernt werden, wobei die Proben gemäß den nachfolgend präsentierten Ergebnissen nicht bzw. kaum durch das Abwischen beschädigt wurden (maximal vereinzelte Kratzer, s. u.).

9.2.4.1 Topographie (Höhensignal)

Topologische Veränderungen infolge der hygrothermalen Alterung sind bereits im Lichtmikroskop zu erkennen. Entsprechende Aufnahmen für 0/1/6/12 Monate 60 °C, 100 % r. F. sind in Abb. 9.37 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die Oberflächenstruktur auf der Mikroskala nach 1 Monat bei 60 °C, 100 % r. F. (+ Rücktrocknung) im Wesentlichen jener des trockenen Referenzzustands entspricht und dass beide ein Replikat des zur Probenherstellung verwendeten Polystyrol-Substrats sind (Abb. 9.37 unten links, s. auch Kap. 6.2.4.1 für analoge Betrachtungen auf der Nanoskala). Nach 6 Monaten weist die Oberfläche hingegen deutliche Alterungsspuren in Form von Kratern mit Breiten in der Größenordnung 10^0 – 10^2 µm auf, wobei zwischen 6 und 12 Monaten Anzahl und Breite der Krater zunehmen. Auch bei der *feuchten* Probe, d. h. nach 2,5 Monaten (s. Abb. 9.37 unten links), sind die Krater bereits deutlich sichtbar. Als Grund für diese Zerklüftung auf der Mikroskala kommt u. a. die Desorption von Calciumstearat infrage, welche nach 5 Monaten Alterung sowohl erstmals als Oberflächenfilm IR-spektroskopisch nachweisbar als auch abgeschlossen ist (s. Kap. 9.2.1). Der Einfluss der Desorption von Calciumstearat ist allerdings als geringfügig einzuschätzen, denn die Kraterbildung schreitet nach 6 Monaten, d. h. auch nach Abschluss der Desorption, weiter fort. Gemäß den nach 1 Monat noch fehlenden Alterungsspuren und der nach 2,5 Monaten starken Ausprägung der Krater kommt es (erst) zwischen 1 Monat und 2,5 Monaten zu einer deutlichen Zerklüftung der Oberfläche. Zeitlich fällt dies in die zweite Wasseraufnahmephase, welche zwischen 1 Monat und 4 – 5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. abläuft (s. Kap. 7.2.2). Dies legt nahe, dass in diesem Zeitraum die wasserbedingte Materialquellung (Nachweis s. Kap. 8.2.4.1) virulent wird, d. h. zu einer irreversiblen Schädigung an der Probenoberfläche führt.

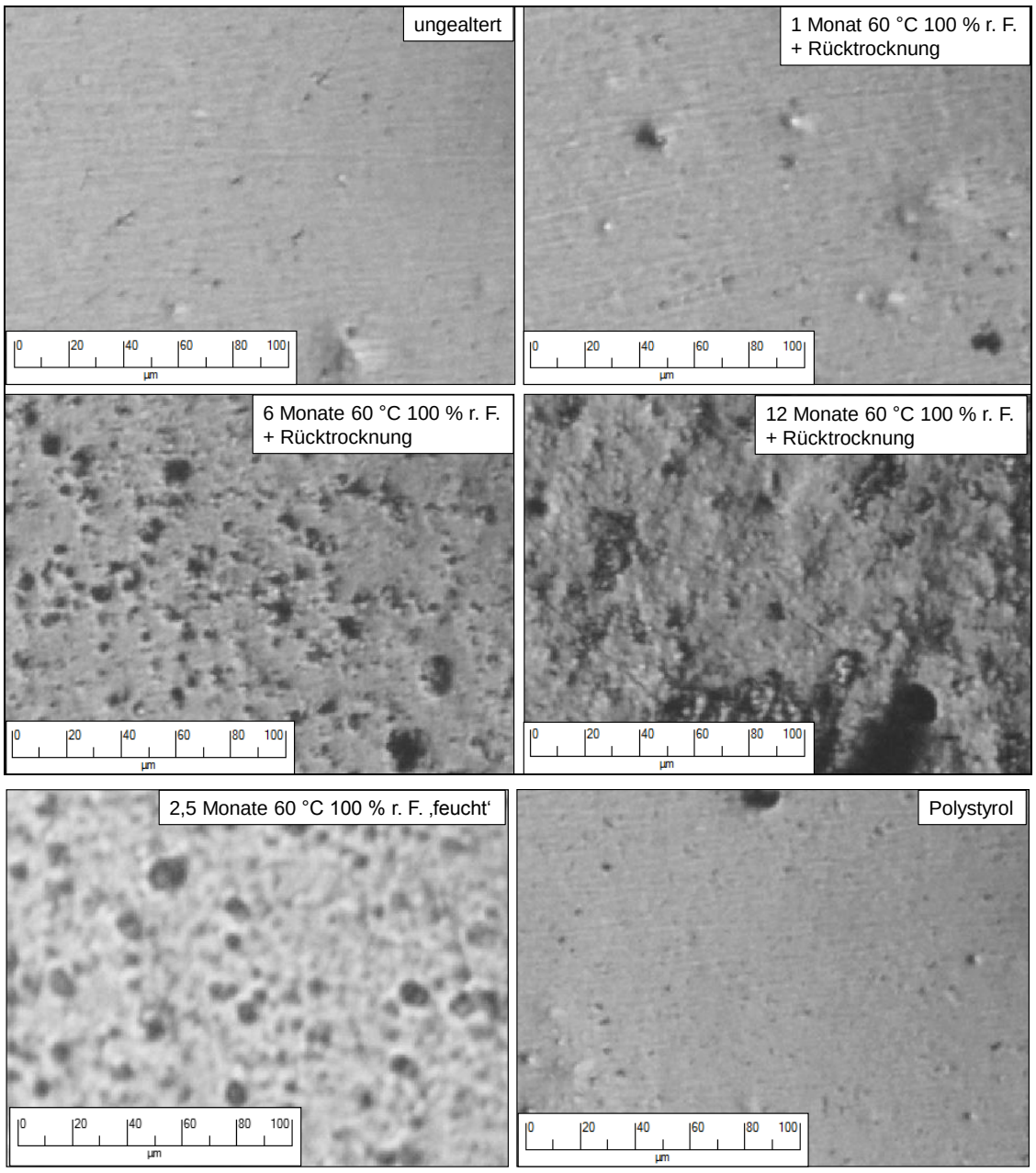


Abb. 9.37: Repräsentative Lichtmikroskopaufnahmen (Ansicht im Messprogramm *NanoScope*) für die Oberfläche von Körapur im trockenen Referenzzustand, im gealterten (1 – 10 Monate 60 °C, 100 % r. F.), rückgetrockneten (7,5 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) Zustand und im gealterten, feuchten Zustand (2,5 Monate 60 °C, 100 % r. F., unten links). Zum Vergleich mit dem trockenen Referenzzustand ist ebenfalls eine Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche des zur Probenherstellung verwendeten Polystyrol-Substrats abgebildet (unten rechts).

Spätestens ab 6 Monaten Alterung, d. h. nach Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase, spielt die Quellung hingegen keine wesentliche Rolle mehr. Sonstige *physikalische* Ursachen für die dann weiter fortschreitende Oberflächenzerklüftung sind nicht *per se* auszuschließen; es existieren jedoch keine Hinweise auf weitere physikalische Alterungsmechanismen. Stattdessen wirkt sich (spätestens) dann sehr wahrscheinlich die chemische Degradation bzw. der daraus resultierende Materialabtrag auf die Topographie aus (zusätzlicher Hinweis auf chemische Degradation siehe

Diskussion der Materialkontraste in Abschnitt 9.2.4.2). Konkret ist von oxidativen Prozessen auszugehen, denn diese führen bekannterweise zur einer Oberflächenzerklüftung [308][378]. Ein weiteres Argument für den oxidativen Charakter (mit Sauerstoffbedarf) der Abbauprozesse ist, dass die Schädigung an der *Oberfläche* (direkter Kontakt mit Luftsauerstoff), aber offensichtlich nicht gleichermaßen im *Bulk* (kein direkter Kontakt mit Luftsauerstoff) abläuft (dort maximal nur schwache alterungsbedingte Schädigung, s. Mechanik des gealtertern Bulks inkl. Bruchverhalten[379], Kap. 9.2.3).

Für die PF-QNM wurden möglichst glatte Messbereiche ausgewählt, d. h. bei den zerklüfteten Proben die mikroskopischen Krater umgangen. Das Höhensignal der gealterten, rückgetrockneten Proben und des trockenen Referenzzustands ist in Abb. 9.38 jeweils als Häufigkeitsdichte und als exemplarische 3D-Karte visualisiert (weitere Signalkarten im Anhang, Kap. 13.10.2). Qualitativ ergeben sich die gleichen alterungsbedingten Tendenzen wie für die Lichtmikroskopaufnahmen: Zwischen dem 1 Monat lang gealterten Zustand (+ Rücktrocknung) und dem ungealterten gibt es topographisch kaum Unterschiede, und für längere Alterungszeiten kommt es zu deutlichen Veränderungen. Konkret ist nach 1 Monat Alterung die ursprüngliche ‚Hügel-Streifen'-Struktur (s. Kap. 6.2.4.1) zu erkennen; es liegen aber weniger ‚Streifen' und mehr ‚Hügel' vor (s. 3D-Karten in Abb. 9.38 oben), was sich in der Häufigkeitsdichte (Werte in guter Näherung gaußsch verteilt) als eine im Mittel leicht erhöhte Standardabweichung σ (= *rms*-Rauigkeit, s. Abb. 9.38 links) niederschlägt. Nach 6 Monaten Alterung sind die ‚Hügel' noch ausgeprägter, sowohl hinsichtlich ihrer lateralen als auch vertikalen Ausdehnung (vgl. Maxima der Skalierung in Abb. 9.38 rechts: 36 nm vs. 69 nm).

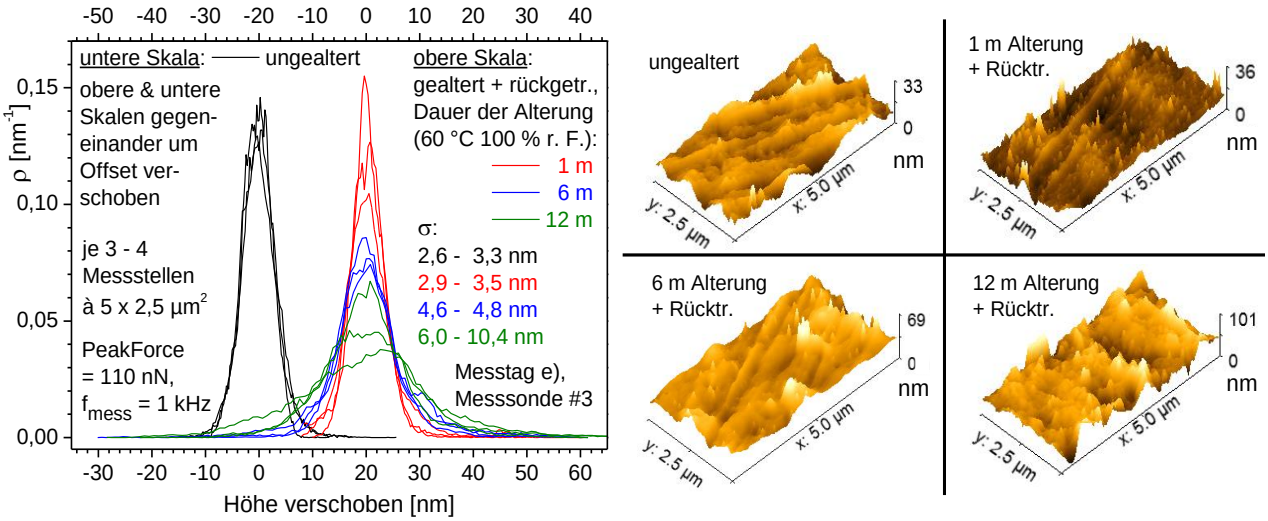


Abb. 9.38: Häufigkeitsdichte (links) und repräsentative 3D-Darstellungen (rechts) des Höhensignals von Körapur im ungealterten Referenzzustand und nach 1/6/12 Monaten Alterung (60 °C, 100 % r. F.) und Rücktrocknung (7,5 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur)

[378] Für oxidative Prozesse spricht grundsätzlich auch die ab 6 Monaten beobachtete Vergilbung (Kap. 9.2.1); allerdings wurde diese nur für 60 °C, *29 % r. F.* und nicht für 60 °C, *100 % r. F.* beobachtet.

[379] In diesem Kontext sei daran erinnert, dass die Oberfläche der Zugproben vor der Prüfung abgeschliffen wurde (s. Kap. 5.6.4.2, Fußnote 126). Neben der damit beabsichtigten Kontrasterhöhung (Videoextensometrie) wurde also auch die zerklüftete Oberflächenzone bei den gealterten Proben abgetragen und deren möglicher Einfluss auf die Bruchspannung (verstärkte Kerbwirkung an der Oberfläche) somit eliminiert.

Damit verbunden ist ein deutlicher Anstieg der *rms*-Rauigkeit zu verzeichnen (s. Werte für σ in Abb. 9.38 links: 2,9 – 3,5 nm für 1 Monat Alterung vs. 4,6 – 4,8 nm für 6 Monate). Nach (spätestens) 12 Monaten ist die ursprüngliche ‚Hügel-Streifen'-Struktur nicht mehr vorhanden, und die Topographie zeichnet sich ausschließlich durch eine ‚Berg-Tal'-Struktur aus, welche deutlich größere Höhenunterschiede besitzt als im ungealterten Zustand (vgl. Maximalwerte der Höhenskalierung in Abb. 9.38 rechts)[380]. Die zugehörige *rms*-Rauigkeit ist dabei deutlich höher als jene für 6 Monate Alterung (s. Werte für σ in Abb. 9.38 links: 4,6 – 4,8 nm für 6 Monate Alterung vs. 6,0 – 10,4 nm für 12 Monate). Insgesamt bewirkt die hygrothermale Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. also nicht nur eine Zerklüftung auf der lateralen Skala von 10^0 – 10^2 µm (Lichtmikroskopie), sondern auch eine deutliche Aufrauung im Submikrometerbereich, wobei die ursprüngliche ‚Hügel-Streifen'-Struktur verschwindet. Wie oben erklärt, spielen dabei ab spätestens 6 Monaten Alterung wahrscheinlich Oxidationsprozesse an der Probenoberfläche eine Rolle, deren Abbauprodukte von der Probenoberfläche abgetragen werden.

9.2.4.2 Andere Messsignale

Zur qualitativen Beurteilung der anderen PeakForce QNM-Signale sind in Abb. 9.39 die 2D-Karten jener Messungen gezeigt, welche zu den Messstellen der im vorigen Abschnitt gezeigten 3D-Topographiekarten gehören. Die hier visualisierten Scans erfolgten dabei in einem nur halb so großen Ausschnitt (2 x 1 µm^2), um die maximale laterale Auflösung (ca. 20 nm) zu erzielen und um topographiebedingte Artefakte möglichst zu vermeiden (Zoom in möglichst ebenen Bereichen). Die Daten für den Zustand nach 1 Monat Alterung und Rücktrocknung sind ausgelassen. Grund hierfür (neben einer besseren/kompakten Darstellbarkeit mit insg. nur drei Materialzuständen) ist, dass für die betreffende Probe irrtümlicherweise nur eine Stelle von 2 x 1 µm^2 mit ausreichender lateraler Auflösung gemessen wurde und es sich bei dieser um einen Ausreißer handelt[381].

Bei den Signalkarten der 6 Monate lang gealterten Probe fällt auf, dass die im Höhensignal sichtbaren ‚Hügel' im *Deformations*-, und *Dissipations*signal leicht höhere Werte und im *Abreißkraft*signal deutlich kleinere Werte als ihre Umgebung aufweisen[382]. Der deutliche Kontrast bei der Abreißkraft zeigt dabei, dass die ‚Hügel' *nicht* von der PU-Matrix überzogen sind[383] bzw. nicht zu ihr gehören. Womöglich handelt es sich – im Einklang mit dem in Abschnitt 9.2.4.1 geäußerten Verdacht auf

[380] Die laterale Ausdehnung der neu gebildeten ‚Berge' ist ähnlich wie jene der ursprünglichen ‚Hügel' und beträgt ein paar 100 nm (s. 3D-Karten in Abb. 9.38 rechts und zusätzliche Karten in Kap. 13.10.2).

[381] Die Karten der Messstellen von 5 x 2,5 µm^2 für 1 Monat Alterung (+ Rücktrocknung) sowie auch für die anderen Alterungszustände (0/6/12 Monate Alterung + Rücktrocknung) können im Anhang (Kap. 13.10.2) eingesehen werden.

[382] Die Werte des Modulsignals in diesen Bereichen können hingegen nicht klar interpretiert werden; sie sind teils höher und teils niedriger als die hügelfreien Bereiche und durch die Topographie korrumpiert (s. weitere Signalkarten in Kap. 13.10.2). Offensichtlich ist das DMT-Modell hier nicht verlässlich anwendbar.

[383] Wäre dies der Fall, so würde kein bzw. ein nur sehr schwacher Kontrast im Abreißkraftsignal vorliegen, s. auch Kap. 6.2.4.2.

eine chemisch bedingte Oberflächendegradation – um Calcitagglomerate, welche infolge eines Abtrags der PU-Matrix freigelegt wurden. Dabei ist zu erwähnen, dass für völlig *in* der Matrix eingebettete Calcitpartikel geringere (vs. höhere) Werte im Deformationssignal beobachtet werden (Kap. 6.2.4.2). Dies ist kein Widerspruch, sondern entspricht der Erwartung, dass Calcitagglomerate *ohne intakte* PU-Matrix leichter plastisch deformierbar sind. Eine plastische Deformation von ‚Calcitbergen' würde auch die auf den ‚Hügeln' erhöhte Dissipation erklären.

Hinsichtlich der Eigenschaften der *PU-Matrix* geben die Signalkarten für 6 Monate Alterung keine Hinweise auf qualitative Veränderungen; es liegen keine neuen Kontraste bzw. nennenswerten Unterschiede gegenüber dem trockenen Referenzzustand vor. Die Signalkarten der 12 Monate lang gealterten Probe zeichnen sich hingegen durch neue Kontraste aus. Da diese zu einem Großteil (s. Deformations-, Modul- und Dissipationssignal) sehr eng mit dem Höhensignal korrelieren, sind sie zumindest teilweise durch die Probentopographie korrumpiert und können somit nicht sicher im

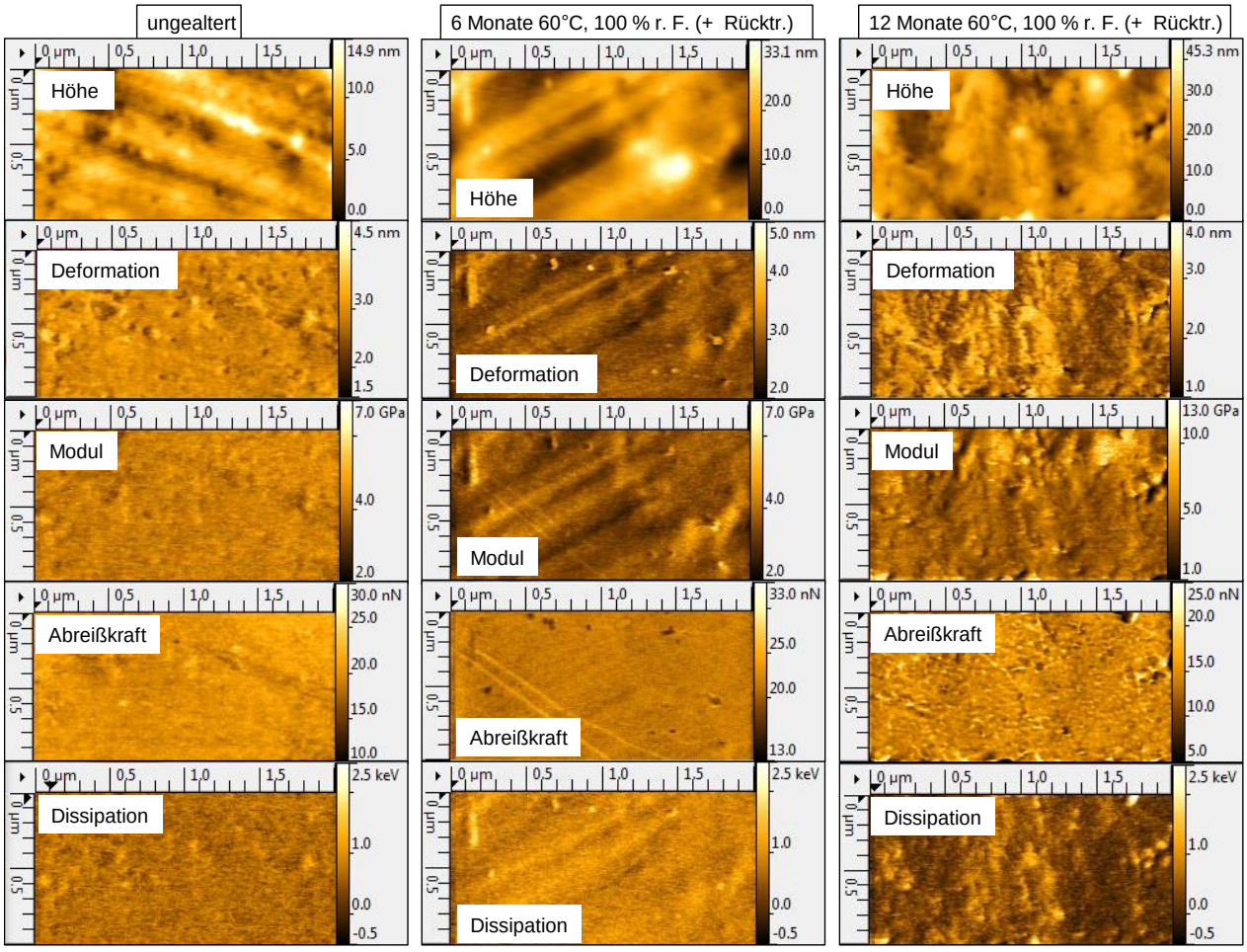


Abb. 9.39: Repräsentative 2D-Darstellungen (Scangröße 2 x 1 µm^2) der PF-QNM Signale von Körapur im ungealterten Referenzzustand und nach 6/12 Monaten Alterung (60 °C, 100 % r. F.) und Rücktrocknung (7,5 Monate Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur). Zur optischen Einschätzung alterungsbedingter Veränderungen in der Wertestreuung sind die Skalierungsintervalle für das Deformations-, Abreißkraft- und Dissipationssignal sind für alle Zustände gleich groß.

Sinne von Materialkontrasten interpretiert werden. Die Aufrauung der Probenoberfläche während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. bewirkt also eine zunehmende Korrumpierung der Messsignale. Als methodisches Fazit ergibt sich hieraus, dass zur erfolgreichen Untersuchung gealterter Polymere mittels PeakForce QNM je nach Ausmaß der Aufrauung (d. h. je nach Polymer und/oder Alterungsbedingungen) weitere methodische Maßnahmen erforderlich sind. Eine mögliche Lösung des Rauigkeitsproblems bei gealterten Proben ist das Anfertigen glatter Schnittflächen.

Nach der qualitativen Beurteilung der Messsignale erfolgt nun ihre quantitative Bewertung, d. h. die Analyse von Mittelwert und Standardabweichung der Werte (in guter Näherung gaußsch, Darstellung der Häufigkeitsdichten s. Anhang, Kap. 13.10.2) als Funktion der Alterungszeit. Die zugehörigen Auftragungen sind in Abb. 9.40 zu sehen (Messstelle 2 für 1 Monat Alterungszeit ausgelassen, Ausreißer). Für alle Materialzustände ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen zu verzeichnen (stets Überlappung innerhalb der Standardabweichung). Dies belegt die Eignung der gewählten Messparameter und zeigt, dass Störeinflüsse durch Spitzenkontamination, -schädigung und/oder Gerätedrift nicht vorhanden bzw. vernachlässigbar sind[384].

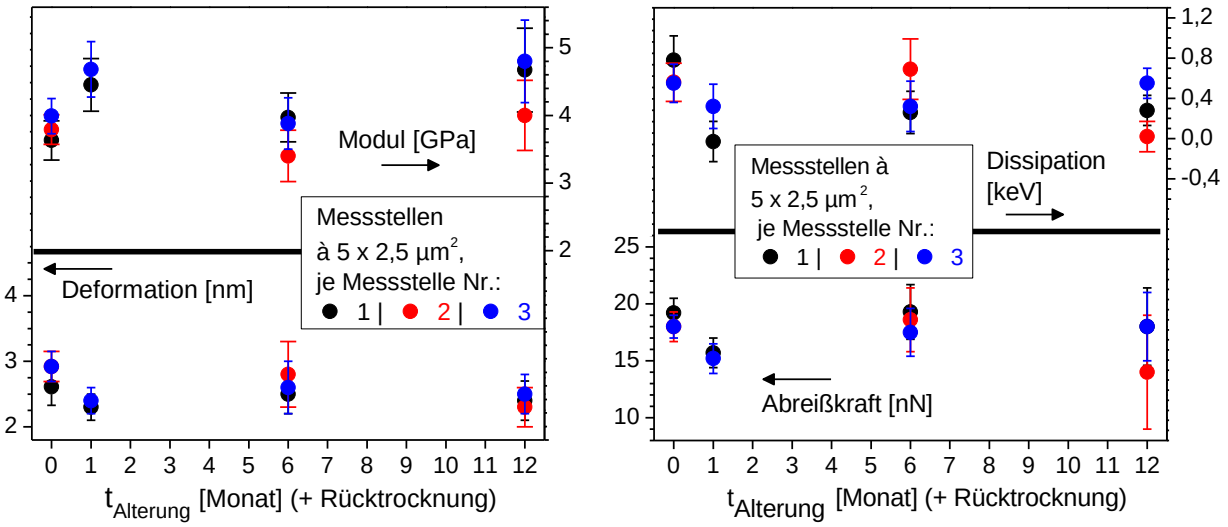


Abb. 9.40: Mittelwert (Punkte) und Standardabweichung (Fehlerbalken) der Häufigkeitsdichten der Peak Force QNM-Signale (Deformation, Modul, Abreißkraft, Dissipation) für Messstellen à 5 x 2,5 µm² von Körapur im ungealterten bzw. gealterten, rückgetrockneten Zustand (7,5 Monate Lagerung in getrockneter Luft bei Raumtemperatur) als Funktion der Alterungszeit bei 60 °C, 100 % r. F.

Die *Mittelwerte* der Messsignale zeigen keine alterungsbedingte Tendenzen. Bei den *Standardabweichungen* ist hingegen im Fall des Modul- und des Abreißkraftsignals eine Zunahme während der Langzeitalterung erkennbar. Wie oben erläutert, ist diese erhöhte Wertestreuung zumindest partiell durch die Aufrauung der Probenoberfläche bedingt und kann somit nicht sicher im Sinne einer erhöhten Materialheterogenität gewertet werden.

[384] Wie bei PU9010 wurden pro Materialzustand die ersten zwei Messstellen hintereinander erfasst und die Proben in aufsteigender Reihenfolge bzgl. ihrer Alterungsdauer charakterisiert. Die Messreihe der jeweils dritten Messstellen wurde ebenfalls in der besagten Probenreihenfolge durchgeführt.

Zur Bestätigung der Konstanz der Mittelwerte werden die Kraft-Separations-Kurven auf möglichst flachen Bereichen der ungealterten und der 12 Monate gealterten, rückgetrockneten Probe betrachtet. Neben den Kurven der PF-QNM mit 1 kHz wurden, analog zur Untersuchung der Kurzzeitalterung, ebenfalls Kurven für 1 Hz (Rampenversuche) aufgezeichnet. Die jeweiligen Daten sind in Abb. 9.41 dargestellt. Für 1 kHz sind, im Einklang mit den Mittelwerten der Echtzeitsignale, keine Unterschiede zwischen den beiden Materialzuständen bemerkbar. Gleiches gilt für die Entlastungskurven für 1 Hz. Lediglich die Belastungskurven für 1 Hz deuten auf alterungsbedingte Veränderungen hin: Für die 12 Monate gealterte Probe ist die Kurvensteigung im repulsiven Wechselwirkungsbereich größer als jene der ungealterten Probe. Dies ist ein Indiz für eine größere effektive Steifigkeit und somit auf eine Materialversteifung infolge der Alterung[385]. (Das Nichtvorhandensein analoger Tendenzen bei den Kurven für 1 kHz stellt dabei keinen Widerspruch dar, denn der Versteifungseffekt kann frequenzabhängig sein.)

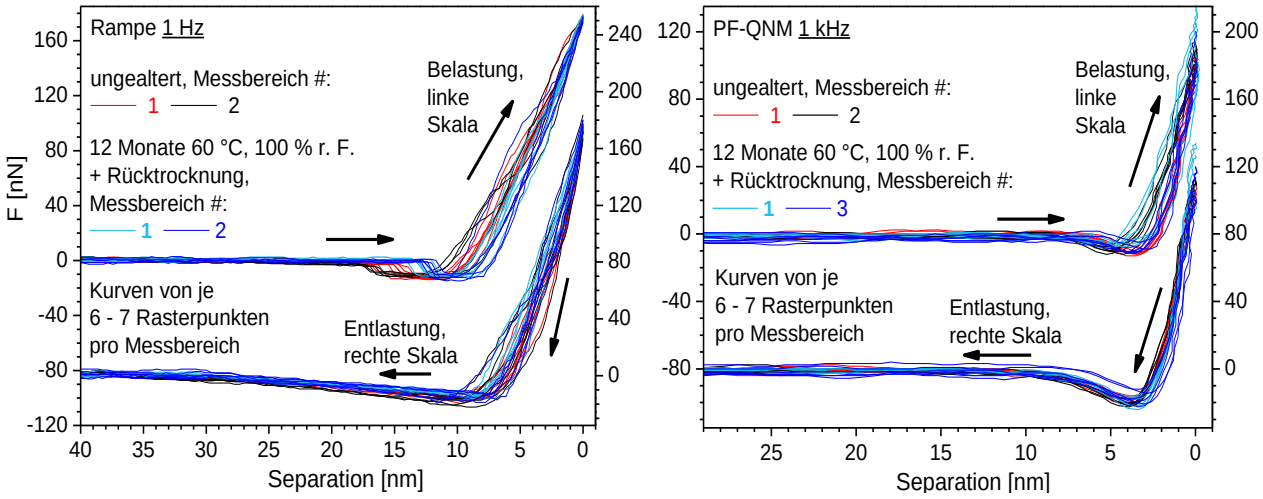


Abb. 9.41: Kraft-Separations-Kurven von Körapur im trockenen Referenzzustand sowie nach 12 Monaten hygrothermaler Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. und Rücktrocknung (7,5 Monate in getrockneter Luft bei Raumtemperatur): Rampenversuche mit 1 Hz (links) sowie PeakForce QNM mit 1 kHz (rechts), je 6 – 7 zufällig ausgewählte Rasterpunkte pro Messstelle

Insgesamt ergibt die PF-QNM zur Langzeitalterung also nur schwache Hinweise auf eine veränderte Nanomechanik (angedeutete Materialversprödung gemäß der zusätzlich durchgeführten Rampenversuche). Sie zeigen allerdings klar, dass die einjährige hygrothermale Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. eine erhebliche Zerklüftung der Probenoberfläche mit sich zieht[386]. Wie bereits diskutiert, sind die Eigenschaften des Bulks davon nicht merklich betroffen, und die Zerklüftung weist auf oxidative Degradationsprozesse an der Oberfläche infolge des Kontakts mit dem Luftsauerstoff hin.

[385] Analog dazu ist den Kurven für 1 Hz zu entnehmen, dass die Indentierungstiefe für die gegebene maximale Indentierungskraft (ca. 170 nN für die Rampen) bei der 12 Monate gealterten Probe kleiner ist als bei der ungealterten (ca. 9 nm vs. ca. 12 nm). Angesichts der Gleichheit der Entlastungskurven steht damit außerdem fest, dass die Energiedissipation im repulsiven Bereich geringer ist.

[386] Als Lack oder Beschichtungsmaterial ist Körapur also völlig ungeeignet, zumal die Zerklüftung bei einer zusätzlichen Lichteinwirkung (infolge von Photooxidation) noch ausgeprägter wäre.

9.3 Langzeiteffekte der hygrothermalen Alterung: Zusammenfassung und Fazit

Die Untersuchungen zur Langzeitalterung von Bulkproben konzentrieren sich auf Alterungsprozesse nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, *100 % r. F.* in einem Alterungs- bzw. Beobachtungszeitraum von einem Jahr. Neben der bei der Kurzzeitalterung noch nicht virulenten chemischen Degradation sind insb. die physikalischen Prozesse in Verbindung mit der zweiten Wasseraufnahmephase von Interesse, nämlich die bei der Kurzzeitalterung bereits angedeutete Bildung von Wasserclustern als zweite thermodynamische Phase. Im Fall der IR-Messungen wurde zusätzlich die Alterung bei 60 °C, *29 % r. F.* betrachtet zwecks Einschätzung der chemischen Alterung in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit bzw. vom Wassergehalt in PU.

9.3.1 Basisklebstoff PU9010

Die **IR-Spektroskopie** ergibt *keine Hinweise auf chemische Veränderungen* während der Langzeitalterung und zeugt somit von einer guten chemischen Stabilität gegenüber hygrothermalem Angriff bei 60 °C. Die Spektren *feuchter*, bei 100 % r. F. gealterter Proben zeigen zudem, dass die im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase eingestellte Morphologie *langzeitstabil* ist bzgl. dem *Bindungszustand von Wasser* und der *Wasserstoffbrückenverhältnisse der Matrix*. Die in früheren Arbeiten für 2 – 3 Monate gealterte Proben (Wasserimmersion bei 60 °C) mit sensibleren Methoden nachgewiesene *Hydrolyse von Urethangruppen* läuft also nur langsam bzw. in geringem Ausmaß ab. Neben der Hydrolyse von Urethangruppen liegt, gemäß der mit der Alterungszeit fortschreitenden *Vergilbung der Proben* (bei beiden Alterungsfeuchten) und einem Abgleich mit der Literatur, wahrscheinlich mind. ein weiterer chemischer Alterungsmechanismus vor, nämlich die *Oxidation von MDI- und/oder Ethersegmenten*. Mangels direktem Nachweis handelt es sich dabei allerdings nur um eine plausible Hypothese. Im Fall ihres Zutreffens ist klar, dass die oxidative Degradation im PU-Netzwerk, ebenso wie die Hydrolyse von Urethangruppen, im gegebenen Alterungszeitraum (1 Jahr) in nur geringem Ausmaß abläuft. Nebenbefundlich lässt sich feststellen, dass die leichten spektralen Unterschiede zwischen der trockenen Referenz und den bei *100 % r. F.* befeuchteten, rückgetrockneten Proben (s. Kap. 8.1.1) *nicht* in analoger Weise bei den bei *29 % r. F.* befeuchteten, rückgetrockneten Proben auftauchen. Dies spricht für die in Kap. 8.1.1 aufgestellte Hypothese einer veränderten Kettenpackung, da die PU-Ketten bei kleinen Wasserkonzentrationen (Sättigung bei 60 °C, 29 % r. F.) grundsätzlich weniger durch das Wasser ‚gestört' werden als bei hohen (Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F.).

Die **kalorimetrischen Untersuchungen** zeigen, dass die *kooperative Beweglichkeit* im *feuchten* Zustand nach Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F. nicht messbar modifiziert wird, weder durch Prozesse während der zweiten Wasseraufnahmephase noch durch die chemische Degradation. Im *rückgetrockneten* Zustand ist hingegen ab etwa 4 Monaten

Alterung eine Zunahme der kooperativen Beweglichkeit auflösbar, wobei der maximale Effekt auf den kalorischen Glasübergang (bzgl. der maximalen Alterungszeit von 1 Jahr) nur schwach ausgeprägt ist (etwas breiteres Auslaufen der Niedrigtemperaturflanke, Abflachen der Hochtemperaturflanke). Die Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit ist auf die mit der chemischen Degradation (nachweislich Hydrolyse von Urethangruppen, s. o.) verbundenen Kettenbrüche bzw. Reduktion der Vernetzungsdichte zurückzuführen; womöglich spielt auch eine Plastifizierung durch noch nicht desorbierte oligomere Abbauprodukte eine Rolle (gravimetrischer Nachweis der Desorption von Abbauprodukten ab ~10 Monaten, s. Kap. 7.1). Die chemische Degradation hat also einen messbaren Einfluss auf die kooperative Beweglichkeit; angesichts der fehlenden (feuchter Zustand) bzw. nur knappen Auflösbarkeit (rückgetrockneter Zustand) ist die Langzeitbeständigkeit von PU9010 bei hygrothermaler Alterung bei 60 °C allerdings – analog zur IR-Spektroskopie – als gut einzustufen.

Die bei der Kurzzeitalterung bei 60 °C, 95/100 % r. F. bereits angedeutete *Phasenumwandlung erster Ordnung* macht sich während der zweiten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. zunehmend über eine Intensitätszunahme des zugehörigen exo- bzw. endothermen Umwandlungspeaks im ersten Kühllauf (bei ca. -45 °C) bzw. Heizlauf (bei ca. -2 °C) bemerkbar. Über einen Abgleich mit der Literatur zu Hydrogelen sowie angesichts der nachgewiesenen Clustertendenz von Wasser bei höheren Wassergehalten (Kap. 7.1.2 und 8.1.1) und der über die Opazität (Kap. 7.1.3) konstatierten Heterogenität von PU9010 während und nach der zweiten Wasseraufnahmephase ist die Phasenumwandlung eindeutig den Wasserclustern zuordenbar. Letztere liegen ab einer gewissen Wasserkonzentration bzw. Größe als eigene (Misch-)Phase vor, welche *wasserreich* ist und bei Abkühlen erstarrt (‚Gefrierpeak') bzw. bei Erhitzen erweicht (‚Schmelzpeak'). Gemäß der Auflösungsgrenze der Umwandlungspeaks werden die Cluster ab *47 – 91 % der maximalen Wasserkonzentration* (bzgl. erstem Konzentrationsplateau bei 60 °C, 100 % r. F.), also bei fortgeschrittener (oder ggf. sogar abgeschlossener) Solvatation der PU-Matrix, als eigene Phase aus der Matrix ausgeschieden. Über Lage, Form und Intensität der Umwandlungspeaks können weitere Aussagen getroffen werden: Die Struktur von Wasser in den Clustern weicht deutlich von jener von flüssigem Bulkwasser ab, sowohl wegen der darin gelösten Kettensegmente als auch infolge von Grenzflächeneffekten. Die Cluster wachsen bis ca. 3 Monaten nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F., wobei das Wachstum bzw. die damit verbundenen Umlagerungen die zusätzliche Wasseraufnahme während der zweiten Wasseraufnahmephase bewirken. Der sich hinter letzterer verbergende (physikalische) Alterungsmechanismus ist somit identifiziert. Er ist, gemäß dem benötigten Zeitraum von ca. 3 Monaten, viel langsamer als der bei der ersten Wasseraufnahmephase dominierende Mechanismus, der Solvatation der PU-Matrix durch Wasser (quasi-instantan bei Befeuchtung), was die Rolle der thermodynamischen Triebkraft (neben der molekularen Beweglichkeit/Dynamik) bei der Kinetik verdeutlicht. Die Konstanz des kalorischen Glasübergangs während der zweiten Wasseraufnahmephase (s. o.) zeigt dabei, dass die PU-Matrix durch das Clusterwachstum nicht nennenswert gestört wird. Demnach reichert sich Wasser bevorzugt in den freien Volumina der Matrix an. Die finalen Abmaße der Cluster betragen, gemäß der

Opazität bzw. dem Kriterium für Mie-Streuung, 10^1 – 10^2 nm. Die nach 3 Monaten eingestellte finale Morphologie ist, angesichts der dann vorliegenden Konstanz der Umwandlungspeaks, langzeitstabil bis zu 1 Jahr. Somit belegt neben der IR-Spektroskopie (konstante Wechselwirkungsverhältnisse) auch die Kalorimetrie (konstanter Glasübergang, konstante Umwandlungspeaks) die Stabilität der phasenseparierten Morphologie von feuchtem PU9010 nach Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase, wobei die chemische Degradation offensichtlich keinen signifikanten Einfluss hat.

Die **uniaxialen Zugversuche** bei 26/40/60 °C an feuchten, bei 60 °C, 100 % r. F. alternden Proben zeigen, dass das Wachstum der Wassercluster während der zweiten Wasseraufnahmephase (bis ~3 Monate bei 60 °C, 100 % r. F.) keinen messbaren Einfluss auf die *Gleichgewichts-/Entropieelastizität* hat. Demnach führen die mit dem Clusterwachstum verbundenen Umlagerungen weder zu einer nennenswerten Quellung noch einer Erweiterung des Konformationsraums. Ab ~7 Monaten nimmt der entropieelastische Modul leicht ab (bis 1 Jahr um max. 3 – 4 %), was analog zur Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit ab ~4 Monaten auf die chemische Degradation bzw. die damit verbundene Reduktion der Vernetzungsdichte zurückzuführen ist. Wie bei der kooperativen Beweglichkeit ist die Veränderung des Gleichgewichtsmoduls nur klein, was die gute chemische Beständigkeit von PU9010 gegenüber hygrothermalem Angriff bei 60 °C bestätigt.

Die *Viskoelastizität* von *feuchtem* PU9010 wird im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase derart modifiziert, dass die bei Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase für Zug bei 26 °C noch knapp auflösbare Dehnratenabhängigkeit (10^{-3}/10^{-2} s^{-1}) verschwindet und die Verformung dann für beide Raten im Gleichgewicht stattfindet. Die genaue Korrelation mit dem während der zweiten Wasseraufnahmephase ablaufendem Wasserclusterwachstum bzw. den damit einhergehenden Umlagerungen im PU-Netzwerk ist, mangels kalorischer und IR-spektroskopischer Nachweisbarkeit von Veränderungen (kooperative Beweglichkeit und Wasserstoffbrückenverhältnisse), unklar.

Die *Viskoelastizität* von *rückgetrocknetem* PU9010 bei 26 °C erfährt durch die Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (8/12 Monate) keine eindeutigen Änderungen. Lediglich bei der kleineren Dehnrate ist eine im Vergleich zur Kurzzeitalterung (1 Woche) etwas geringere effektive Steifigkeit angedeutet; mangels durchgeführter Relaxationsversuche an rückgetrockneten Proben kann aber nicht zwischen Grundelastizität und Nichtgleichgewichtsspannungen differenziert werden. Die maximal nur kleinen Veränderungen zeigen, wie auch jene des kalorischen Glasübergangs und der Grundelastizität, dass die chemische Degradation bis mind. 1 Jahr Alterung nur schwach ausgeprägt ist.

Bruchdehnung und -spannung feuchter Proben bei 26/40/60 °C sind während der Langzeitalterung konstant, d. h. die chemische Degradation hat keinen messbaren Auswirkungen. Die gute Langzeitstabilität von PU9010 umfasst also auch das Bruchverhalten. Interessant ist die fehlende Beeinflussung des Bruchs durch die Phasenseparation bzw. das Wachstum der Wassercluster. Angesichts der Fluidität der Cluster bei den gewählten Messtemperaturen ist denkbar, dass die Clustermorphologie bei hohen Deformationen modifiziert wird bzw. verschwindet.

Die **PeakForce QNM** an bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten, *rückgetrockneten* Proben ergibt, dass zwischen 1 Monat und 2 Monaten Alterung *Poren* (Durchmesser: einige Mikrometer) an der Oberfläche entstehen. Angesichts des dann im *feuchten* Zustand ablaufenden Wachstums von Wasserclustern ist denkbar, dass die Porenbildung eine Konsequenz lokaler Überspannungen infolge der Wassereinlagerung bzw. -umlagerung ist. Die Konzentration der Poren ist so klein und/oder ihre Geometrie und Größe so beschaffen, dass sie keine signifikanten Auswirkungen auf den Bruch haben (s. o., d. h. keine signifikante Kerbwirkung). Die anteilsmäßig überwiegenden *porenfreien* Oberflächenbereiche zeigen keine *qualitativen topologischen* Veränderungen, zeichnen sich aber um eine gegenüber der trockenen Referenz *leicht erhöhten Rauigkeit* aus. Die nur leichte alterungsbedingte Aufrauung zeugt von einer guten Beständigkeit der Oberfläche gegenüber hygrothermaler Belastung und bestätigt so die nur schwache Ausprägung der chemischen Degradation während der Langzeitalterung. Hinsichtlich *qualitativer* Veränderungen ist auch bei den *Materialkontrasten* auf der Nanoskala keine Wirkung der Langzeitalterung zu verzeichnen. *Quantitativ* ist festzustellen, dass insg. eine sehr gute Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen vorliegt und die Messreihe frei von Drift ist, d. h. die Benutzung einer frischen Messspitze stellt sich auch im Kontext der Langzeitalterung als zielführend heraus. Gemäß Mittelwert und Standardabweichung der je gaußsch verteilten Werte der Echtzeitsignale und gemäß dem Abgleich mit exportierten Messkurven sind *quantitativ* keine alterungsbedingten Effekte konstatierbar. Beim Deformationssignal der Echtzeitanalyse besteht eine anhand der exportierten Kraft-Separations-Kurven verifizierte Tendenz zu kleineren Werten mit zunehmender Alterungszeit (ab spätestens 6 Monaten); allerdings sind analoge Tendenzen in den *Ent*lastungskurven nicht sichtbar. Diese nicht eindeutige Datenlage verhindert eine sichere Interpretation im Sinne einer im gealterten Zustand reduzierten Deformierbarkeit und zeigt, dass die alleinige Betrachtung der Echtzeitsignale – zumindest bei nur schwach ausgeprägten Tendenzen (Faustregel: Unterschiede kleiner als zwei Standardabweichungen) – zu einer Fehl- bzw. Überinterpretation führen kann. Speziell beim *Deformationssignal* legen die Messungen zur Langzeitalterung bzw. die Betrachtung der exportierten Messkurven eine bislang nicht identifizierte Fehlerquelle offen, nämlich *Regelabweichungen der PeakForce vom Sollwert*. Diese führen zu (bei den exportierten Kurven zur Langzeitalterung signifikanten) Variationen der Deformationswerte und somit zu einer vermeintlichen Variation der Deformierbarkeit, da dann auch die für das Deformationssignal verwendete Kraftschwelle (Bruchteil der PeakForce, zugehörige Separation = Wert des Deformationssignals) variiert. Die PF-QNM zur Langzeitalterung ergibt außerdem, dass die Auswirkung einer *suboptimalen Sync Distance* je nach Messstelle oder Materialverhalten *differieren* kann: Während die Kurven der ungealterten Probe *keine* Artefakte aufweisen, ist bei der 10 Monate gealterten Probe eine leichte Korrumpierung infolge einer suboptimalen Sync Distance feststellbar. Angesichts der sonst identischen Messbedingungen ist dies nicht nachvollziehbar; als praktisches Fazit ergibt sich, dass die Sync Distance während einer Messreihe u. U. zu justieren ist. Diesbezüglich wird erneut die Notwendigkeit einer Nahansicht der Kurven im Messprogramm deutlich, da kleinere Fehler bei der Sync Distance wegen der bislang nur groben Kurvenskalierung nicht identifizierbar sind.

9.3.2 Industrieklebstoff Körapur

Die **IR-spektroskopischen** Untersuchungen zur Langzeitalterung von Körapur zeigen, dass bei 60 °C, *100 % r. F.* ein Additiv, nämlich Calciumstearat, während der ersten 5 Monate an die Oberfläche migriert und desorbiert (optisch als matt-weißer Film auf der Probenoberfläche bemerkbar). In der Klebstoffformulierung von Körapur fungiert es womöglich als Säurefänger bzw. Hydrolyseschutz für die Urethan- und Estergruppen. Bei 60 °C, *29 % r. F.* wird hingegen keine Desorption bemerkt, was die Rolle der Wasserkonzentration in der Luft und/oder in PU bei der Alterung verdeutlicht. Konkret sind sowohl thermodynamische (unterschiedliche Differenz des chemischen Potentials von Calciumstearat in PU vs. feuchter Luft) als auch kinetische (höhere molekulare Beweglichkeit der PU-Matrix bei höherer Wasserkonzentration) Unterschiede als Ursache zu nennen. Ansonsten liegen keine IR-spektroskopisch detektierbaren Veränderungen während der Langzeitalterung bei 60 °C, 29/100 % r. F. vor, was von einer maximal nur schwach ausgeprägten chemischen Degradation zeugt. Allerdings liefert das Aussehen der IR-Proben, ähnlich wie bei PU9010, einen Hinweis auf chemische Degradation, und zwar in Form einer bei 60 °C, *29 % r. F.* progressiven Vergilbung ab 6 Monaten. Konkret weist diese auf die Oxidation von MDI-Segmenten hin. Die Abwesenheit von Vergilbung im Fall von 60 °C, *100 % r. F.* verdeutlicht (wie auch die Desorption von Calciumstearat) die grundsätzliche Abhängigkeit (Langzeit-)Alterungsprozessen von der Luftfeuchtigkeit (hier vermutlich über eine bei 60 °C, 29 % r. F. höhere Sauerstoffkonzentration in Körapur).

Die **Kalorimetrie (DSC)** an den bei 60 °C, 100 % r. F. langzeitgealterten Proben ergibt eine zu PU9010 analoge Phänomenologie hinsichtlich der *kooperativen Beweglichkeit der PU-Matrix* und des Verhaltens der bei der Kurzzeitalterung bereits kalorisch ‚sichtbaren' *Wassercluster*.

Der einzige wesentliche Unterschied zu PU9010 liegt in der Existenz *zweier Wasserclusterphasen* (vs. nur eine) ab ausreichend hoher Wasserkonzentration, wobei eine der Phasen äquivalent zu jener in PU9010 ist und beide Phasen wie bei PU9010 einen ‚Schmelzpeak' bei -2 °C aufweisen. Analog zu PU9010 steigt ihr jeweiliger Phasenanteil synchron mit der zweiten Wasseraufnahmephase (bis ca. 5 – 6 Monate). Das damit verbundene Clusterwachstum (und ggf. auch die Entstehung neuer Cluster) ist also der für die zusätzliche Wasseraufnahme verantwortliche Alterungsmechanismus. Die mit Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase eingestellte Wasserclustermorphologie ist bis Ende der einjährigen Alterung stabil bzw. erfährt keine messbaren Veränderungen infolge von chemischer Degradation, was für eine gute chemische Beständigkeit von Körapur bei hygrothermaler Alterung bei 60 °C spricht. Dass eine der Clusterphasen äquivalent zu jener in PU9010 ist (sehr ähnliche Temperaturlage und Form des ‚Gefrierpeaks', bei -47 °C vs. für PU9010 bei -45 °C), zeigt, dass die betreffende Wasserclusterstruktur maximal nur schwach von der chemischen Natur darin gelösten Kettensegmente abhängt (PU9010: MDI- und *Ether*segmente, Körapur: MDI- und *Ester*segmente). Die zu PU9010 analoge Mischphase ist in Körapur ab 62 % der Sättigungskonzentration der ersten Wasseraufnahmephase nachweisbar. Die *zweite* Clusterphase taucht hingegen bei einer etwas höheren relativen Wasserkonzentration von ~72 % auf. Gemäß

Form und Lage ihres ‚Gefrierpeaks' (bei -36 °C bis -21 °C) ähnelt sie strukturell der Reinphase von Wasser. Existenz und späteres Auftauchen dieser Phase sind womöglich einer Aggegration von Wasser in den Calcitpartikeln geschuldet. Angesichts der Adsorptionsneigung von Wasser gegenüber Calcit, der bei Körapur sehr stark ausgeprägten weiteren Wasseraufnahme (zweite Wasseraufnahmephase) und den gegenüber PU9010 viel größeren Umwandlungsenthalpien (bezogen auf die Probenmasse, Körapur: ~3 J/g, PU9010: ~0,3 J/g) ist dies eine plausible Hypothese (Fungieren der Calcitpartikel als Wassersenken). Mit ihr ist auch eine mögliche Erklärung für das etwas spätere Auftauchen der der zweiten Clusterphase gegeben, nämlich dass ‚überschüssiges' (nicht zur Kettensolvatation benötigtes) Wasser zunächst bevorzugt in den freien Volumina der PU-Matrix aggregiert und erst ab einem gewissen ‚Füllgrad' dieser Volumina auch die Calcitpartikel erreicht.

Die *kooperative Beweglichkeit* im *feuchten* Zustand wird durch Bildung und Wachstum der Wassercluster bzw. im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. nicht messbar beeinflusst. Die starke Überlagerung des kalorischen Glasübergangs mit den ‚Schmelzpeaks' der beiden Clusterphasen und dem Desorptionspeak von Wasser verhindert eine verlässliche Interpretation des Glasübergangs. Dies betrifft u a. das Schwächerwerden bzw. Verschwinden der mit dem Wasserdesorptionspeak überlagerten *Hochtemperaturschulter*; angesichts der Weichmachung während der zweiten Wasseraufnahmephase (s. u.) spiegelt deren Verschwinden aber wahrscheinlich eine reale Veränderung (Erhöhung) der kooperativen Beweglichkeit dar. *Chemische Degradationsvorgänge* haben nach Abschluss der zweiten Wasseraufnahmephase bzw. ab ~7 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. einen messbaren Einfluss auf die kooperative Beweglichkeit: Bis zur maximalen Alterungszeit von 1 Jahr kommt es zu einer leichten Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit, welche sowohl im *feuchten* (Abnahme von T_g um ~3 K) als auch im *rückgetrockneten* Zustand (Schieben des kalorischen Glasübergangs insg. um 3 K nach unten) sichtbar ist. Angesichts dieses nur schwachen Effekts kann, wie auch angesichts der stabilen phasenseparierten Morphologie im feuchten Zustand, auf eine gute chemische Beständigkeit bei hygrothermalem Angriff bei 60 °C geschlossen werden. Die Konstanz des kalorischen Glasübergangs im rückgetrockneten Zustand bis zu 7 Monaten Alterung zeigt außerdem, dass die bis ca. 5 Monaten ablaufende Migration bzw. Desorption von Calciumstearat die kooperative Beweglichkeit nicht beeinflusst, d. h. seine Konzentration in der Klebstoffformulierung von Körapur ist wahrscheinlich nur klein.

Die **uniaxialen Zugversuche bei 60 °C** belegen, dass es während der zweiten Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. zu einer *ausgeprägten* Weichmachung kommt (Abnahme des effektiven Schermoduls im *feuchten* Zustand um insg. -50 % ausgehend vom Endwert der ersten Wasseraufnahmephase bzw. um -20 % bzgl. trockenem Referenzzustand), welche ab ca. 6 Monaten in ein *bis Ende der einjährigen Alterung stabiles* Modulplateau (bei noch auflösbarer Ratenabhängigkeit) mündet. Letzteres zeigt, dass die chemische Degradation keinen messbaren Einfluss auf die Viskoelastizität im feuchten Zustand hat und somit auch nicht die Ursache der Weichmachung bis 6 Monaten ist. Hinsichtlich der Modellierung von Alterung zeigt die Weichmachung während der

Langzeitalterung, dass es sehr langsame physikalische Alterungsprozesse mit starker Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften geben kann. Der physikalische Einfluss von Wasser auf die Mechanik darf also nicht auf kurze Alterungszeiten (hier: bis Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase) reduziert werden, sondern ist über lange Zeiträume (auch nach einer vermeintlichen finalen Wassersättigung) zu verfolgen. Zu den in Körapur ablaufenden Vorgängen hinter der Weichmachung sind keine konkreten Aussagen möglich, u. a. mangels Spannungsrelaxationsversuchen (Differenzierung zwischen Grundelastizität und Relaxationsverhalten) und mangels Informationsgewinn zu den Wechselwirkungsverhältnissen mithilfe der IR-Spektroskopie (zu hohe Komplexität der IR-Spektren). Wie bei der Kalorik erwähnt, kann lediglich allgemein eine weitere Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit bzw. Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen vermutet werden.

Die Viskoelastizität im *rückgetrockneten* Zustand wurde für 1 Jahr lang gealterte Proben untersucht. Für die *kleinere* Dehnrate ($5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, nicht für $5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}) ist eine Abnahme des effektiven Schermoduls (-19 %) zu verzeichnen. Angesichts der Konstanz des Moduls im *feuchten* Zustand ab 6 Monaten ist eine degradationsbedingte Abnahme der Grundelastizität als Hauptursache auszuschließen. Womöglich ist die im rückgetrockneten Zustand reduzierte effektive Steifigkeit einer nach der Befeuchtung (Solvatation der PU-Matrix, Bildung und Wachstum der Wassercluster sowie Desorption niedermolekularer Bestandteile) und Rücktrocknung aufgelockerten Kettenpackung geschuldet.

Das *Bruchverhalten* von *feuchtem* Körapur während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. zeichnet sich durch eine konstante Bruchdehnung und eine sich analog zur effektiven Steifigkeit verhaltenden Bruchspannung aus, d. h. letztere sinkt während der zweiten Wasseraufnahmephase und ist ab 6 Monaten bis Ende der Alterung konstant. Die Konstanz der Bruch*dehnung* bestärkt die zur Kurzzeitalterung geäußerte Hypothese, dass der Bruch stets dehnungskontrolliert ist (z. B. mit der Matrix-Füllstoff-Interphase als Schwachstelle). Die Konstanz der Bruch*spannung ab 6 Monaten* bestätigt, dass die chemische Degradation keine nennenswerten Auswirkungen auf die Mechanik von Körapur hat. Die Abnahme der Bruchspannung während der zweiten Wasseraufnahmephase ist, in Analogie zum effektiven Modul, vermutlich mit einer Reduktion von Nichtgleichgewichtsspannungen infolge einer erhöhten molekularen Beweglichkeit assoziiert. Sie fällt mit ca. -20 % (bzgl. Endwert der ersten Wasseraufnahmephase) bzw. -9 % (bzgl. Wert der trockenen Referenz) signifikant aus und verdeutlicht, analog zur effektiven Steifigkeit, die Notwendigkeit von *Langzeit*experimenten zur Erfassung des physikalischen Einflusses auf Wasser auf die Mechanik. Im *rückgetrockneten* Zustand sind, außer einer leichten Abnahme der Bruchspannung (ca. -12 % relativ zum trockenen Referenzzustand) im Fall der kleineren Dehnrate, keine Effekte infolge der einjährigen Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. zu verzeichnen. Angesichts der konstanten Bruchdehnung kommt es zu keiner nennenswerten Materialversprödung (infolge chemischer Degradation und/oder Desorption niedermolekularer Klebstoffkomponenten inkl. Calciumstearat). Insgesamt zeigt die Kontinuumsmechanik (Viskoelastizität und Bruchverhalten) also, zusammen mit der IR-Spektroskopie und der Kalorimetrie, dass Körapur eine gute chemische Beständigkeit in feuchter Luft bei 60 °C besitzt.

Die **PeakForce QNM** zur Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. legt eine starke alterungsbedingte *Degradation der Oberfläche* offen. Ab 2,5 Monaten liegen auf der Mikroskala (feuchter sowie rückgetrockneter Zustand) Krater mit einem Durchmesser von 10^0 – 10^2 µm vor, und die *rms*-Rauigkeit (gemäß dem in guter Näherung gaußsch verteilten Höhensignal) im rückgetrockneten Zustand (Messung auf kraterfreien Bereichen) ist nach 6 bzw. 12 Monaten fast doppelt bzw. dreimal so hoch wie jene der trockenen Referenz (4,6 – 4,8 nm bzw. 6,0 – 10,4 nm vs. 2,6 – 3,3 nm). Die Aufrauung ab spätestens 6 Monaten geht einher mit einem Verschwinden der ursprünglichen ‚Hügel-Streifen'-Struktur auf der Submikroskala, wobei nach 12 Monaten eine ‚Berg-Tal'-Struktur mit im Vergleich zur trockenen Referenz deutlich größeren Höhenunterschieden vorliegt. Für diese alterungsbedingte Zerklüftung der Oberfläche kommen bis 6 Monaten Alterung grundsätzlich die Desorption von Calciumstearat[387] und eine irreversible Schädigung der Oberfläche durch wasserbedingte Quellung infrage; spätestens danach ist mit chemischer Degradation als Ursache zu rechnen. Diesbezüglich sind insb. oxidative Prozesse denkbar, denn diese führen bekannterweise zu Oberflächenzerklüftung und ihr Sauerstoffbedarf würde erklären, warum die mechanischen Eigenschaften des gealterten Bulks nicht in ähnlichem Maß von chemischer Degradation betroffen sind (Oxidation an der Oberfläche schneller als im Bulk infolge des direkten Kontakts zum Luftsauerstoff). Ein weiteres Indiz für chemische Degradation bzw. den damit verbundenen Materialabtrag liefern die 2D-Karten der *Echtzeitsignale*: Für die 6 Monate gealterte Probe liegen ‚Hügel' mit erhöhter Deformierbarkeit und Dissipation sowie einer deutlich reduzierten Abreißkraft vor. Letztere belegt, dass die ‚Hügel' *nicht* von der PU-Matrix *überzogen* sind. Somit liegt der Verdacht auf infolge von Materialabtrag freigelegte Calcitagglomerate nahe, welche mangels intakter PU-Matrix leicht plastisch deformierbar sind. Ansonsten geben die Echtzeitsignale keine Hinweise auf strukturelle Veränderungen, weder die 2D-Karten noch die Mittelwerte ihrer in guter Näherung gaußsch verteilten Häufigkeitsdichten[388]. Bei der einjährig gealterten Probe sind zwar neue Kontraste sichtbar; diese können aber wegen der starken Korrelation mit der Topographie nicht sicher im Sinne von Materialkontrasten interpretiert werden. Auch der beobachtete *alterungsbedingte Anstieg der Wertestreuung* (Standardabweichung der Häufigkeitsdichten) weist auf ein verstärktes Übersprechen der Topographie in die anderen Messsignale infolge der Aufrauung hin. Zur Lösung des Rauigkeitsproblems bzw. zur erfolgreichen Anwendung der PF-QNM bei gealterten Proben ist zukünftig z. B. die Präparation glatter Schnittflächen empfehlenswert. Das Fehlen alterungsbedingter Tendenzen bei den Mittelwerten der Echtzeitsignale wird durch exportierte Kraft-Separations-Kurven bestätigt. Lediglich die zusätzlichen Rampenversuche mit *1 Hz* deuten eine alterungsbedingte Eigenschaftsveränderung an, nämlich eine Materialversteifung (Erhöhung der Kurvensteigung im repulsiven Bereich bei Entlastung), wobei das Fehlen einer analogen Tendenz für 1 kHz angesichts der möglichen Ratenabhängigkeit des Versteifungseffekts keinen Widerspruch darstellt.

[387] Der eigentliche Oberflächenfilm von Calciumstearat wurde bei den charakterisierten Proben entfernt.

[388] Die Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Messstellen ist sehr gut und es ist keine Spitzenkontamination, -schädigung und/oder Gerätedrift zu verzeichnen. Bzgl. der Spitzenkontamination stellt sich also auch bei den Alterungsmessungen an Körapur die Verwendung einer frischen Messspitze als zielführend heraus.

10 Ergebnisse: hygrothermale Alterung von Klebungen

In diesem Kapitel werden die Druckscherversuche an einfach überlappten PU-AlMg3-Klebungen für verschiedene Alterungszustände vorgestellt. Davon ausgehend soll die (für die Praxis relevante) Frage beantwortet werden, inwieweit die Ergebnisse zur hygrothermalen Alterung der Bulkproben auf die Klebungen übertragbar sind. Die Diskussion konzentriert sich dabei auf homogene Wasserkonzentrationszustände, d. h. den trockenen Referenzzustand und die bei 60 °C und verschiedenen Luftfeuchten (29/67/100 % r. F.) gesättigten Zustände[389].

Zur Beurteilung der Wasserabsorption der hygrothermal alternden Klebungen wurden Simulationen auf Basis des Absorptionsverhaltens der Bulkproben von PU9010 bzw. Körapur (Kap. 7) durchgeführt[390]. Die Wasserdiffusion wurde eindimensional behandelt, d. h. der Wassereintritt über die 18 mm bzw. 20 mm breiten Enden der 100 mm langen Klebfuge ignoriert. Bei der somit errechneten integralen Wasserkonzentration als Funktion der Diffusionszeit handelt es sich also um eine *untere Abschätzung*. Die entsprechenden zeitlichen Verläufe (integrale Wasserkonzentration relativ zur jeweiligen Sättigungskonzentration) während der Langzeitalterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. sind in Abb. 10.1 dargestellt.

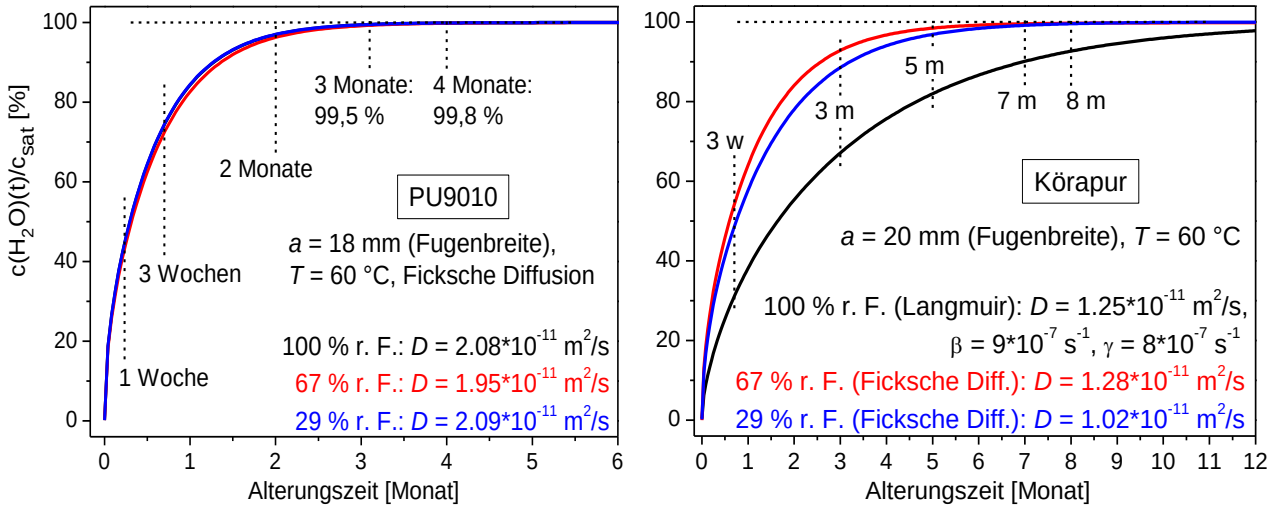


Abb. 10.1: Simulation der Wasseraufnahme der Druckscherproben von PU9010 (links) bzw. Körapur (rechts) während der hygrothermalen Langzeitalterung bei 60 °C und verschiedenen relativen Luftfeuchten (‚m' = Monat): relative Wasserkonzentration (bezogen auf den Sättigungswert) als Funktion der Alterungszeit gemäß 1D-Diffusion durch eine unendlich lange Klebfuge der Breite *a* auf Basis des Sorptionsverhaltens der Bulkproben während der ersten Wasseraufnahmephase (Ficksche bzw. Langmuir-Diffusion, s. Kap. 7). Die Kurve für PU9010 bei 60 °C, 100 % r. F. wird, infolge der sehr ähnlichen Diffusionskoeffizienten, von jener für 60 °C, 29 % r. F. verdeckt.

[389] In der Praxis sind hingegen instationäre Alterungszustände von Klebungen, insb. inhomogene Wasserkonzentrationsprofile, von Belang. Diese konnten in dieser Arbeit mangels zeitlicher und numerischer Kapazitäten nicht näher (Finite-Elemente-Simulationen) analysiert werden. Die dazu erforderlichen experimentellen Daten stehen mit den hier vorgestellten Ergebnissen für entsprechende weiterführende Arbeiten bereit.

[390] Die bei 60 °C, 100 % r. F. jeweils detektierte zweite Wasseraufnahmephase wurde nicht modelliert und ist dementsprechend in der Simulation nicht mit einbegriffen. Ihr Einfluss wird im Folgenden diskutiert.

Die Kurven für *PU9010* (Abb. 10.1 links) ergeben, dass bei allen Alterungsfeuchten (stets Ficksche Diffusion, Gl. 5.14 in Kap. 5.3.3) nach spätestens 3 – 4 Monaten die Wassersättigung eintritt. Im Fall von 60 °C, 100 % r. F. bezieht sich ‚Wassersättigung' auf die erste (Ficksche) Wasseraufnahmephase; die danach einsetzende zweite Wasseraufnahmephase wurde (mangels Modellierung) nicht berücksichtigt. Angesichts ihrer bei PU9010 nur schwachen Ausprägung (s. Kap. 7.1.3) ist ihre Vernachlässigung bei obiger Simulation jedoch unerheblich. Auch hinsichtlich des Deformationsverhaltens der Klebungen bei den gewählten Messtemperaturen (26/40/60 °C) spielt die zweite Wasseraufnahmephase voraussichtlich keine messbare Rolle, denn gemäß den Ergebnissen für den Bulk (Kap. 9.1.3.2) hat sie keinen Einfluss auf die Entropieelastizität und einen nur marginalen Einfluss auf das Relaxationsverhalten. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel zu den PU9010-Klebungen (Kap. 10.1) wieder aufgegriffen.

Gemäß den simulierten Kurven für *Körapur* (Abb. 10.1 rechts) kommt es im Fall der mittleren Luftfeuchten (60 °C, 29/67 % r. F., Ficksche Diffusion) nach etwa 7 – 8 Monaten zur Wassersättigung; in maximal feuchter Luft (60 °C, 100 % r. F., Langmuir-Diffusion, Gl. 5.20 in Kap. 5.3.3) ist die Wasseraufnahme hingegen auch nach der maximalen Alterungszeit von 1 Jahr noch nicht abgeschlossen[391]. Bei den Körapur-Klebungen kann also im Fall der Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. kein stationärer bzw. homogener Wasserkonzentrationszustand erreicht werden. Hinzu kommt, dass die hier nicht berücksichtigte zweite Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. stark ausgeprägt ist, sowohl hinsichtlich der zusätzlich absorbierten Wassermenge (Kap. 7.2.2) als auch hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Viskoelastizität (Kap. 9.2.3.2). Außerdem ist zu beachten, dass der *trocken* nachvernetzte Zustand (ohne Nachvernetzung an feuchter Luft) der Ausgangszustand der Körapur-Klebungen für die hygrothermale Alterung ist. Der Grund hierfür liegt in den langen Diffusionszeiten im Fall der Klebfugengeometrie, weswegen die zur Generierung des trockenen Referenzzustands nötigen Schritte (Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. zum sicheren Abschluss der feuchten Nachvernetzung, Rücktrocknung) bereits einer Langzeitalterung gleichkommen. Während der hygrothermalen Alterung der trocken nachvernetzten Körapur-Klebungen kommt es also zur Konsumption der überschüssigen Isocyanatgruppen. Die genauen Konsequenzen für die Wasseraufnahme und -diffusion in der Klebfuge sind mangels Kenntnis der Diffusions- und der Reaktionskinetik (Isocyanat + Wasser) nicht bekannt. Tendenziell sollte das trocken nachvernetzte bzw. weiter vernetzende Körapur wegen des geringeren Vernetzungsgrads bzw. der höheren kooperativen Beweglichkeit eine schnellere Wasseraufnahme ermöglichen; gleichzeitig führt die Reaktion von Wasser mit Isocyanat allerdings zu einer Reduktion der Wasserkonzentration. All diese Aspekte sind bei der Diskussion der hygrothermal alternden Körapur-Klebungen zu berücksichtigen (s. Kap. 10.2).

[391] Die Wasseraufnahme bei 60 °C läuft bei Körapur insg. also deutlich langsamer ab als bei PU9010. Dies liegt offensichtlich an der langsameren Diffusionskinetik (vgl. Werte der Diffusionskoeffizienten in Abb. 10.1: für Körapur etwa halb so groß wie für PU9010).

10.1 PU9010-AlMg3-Klebungen – Druckscherversuch

10.1.1 Trockener Referenzzustand

Zunächst soll anhand des trockenen Referenzzustands geklärt werden, inwiefern experimentell bedingte Unterschiede zwischen den uniaxialen Zugversuchen und den Druckscherversuchen vorliegen. Hierzu sind in Abb. 10.2 links die Scherspannungs-Scherungs-Kurven für die drei Messtemperaturen und die beiden Scherraten gezeigt[392]. Sie zeigen qualitativ das gleiche Materialverhalten wie die Zugversuchsdaten (vgl. Abb. 6.6 in Kap. 6.1.3.2), d. h. eine deutliche Ratenabhängigkeit und Kurvenkrümmung bei 26 °C infolge der dann stark ausgeprägten Viskoelastizität, eine Gleichgewichtsantwort bei 40 °C im Fall der kleineren Rate, und eine Gleichgewichtsantwort (keine Ratenabhängigkeit) bei 60 °C infolge der dann gegebenen Entropieelastizität. Die Gleichgewichtskurven sind linear und spiegeln somit ein Neo-Hookesches Materialverhalten wider (quasi-Hookesch bei einfacher Scherung, d. h. Scherspannung proportional zur Scherung, s. Kap. 5.6.7). Dementsprechend kann, analog zu den Zugversuchen, der Schermodul als Kurvensteigung der Neo-Hookeschen Spannungsauftragung ermittelt werden (lineare Anpassung ab einer kleinen Mindestscherung bis zur maximalen Scherung von γ = 15 %, genaue Fitgrenzen s. Kap. 13.8.2). Die für 40 °C (10^{-4} s^{-1}) und 60 °C (beide Scherraten) resultierenden Gleichgewichtswerte sind in Abb. 10.2 rechts gegen die Temperatur aufgetragen und um die Werte aus den Zugversuchen ergänzt[393].

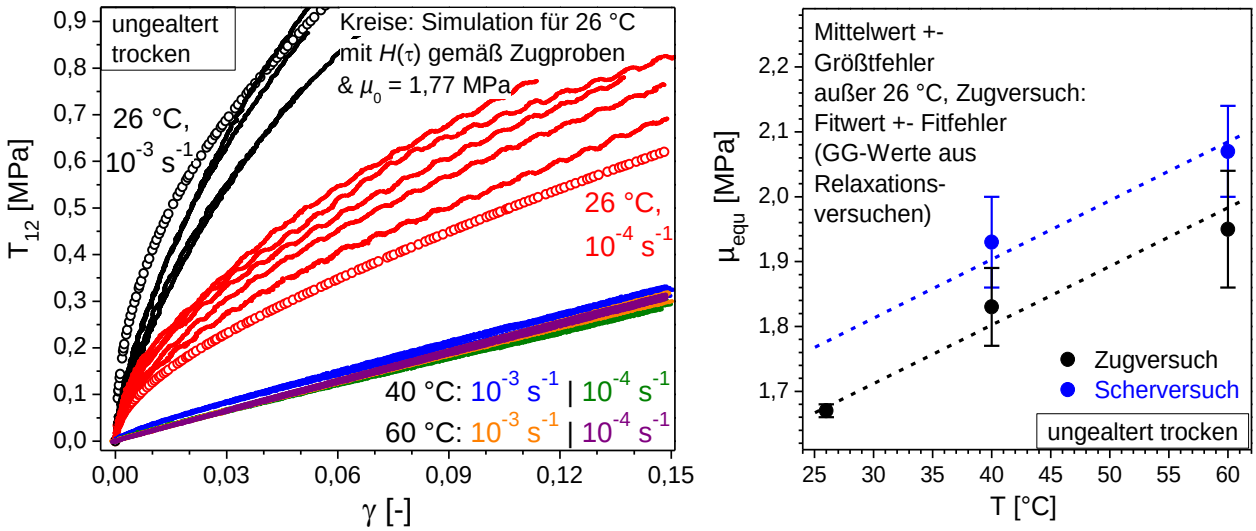


Abb. 10.2: Spannungs-Scherungs-Kurven für einfache Scherung an ungealterten PU9010-AlMg3-Klebungen bei 26/40/60 °C (Scherraten 10^{-3} s^{-1} und 10^{-4} s^{-1}) sowie simulierte Kurven für 26 °C gemäß Wiechert-Modell mit den Maxwell-Elementen aus Tab. 8.1 und einer Grundelastizität μ_0 = 1,77 MPa (links) sowie Gleichgewichtsschermodul μ_{equ} als Funktion der Temperatur gemäß den Scherversuchen (Wert für 26 °C nicht ermittelt) im Vergleich zu den Zugversuchen (rechts)

[392] Die Oszillationen der Kurven für 26 °C, 10^{-4} s^{-1} entspringen einer dann offenbar nicht optimal geregelten, oszillierenden Scherrate. Die Ratenoszillation ist so schwach, dass sie nur in der geglätteten Ableitung der Scherung nach der Zeit sichtbar ist (nicht aber im zeitlichen Verlauf der Scherung, s. Kap. 5.6.8.2, Abb. 5.35).

[393] Der Gleichgewichtsschermodul für 26 °C wurde hingegen nicht ermittelt; dafür wären Spannungsrelaxationsversuche an den Klebungen erforderlich gewesen.

Die Auftragung zeigt, dass die Druckscherversuche im Rahmen der Streuung gleich große Werte für den Gleichgewichtsschermodul liefern wie die Zugversuche. Tendenziell fallen die Werte bei den Druckscherversuchen allerdings ein wenig größer aus (analog auch im feuchten Materialzustand, Abschnitt 10.1.2), und zwar um ca. 0,1 MPa bzw. 5 %. Der Grund hierfür ist unbekannt. Ein Interphaseneinfluss (‚dünner ist steifer' [207]) ist angesichts der großen Klebschichtdicke (2,5 mm) sehr unwahrscheinlich (s. Kap. 5.6.8.1, Fußnote 129), und auch der Einfluss der Fügeteilverformung ist gemäß der dadurch zu erwartenden Spannungsüberhöhung von nur ca. 1 % vernachlässigbar (s. Kap. 5.6.8.3, μ_{equ} hier etwa zwischen 1,8 MPa und 2,1 MPa). Vielleicht spielen bei den Klebungen eingeprägte Schrumpfeigenspannungen eine (versteifende) Rolle.

Neben der Grundelastizität kann auch das Relaxationsverhalten des trockenen Referenzzustands gemäß den Druckscherversuchen mit den Ergebnissen für die Zugproben abgeglichen werden. Hierfür wurden die Scherversuche bei 26 °C mithilfe des Wiechert-Modells (Gl. 5.60 a), μ_0 statt E_0) unter Verwendung der 5 Relaxatoren (Maxwell-Elemente) aus Kap. 6.1.3.6 (Mittelwerte für den trockenen Referenzzustand bei 26 °C, Tab. 8.1) und einer Grundelastizität von μ_0 = 1,77 MPa (zu erwartender Gleichgewichtswert für 26 °C gemäß der schwarzen Gerade in Abb. 10.2 rechts) simuliert. Die Übertragung der Parameterwerte der Zugproben auf den Scherversuch ist möglich, da die Werte der Scherraten mit jenen der Dehnraten übereinstimmen (wenn Raten und Scherung in der hier gegebenen Größenordnung) [207]. Die Simulationsergebnisse für die beiden Scherraten sind in Abb. 10.2 links als ungefüllte Kreise (schwarz bzw. rot) zu sehen. Sie stimmen in ihrer Form jeweils mit den gemessenen Kurven überein; im Fall der höheren Scherrate (10^{-3} s^{-1}) wird allerdings die Spannung im Mittel[394] anfänglich überschätzt und im Fall der kleineren Scherrate (10^{-4} s^{-1}) im Mittel systematisch um ca. 20 % unterschätzt (siehe z. B. Werte für γ = 15 %: T_{12} gemäß Versuch im Mittel bei 0,75 MPa vs. gemäß Simulation bei 0,60 MPa). Die anfängliche Überschätzung der Scherspannung im Fall von 10^{-3} s^{-1} kann damit erklärt werden, dass der Anfahrvorgang zum Erreichen des Ratensollwerts recht ausgeprägt ist bzw. der Sollwert erst ab einer Scherung von ~2,5 % erreicht wird (s. Kap. 5.6.8.2, vs. Simulation mit einer instantan erreichten Rate). Die systematische Unterschätzung der Spannung im Fall von 10^{-4} s^{-1} ist unbekannten Ursprungs. Zur besseren Einschätzung bzw. Behebung der Diskrepanz zwischen Scherexperiment und Simulation auf Basis der Zugproben sollten Spannungsrelaxationsversuche an den Klebungen durchgeführt werden und das daraus resultierende Relaxationszeitspektrum mit jenem gemäß den Zugversuchen verglichen werden. Ferner sollte, wie bereits in Kap. 6.1.3.6 und 8.1.3.3 diskutiert, die Dehnrate (bzw. Scherrate) des Anfahrvorgangs so groß sein, dass auch die schnellen Relaxatoren erfasst werden und somit ein vollständiges Bild zum Relaxationsverhalten von PU9010 entsteht.

[394] Die Simulation von T_{12} gibt nur das Ergebnis gemäß den *Mittelwerten* der E_i's (Steifigkeiten der Nichtgleichgewichtsfedern) wieder und nicht die Unsicherheit infolge ihrer Messfehler. Die Berechnung der Unsicherheit bei T_{12} ist nicht ohne Weiteres möglich, da die Kovarianzen der E_i's nicht bekannt sind. Kovarianzen sind beim Fit mit dem Wiechert-Modell jedenfalls vorhanden; bspw. führt eine stärkere Gewichtung eines bestimmten Relaxators zu einer weniger starken Gewichtung der ‚benachbarten' Relaxatoren.

10.1.2 Kurzzeiteinfluss der hygrothermalen Alterung

Die Untersuchungen zum Kurzzeiteinfluss der hygrothermalen Alterung auf die PU9010-AlMg3-Klebungen bezieht sich auf die Materialzustände vor bzw. kurz nach Erreichen der Sättigung mit Wasser für eine gegebene Luftfeuchte. Gemäß den in der Kapiteleinleitung vorgestellten Simulationen der Wasseraufnahme sollte die Sättigung nach spätestens 3 – 4 Monaten eingetreten sein. Tatsächlich wird dies bestätigt, und zwar über das Vorliegen *maximaler* Effekte infolge der Wasseraufnahme *ab 3 Monaten* Alterung (Spannungs-Dehnungs-Kurven dann unverändert). Dies kann in Abb. 10.3 im Fall der bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Klebungen nachvollzogen werden; außerdem ist der Sachverhalt über die bei 60 °C, 29/67 % r. F. gealterten Klebungen (s. Abb. 10.4) sowie im Kontext der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (Abschnitt 10.1.3) verifizierbar.

Zunächst soll die *Grundelastizität in Abhängigkeit vom Wassergehalt* betrachtet werden. Hierfür sind in Abb. 10.3 oben und Mitte die Gleichgewichtskurven für den bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Zustand (3 bzw. 4 Monate Alterung[395]) im Vergleich zu den Kurven des trockenen Referenzzustands dargestellt. Für alle drei Charakterisierungstemperaturen sind im Gleichgewicht keine wasserbedingten Unterschiede zu erkennen. Zur genaueren Beurteilung sind in Abb. 10.3 links unten die zugehörigen Werte des Gleichgewichtsschermoduls (Anwendung des Neo-Hookeschen Gesetzes: lineare Anpassung der Kurven ab einer kleinen Mindestscherung bis zur maximalen Scherung, genaue Fitgrenzen s. Kap. 13.8.2) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Klebungen liefern im Rahmen des Größtfehlers die gleichen Werte für 40 °C und 60 °C wie die ungealterten, trockenen Klebungen[396]. Der lineare Verlauf als Funktion der Temperatur bestätigt (wie bereits bei den Zugversuchen konstatiert), dass der Gleichgewichtsschermodul im besagten Temperaturbereich entropieelastischer Natur ist. Die Mittelwerte für den wassergesättigten Zustand scheinen etwas höher zu sein als im trockenen Referenzzustand; allerdings reichen die Unterschiede nicht aus, um wie bei den Zugversuchen auf einen höheren entropieelastischen Modul (infolge eines erweiterten Konformationsraums) zu schließen. Bei den Klebungen liegt allerdings ein Einflussfaktor vor, der den Schermodul im feuchten Zustand unterschätzt: Im Gegensatz zu den Zugproben wurden die Klebungen nicht für jeden Materialzustand geometrisch vermessen, sondern für alle Wassergehalte die jeweiligen Abmaße im trockenen, ungealterten Zustand verwendet. Konkret ist jedoch wegen der wasserbedingten Quellung (s. Kap. 8.1.3.2) mit einer größeren Fugendicke im feuchten Zustand zu rechnen. Die hier somit vorliegende Unterschätzung der Fugendicke im feuchten Zustand bewirkt, gemäß der Definition der Scherung (Kap. 5.6.7, Gl. 5.63) und gemäß dem Neo-Hookeschen Gesetz für einfache Scherung (Kap. 5.6.7, Gl. 5.62 b) eine faktoriell gleich große Unterschätzung des Schermoduls. Zur Korrektur dieses Fehlers wurde der Modul

[395] Im gesättigten Zustand liegt für beide Scherraten eine Gleichgewichtsantwort bzw. ein vernachlässigbarer Anteil an Nichtgleichgewichtsspannungen vor, was anhand der fehlenden Ratenabhängigkeit sowie der Linearität (bzw. der nur extrem schwach angedeuteten Krümmung bei 26 °C) der Kurven ersichtlich ist.

[396] Der Vergleich für 26 °C entfällt, da (wie in Abschnitt 10.1.1 bereits erwähnt) der Gleichgewichtsschermodul des trockenen Referenzzustands bei dieser Temperatur nicht ermittelt wurde.

der bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Klebungen mit jenem Faktor multipliziert, der sich aus der Zunahme der Länge der Zugproben ergibt (1,008, s. Kap. 8.1.3.2). Mit dieser Korrektur ist auch

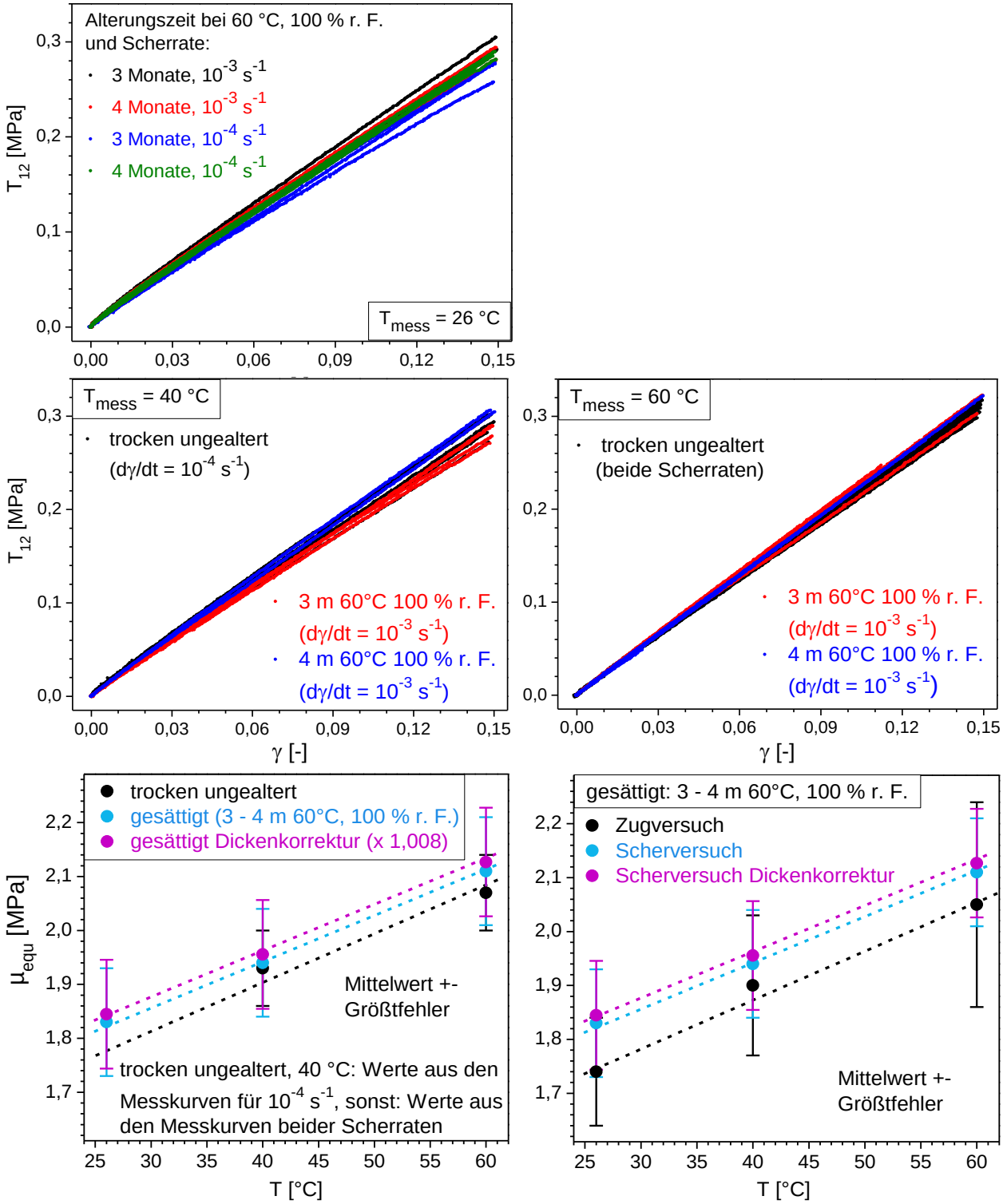


Abb. 10.3: Einfache Scherung von PU9010-AlMg3-Klebungen bei 26/40/60 °C im Gleichgewicht: Vergleich des wassergesättigten Zustands (3/4 Monate bei 60 °C, 100 % r. F., ‚m' = Monat) mit der trockenen Referenz über die Spannungs-Scherungs-Kurven (oben und Mitte) und die daraus ermittelten Schermodulwerte als Funktion der Temperatur (unten links) samt Vergleich der Modulwerte des wassergesättigten Zustands mit jenen gemäß den Zugversuchen (unten rechts)

anhand der Druckscherversuche nachweisbar (Abb. 10.3 links unten), dass der entropieelastische Modul im gesättigten Zustand höher ist als im trockenen. Zur weiteren Validierung der Zugversuchsdaten können ferner die Werte des Gleichgewichtsmoduls der bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Zugproben bzw. Klebungen miteinander verglichen werden. Die entsprechende Gegenüberstellung in Abb. 10.3 rechts unten ergibt, analog zum trockenen Referenzzustand (Abschnitt 10.1.1), tendenziell höhere Werte für die Klebungen (hier ebenfalls um etwa 0,1 MPa bzw. 5 % größer).

Obige Diskussion zeigt, dass Zug- und Druckscherversuche qualitativ gleiche Ergebnisse für den Gleichgewichtsmodul liefern (linearer Anstieg mit der Temperatur / entropieelastischer Ursprung, leichte Erhöhung infolge der Wasseraufnahme) und dass dessen Werte für Zug- und Druckscherversuche sehr ähnlich sind (tendenziell leicht höher bei den Druckscherversuchen). Mit Kenntnis der Grundelastizität können die beiden Versuchsarten nun auch im Fall der *viskoelastischen Spannungsantwort* miteinander verglichen werden. Hierfür sind in Abb. 10.4 die Spannungs-Scherungs-Kurven für Klebungen unterschiedlicher, jeweils homogener Wassergehalte (trockener Referenzzustand; Sättigung bei 29/67/100 % r. F.) bei 26 °C gezeigt und um simulierte Kurven (Wiechert-Modell, Gl. 5.60 a) auf Basis des Relaxationsverhaltens der Zugproben (Werte der Modellparameter aus Tab. 8.1 in Kap. 8.1.3.3) und einer als konstant angenommenen Grundelastizität (s. o.: keine signifikante Änderung im Rahmen des Messfehlers, μ_0 = 1,77 MPa) ergänzt. *Qualitativ* zeigen die Scherversuchskurven die gleichen Tendenzen in Abhängigkeit vom Wassergehalt wie die Zugversuchskurven (Kap. 8.1.3.3), d. h. bei 26 °C kommt es zu einer deutlichen Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen bis zu einem relativen Wassergehalt (relativ zum Sättigungswert für 60 °C, 100 % r. F.) von ~50 % (≙ Sättigung bei 60 °C, 67 % r. F.), und für relative Konzentrationen

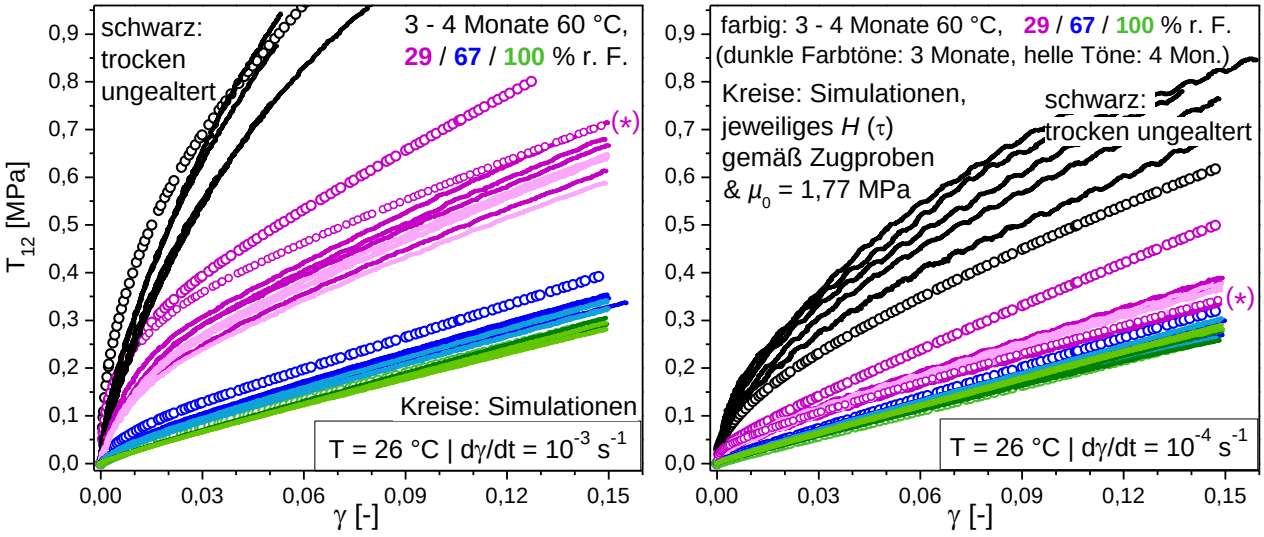


Abb. 10.4: Spannungs-Scherungs-Kurven für einfache Scherung an PU9010-AlMg3-Klebungen bei 26 °C mit den Scherraten 10^{-3} s^{-1} (links) und 10^{-4} s^{-1} (rechts) für verschiedene homogene Wassergehalte (trocken ungealtert, gesättigt bei 29/67/100 % r. F.) im Vergleich zu simulierten Kurven gemäß Wiechert-Modell mit einer Grundelastizität von μ_0 = 1,77 MPa und den jeweils mittleren Parameterwerten der Maxwell-Elemente gemäß den Zugproben (Tab. 8.1 in Kap. 8.1.3.3) und einer zusätzlichen Simulation für 60 °C, 29 % r. F. (*) ohne den langsamsten Relaxator, d. h. $E(10^4\,s) = 0$

> 50 % (Sättigung bei 60 °C, 67 % r. F. vs. 100 % r. F.) sind kaum noch Änderungen auflösbar[397]. Konkret besteht lediglich bei der höheren Scherrate noch ein Unterschied zwischen den Kurven der bei 67 % bzw. 100 % r. F. gesättigten Klebungen, und zwar in Form der für 67 % r. F. noch detektierbaren Nichtgleichgewichtsspannungen (leichte anfängliche Kurvenkrümmung). Die Kurven der kleineren Scherrate für 60 °C, 67 % r. F. sowie die Kurven für 100 % r. F. (beide Scherraten, s. o.) entsprechen hingegen bereits der Gleichgewichtsantwort (keine signifikante Kurvenkrümmung). Die Scherversuche bestätigen also, dass die weichmachende Wirkung von Wasser (infolge der Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit) bei 26 °C bereits deutlich vor Erreichen der maximalen Wasserkonzentration (≙ Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F.) vorliegt und eine Abnahme der Nichtgleichgewichtsspannungen auf fast bzw. quasi null bedingt.

Die *quantitative* Übereinstimmung von Zug- und Druckscherversuch hinsichtlich der Viskoelastizität als Funktion des Wassergehalts kann über den Vergleich obiger Scherversuchskurven mit den bereits erwähnten Simulationen auf Basis des jeweils für die Zugproben ermittelten Relaxationsverhaltens (Modellierung mit Wiechert-Modell, Verwendung der Mittelwerte der E_i's, s. Kap. 8.1.3.3) beurteilt werden. Die Verhältnisse für die trockene Referenz wurden bereits in Abschnitt 10.1.1 diskutiert. Außerdem ist daran zu erinnern, dass die Gleichgewichtsspannung dank der genauen Bestimmung der Grundelastizität korrekt simuliert wurde, was auch an der Übereinstimmung von Versuch und Simulation für die bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigten Klebungen, d. h. für Verformung im Gleichgewicht, erkennbar ist. Jegliche Abweichungen zwischen Experiment und Simulation sind also auf Nichtgleichgewichtsspannungen zurückzuführen. Den Graphen in Abb. 10.4 ist zu entnehmen, dass die Simulation für die bei 60 °C, 29/67 % r. F. gesättigten Klebungen die auftretenden Nichtgleichgewichtsspannungen systematisch überschätzt. Für kleine Scherungen ist sie teilweise extrem hoch (z. B. 10^{-3} s^{-1}, γ = 0,004: im Mittel +100 % für 29 % r. F. und +63 % für 67 % r. F.), was zumindest teilweise durch die Vernachlässigung des Anfahrvorgangs im Modell bedingt ist (bis $\gamma \approx 0{,}025$ für 10^{-3} s^{-1} und $\gamma \approx 0{,}001$ für 10^{-4} s^{-1}, vs. Modell: Rate instantan erreicht, s. auch Abschnitt 10.1.1.). Für größere Scherungen ergeben sich im Mittel allerdings immer noch signifikante relative Abweichungen (z. B. 10^{-3} s^{-1} ab Erreichen der Solldehnrate bis Versuchsende: +42 % → +36 % für 29 % r. F., +30 % → +14 % für 67 % r. F.). Zur Beurteilung dieser Diskrepanzen ist die Streuung der zur Simulation verwendeten Modellparameter zu betrachten. Ein Blick auf Tab. 8.1 in Kap. 8.1.3.3 zeigt, dass die für 60 °C, 29 % r. F. aus den Zugversuchen ermittelte Federsteifigkeit des *langsamsten Relaxators* im Rahmen der Streuung null betragen kann. Lässt man diesen Relaxator dementsprechend aus ($E(10^4\ s) = 0$), ergeben sich die mit (*) gekennzeichneten Simulationskurven. Für 10^{-3} s^{-1} ergibt sich so eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten; die für kleine Scherungen noch vorhandene Abweichung rührt, wie oben erwähnt, zumindest partiell vom vernachlässigten Anfahrvorgang her. Für 10^{-4} s^{-1} stimmt die mit $E(10^4\ s) = 0$ simulierte Kurve sogar perfekt mit den Messdaten überein (Abb. 10.4 rechts). Dies zeigt, dass die Abweichung zwischen

[397] Wie oben gezeigt, ist die wasserbedingte Veränderung der Grundelastizität nur marginal, d. h. die hier sichtbaren wasserbedingten Veränderungen betreffen ausschließlich die Nichtgleichgewichtsspannungen.

Druckscherversuch und Simulation auf Basis der Zugproben im Fall der mittleren Wassergehalte (Sättigung bei 60 °C, 29/67 % r. F.) zu einem großen Teil von einer zu ungenauen Bestimmung bzw. Überschätzung der langsamen Relaxatoren kommt. Hierbei ist anzumerken, dass das Relaxationsverhalten der feuchten Zugproben durch die Anpassung der Zugversuchskurven ermittelt wurde (s. Kap. 8.1.3.3, vs. Spannungsrelaxationsversuche für den trockenen Referenzzustand). Dies ist offenbar mit einer größeren Unsicherheit bei der Parameterbestimmung verbunden als die Modellierung der Spannungsrelaxationsversuche.

Insgesamt ergibt sich, dass die Ergebnisse der Zugversuche bzw. Bulkproben zum Kurzzeiteinfluss von Wasser *qualitativ* auf die Klebungen übertragbar sind. *Quantitativ* liegen bei der Grundelastizität im Rahmen des Messfehlers keine Unterschiede vor; es ist jedoch eine *systematische* Abweichung der *Mittelwerte* (max. 5 %) zu verzeichnen. Beim Relaxationsverhalten (Nichtgleichgewichtsspannungen) machen sich quantitative Unterschiede teils erheblich bemerkbar (s. mittlere Wassergehalte, 60 °C, 29/67 % r. F.). Dies kann teilweise auf den bei der Modellierung vernachlässigten Anfahrvorgang und auf Ungenauigkeiten bei den Modellparametern aus der Anpassung der Zugversuche zurückgeführt werden. Insgesamt wird aber deutlich, dass zur *quantitativ* verlässlichen Modellierung von Klebungen (trotz der bulkartigen Fugendicke) die Bulkdaten nicht genügen, und dass stattdessen das Relaxationsverhalten der Klebungen experimentell bestimmt werden muss.

10.1.3 Langzeiteinfluss der hygrothermalen Alterung (bei 60 °C, 100 % r. F.)

In einem letzten Schritt zur Validierung der Zugversuchsergebnisse wird die Langzeitalterung von Klebungen bei 60 °C, 100 % r. F. betrachtet. Die Daten der zugehörigen Druckscherversuche sind in Abb. 10.5 zusammengetragen. Zunächst sollen nur Alterungszeiten von mind. 3 Monaten, d. h. Zustände nach Erreichen der Wassersättigung (Abschnitt 10.1.2), betrachtet werden. Den zugehörigen Spannungs-Scherungs-Kurven sind keine deutlichen alterungsbedingten Änderungen zu entnehmen. Zur genaueren Beurteilung ist in Abb. 10.5 unten der Schermodul (≙ Steigung der Spannungs-Scherungs-Kurven, Grenzen der linearen Anpassung s. Kap. 13.8.2) als Funktion der Alterungszeit dargestellt[398]. Ab 3 Monaten ist bis etwa 8,5 Monaten für alle Charakterisierungstemperaturen (26/40/60 °C) ein Plateau zu sehen, das den Gleichgewichtsmodul wiedergibt (entropieelastisch, Nachweis über linearen Anstieg mit der Temperatur, Abschnitt 10.1.2). Letzterer ist also bis mind. 8,5 Monate stabil bzw. nicht messbar von chemischer Degradation betroffen. Zwischen 8,5 Monaten und 10 Monaten scheint es hingegen zu einer Modulabnahme zu kommen. Dieser Effekt spiegelt jedoch nicht eine Eigenschaftsveränderung des PU-Bulks wider, sondern ein Ablösen der Klebschicht von den Al-Substraten. Tatsächlich kam es bereits nach 5,5 Monaten Alterung erstmals zu einer partiellen Delamination einer Klebung, was sich durch einen rapiden Kraftabfall während des Versuchs äußerte und beim Ausbau der Klebung aus der Probenhalterung sichtbar wurde.

[398] Wegen der nur extrem schwachen bzw. fehlenden Ratenabhängigkeit bei 40 °C und 60 °C wurde bei diesen Temperaturen für die Langzeitalterung nur mit der höheren Scherrate gemessen.

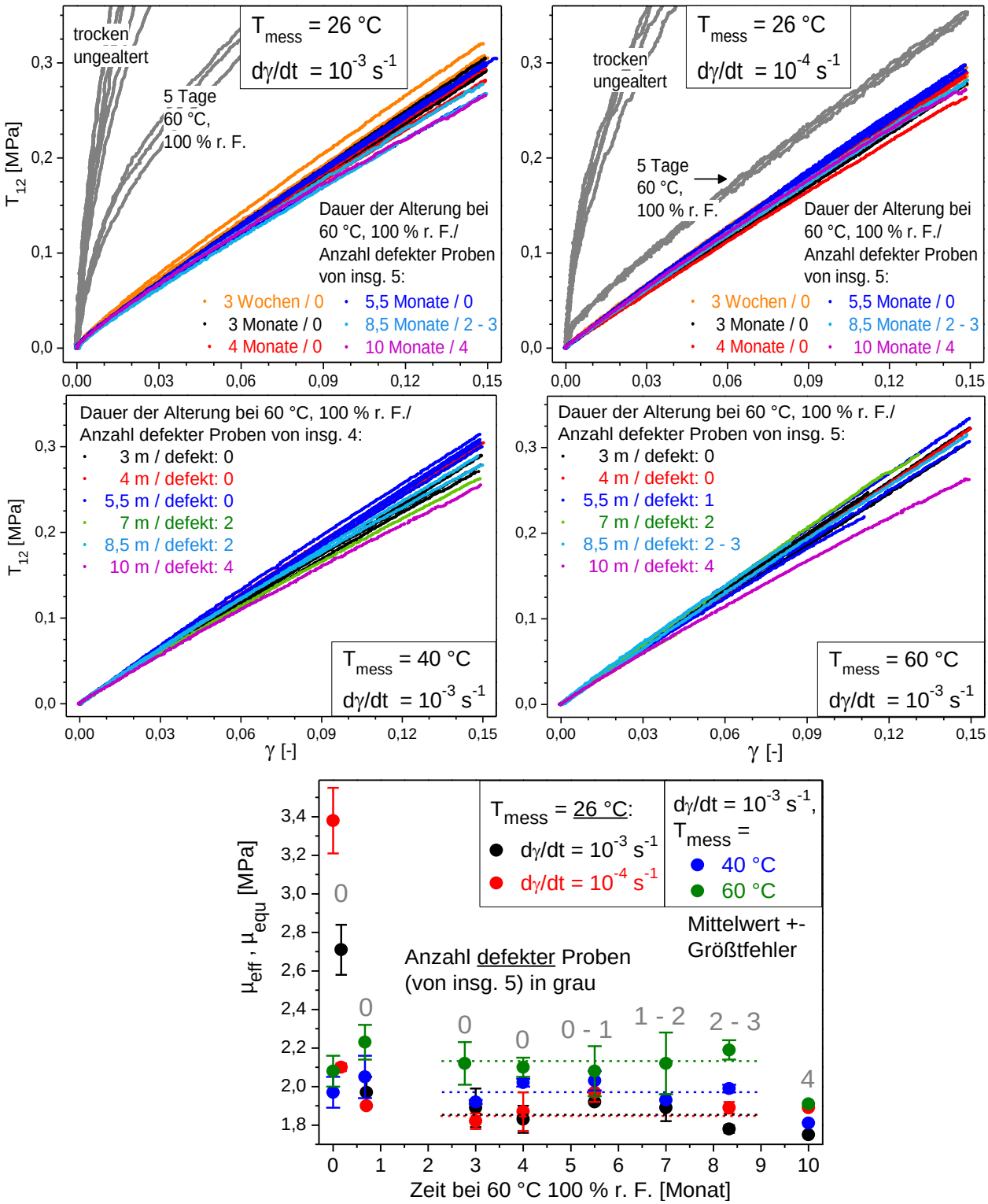


Abb. 10.5: Oben und Mitte: Spannungs-Scherungs-Kurven von PU9010-AlMg3-Klebungen während der Langzeitalterung bei 60 °C, 100 % r. F. (‚m' = Monat) für einfache Scherung bei 26/40/60 °C Unten: Zugehöriger effektiver bzw. Gleichgewichtsschermodul als Funktion der Alterungszeit

Auch zu späteren Charakterisierungszeitpunkten (7/8,5/10 Monate) delaminierte je eine Klebung (während des Versuchs und/oder beim Ein- bzw. Ausbau, ein- oder beidseitiger Bruch), sodass nach 10 Monaten Alterung nur noch eine einzige äußerlich intakte Klebung übrigblieb. Letztere

ergab dann für 40/60 °C deutlich flachere Kurven als für kleinere Alterungszeiten; zudem sind die besagten Kurven rechtsgekrümmt. Somit ist ersichtlich, dass diese Klebung (spätestens) während ihrer Charakterisierung bei 40 °C und 60 °C delaminierte. Der vermeintliche Modulabfall zwischen 8,5 und 10 Monaten ist also, wie oben bereits erwähnt, ein delaminationsbedingtes Artefakt.

Bei den Klebungen ist also keine Abnahme des Gleichgewichtsmoduls infolge chemischer Degradation des Bulks detektierbar, wohingegen sie bei den Zugproben ab ~7 Monaten knapp auflösbar ist. Vermutlich ist die fehlende Nachweisbarkeit bei den Klebungen durch die viel kürzere Zeit *ab Erreichen der vollen Wirkung von Wasser* (Sättigung) bedingt (ab ~3 Monaten bis 8,5 Monate, vs. Zugproben: ab ca. 1 d bis 1 Jahr). Die Delamination der Klebungen[399] weist allerdings auf einen anderen Alterungseffekt hin, nämlich die Schwächung der PU9010-Al-Interphase. Dies ist anhand der Bilder in Abb. 10.6 einsehbar: Die glatten Bruchflächen ohne sichtbare Klebstoffreste demonstrieren, dass es sich um einen Grenzschicht- oder Adhäsionsbruch (vs. Versagen im Bulk) handelt[400]. Nebenbefundlich zeigen die Bilder der nach 5,5 Monaten delaminierten Klebung, dass die Klebfuge während ihrer Charakterisierung (Versuchsdauer inkl. Temperierung ~30 min) partiell rücktrocknet: Die für die Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. charakteristische Opazität ist an den Fugenrändern verschwunden, wobei die Rücktrocknungsfront ca. 1 mm dick ist (s. Pfeile in Abb. 10.6 links und rückgetrocknete, klare Klebschicht als Referenz in Abb. 10.6 Mitte). Offenbar reicht der Wassergehalt der möglichst feucht eingestellten Messluft im Fall der Charakterisierung bei 60 °C (~23 % r. F., s. Kap. 5.6.8.2) nicht aus, um eine merkliche Rücktrocknung zu verhindern. Die Wasserreduktion am Rand ist jedoch nicht unbedingt stark ausgeprägt, denn die Opazität ist bereits bei 90 % des maximalen Wassergehalts nicht bzw. nicht mehr vorhanden (s. Kap. 7.1.3).

Insgesamt legen die Versuche zur Langzeitalterung der Klebungen also zwei Alterungseffekte offen, nämlich die Schwächung der Klebstoff-Substrat-Interphase und dadurch bedingte Delamination sowie die partielle Rücktrocknung am Fugenrand während der Messung. Die Schwächung der Interphase zeigt, dass Interphasen bei der Modellierung hygrothermal alternder Klebungen berücksichtigt werden müssen, selbst wenn das Deformationshalten der Klebschicht bulkdominiert ist. Die partielle Rücktrocknung während der Messung gehört zur praxisnahen Thematik der Verformung von Klebungen mit inhomogener Wasserverteilung. Vor diesem Hintergrund werden nun die Kurven für Klebungen während der Wasseraufnahme (< 3 Monate 60 °C, 100 % r. F., Abb. 10.5) betrachtet. Sie zeigen, dass bei 26 °C schon nach 3 Wochen der maximale weichmachende Effekt durch Wasser vorliegt (s. auch Abnahme des effektiven Moduls auf das Gleichgewichtsplateau für 26 °C; Abb. 10.5 unten). Der zugehörige mittlere Wassergehalt der Klebfuge beträgt dabei gemäß Fickscher Diffusion ~75 % der Sättigungskonzentration (s. Anfang von Kap. 10), und die Konzentration

[399] Gemäß den Ergebnissen für ein chemisch äquivalentes PU mit geringerer Vernetzungsdichte versagen die Klebungen auch im ungealterten Zustand durch Delamination (vs. Versagen im Klebstoffbulk) [207].
[400] Ein Adhäsionsbruch, also ein Versagen in der Grenz*fläche* unter *vollständiger* Ablösung des Klebstoffs, kann mangels geeigneter Analyse der Bruchfläche nicht ausgeschlossen werden. Bei bisherigen Untersuchungen an Metallklebungen wurden allerdings stets Klebstoffreste auf den Metallsubstraten nachgewiesen.

A23 P6 – 5½ Monate 60 °C, 100 % r. F.
delaminiert während Versuch & bei Ausbau aus der Probenhalterung

A23 P7 – 7 Monate 60 °C, 100 % r. F.
delaminiert bei Einbau in die Probenhalterung

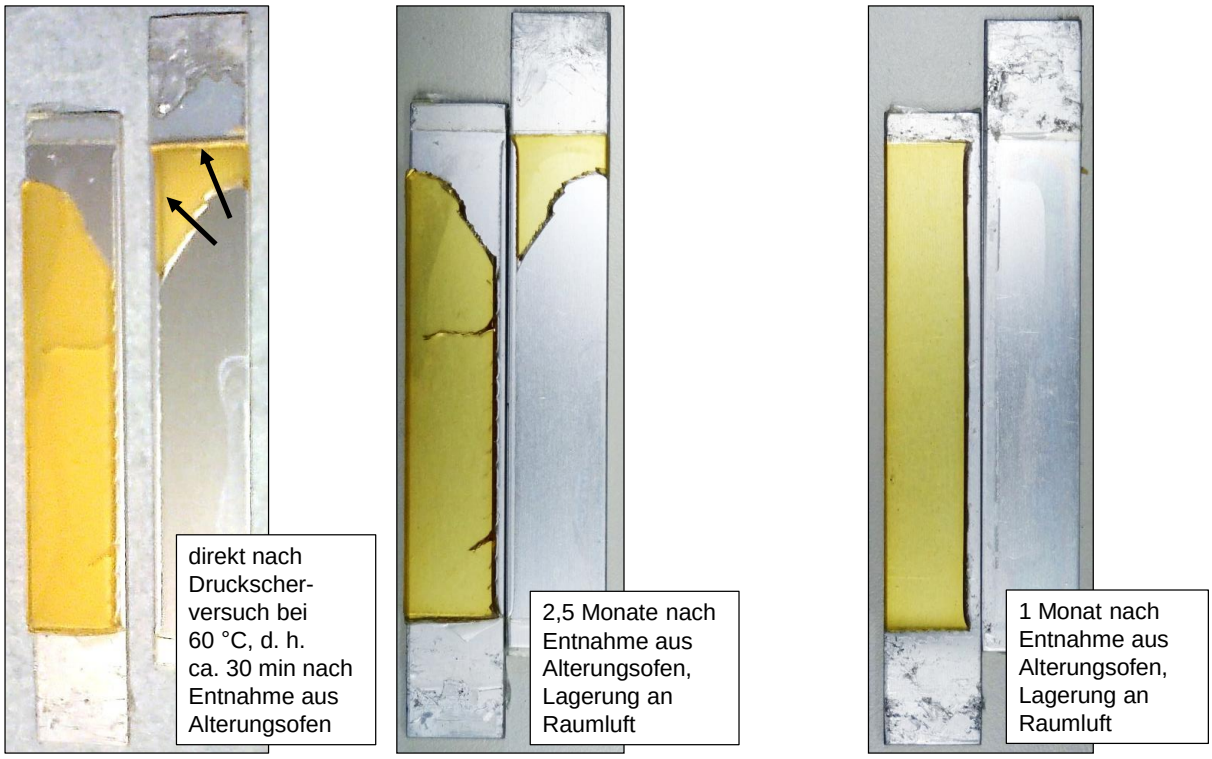


Abb. 10.6: Delaminierte PU9010-AlMg3-Klebungen nach 5,5 bzw. 7 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F. im noch feuchten (links) bzw. im rückgetrockneten (*ex situ,* Raumluft) Zustand. Die Pfeile kennzeichnen die aufgeklarte Rücktrocknungsfront. Bei den Unebenheiten auf den Al-Substraten jenseits der verklebten Bereiche handelt es sich um Reste von Klebeband und ausgelaufenem Klebstoff.

in der Fugenmitte ~60 %. Somit wird für homogene *sowie inhomogene* Wasserverteilungen gezeigt, dass bereits Wasserkonzentrationen deutlich unterhalb des Maximalwerts (≙ Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F.) ausreichen für einen erheblichen Weichmachungseffekt. Dementsprechend wird zur verlässlichen Modellierung hygrothermal alternder Klebungen ein mit dem Wassertransport gekoppeltes mechanisches Modell benötigt. Dieser Sachverhalt wurde bereits für hygrothermal alternde PU9010-Stahl-Klebungen experimentell [28, 29] und simulativ [208] behandelt. Bei den zitierten Arbeiten wurde die Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens vom Wassergehalt jedoch nur indirekt bestimmt, nämlich über die Anwendung des zu validierenden wasserkonzentrationsabhängigen viskoelastischen Modells auf die Spannungsrelaxationsdaten von Klebungen mit *inhomogener* Wasserverteilung. Diese Herangehensweise setzt also *per se* eine korrekte Modellierung bzw. Simulation der Wasserverteilung in den Klebungen voraus. Zur verlässlichen Validierung mechanischer Modelle in Abhängigkeit vom Wassergehalt sollten stattdessen die viskoelastischen Parameter zunächst aus Versuchen an Proben mit *homogener* Wasserkonzentration (d. h. unabhängig von der Modellierung der Wasserverteilung) ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten eine solche Datengrundlage. Gemäß Abschnitt 10.1.2 sind Daten von *Bulkproben* jedoch nicht unbedingt auf Klebungen (trotz bulkartiger Klebfuge) übertragbar, d. h. quantitativ verlässliche Modellparameter für *Klebungen* sind direkt über entsprechende Versuche an Klebungen zu ermitteln.

10.2 Körapur-AlMg3-Klebungen – Druckscherversuch

10.2.1 Zustand nach Nachvernetzung in getrockneter Luft

Wie in der Einleitung zu Kap. 10 erläutert, startet die hygrothermale Alterung der Körapur-AlMg3-Klebungen mit dem *trocken* nachvernetzten Zustand, d. h. die Klebschicht enthält noch überschüssige Isocyanatgruppen. Durch deren Reaktion mit Wasser während der hygrothermalen Alterung kommt es (über die Bildung von Harnstoffknoten) zu einer Weitervernetzung, was bei der Diskussion der alternden Klebungen berücksichtigt wird (Abschnitt 10.2.2). Zunächst soll der trocken nachvernetzte Zustand gesondert betrachtet werden, und zwar hinsichtlich seiner Scherratenabhängigkeit und zur Definition eines schädigungsfreien Scherungsbereichs.

Zum *Scherungsbereich ohne Materialschädigung* liegen für Körapur (im Gegensatz zu PU9010) keine Literaturangaben vor; deshalb musste eine geeignete Maximalscherung γ_{max} zuerst ermittelt werden. Hierfür wurden Wiederholversuche bei 60 °C mit der größeren Rate (10^{-3} s^{-1}) an zwei trocken nachvernetzten Klebungen durchgeführt, deren Spannungs-Scherungs-Kurven in Abb. 10.7 visualisiert sind. Klebung *P1* wurde viermal hintereinander in Zeitabständen von jeweils 15 min bis γ_{max} = 6 % geschert. Die Kurve von Versuch #1 musste wegen des dann noch nicht stabilen Einbauzustands der Klebung verworfen werden[401]. Die Kurven der Folgeversuche sind bis γ = 4 – 5 % gleich und zeigen ab dann einen leichten Versteifungseffekt. Letzterer wird auch bei Klebung *P7* für Wiederholungsmessungen (Scherung je bis γ_{max} = 5 %) nach 10 min bzw. 20 min Wartezeit beobachtet (Kurven 1 & 2 bzw. 3 & 4) und ist nach einer elftägigen *ex-situ* Lagerung (Raumtemperatur, getrocknete Luft) verschwunden (Versuch #2 vs. #3). Demnach ist die Versteifung wahrscheinlich durch eine bei 10 – 20 min Wartezeit noch unvollständige Spannungsrelaxation bedingt[402]. Eindeutige Hinweise auf eine verformungsbedingte Erweichung bzw. Schädigung liegen hingegen nicht vor. Auch der etwas flachere Spannungsverlauf von Versuch #3 an *P7* gegenüber Versuch #2 ist diesbezüglich nicht belastbar, da die Kurvenunterschiede so groß sind wie die zu erwartende Messstreuung (für verschiedene Einbauzustände, s. Abb. 10.7 rechts). Dementsprechend wird die Materialschädigung bis γ_{max} = 5 – 6 % als vernachlässigbar eingestuft und γ_{max} auf 5 % gesetzt.

Die *Scherratenabhängigkeit* im trocken nachvernetzten Zustand bei 60 °C ist, gemäß den in Abb. 10.7 rechts gezeigten Spannungs-Scherungs-Kurven (Messung von vier Klebungen pro Scherrate), nicht auflösbar. Angesichts der bei den *Zug*versuchen deutlichen Ratenabhängigkeit bei 60 °C ist dies zunächst verwunderlich. Eine höhere kooperative Beweglichkeit im nur trocken (vs. trocken + feucht) nachvernetzten Zustand ist als Ursache auszuschließen, denn auch die voll vernetzten, fast

[401] Artefakte infolge eines instabilen / nicht reproduzierbaren Einbaus der Klebungen sind selbstverständlich unerwünscht. Daraus resultierende (und stets verworfene) Ausreißer kamen insb. bei den ersten getätigten Versuchen (vor Beginn der Alterung) vor. Bei der Messung der alternden Klebungen kam es hingegen kaum zu Ausreißern, v. a. wohl wegen des mit wachsender Routine optimierten Probeneinbaus.
[402] Bei Zugversuchen an Bulkproben bei 60 °C reichen 15 min als Wartezeit hingegen aus, s. Kap. 6.2.3.3.

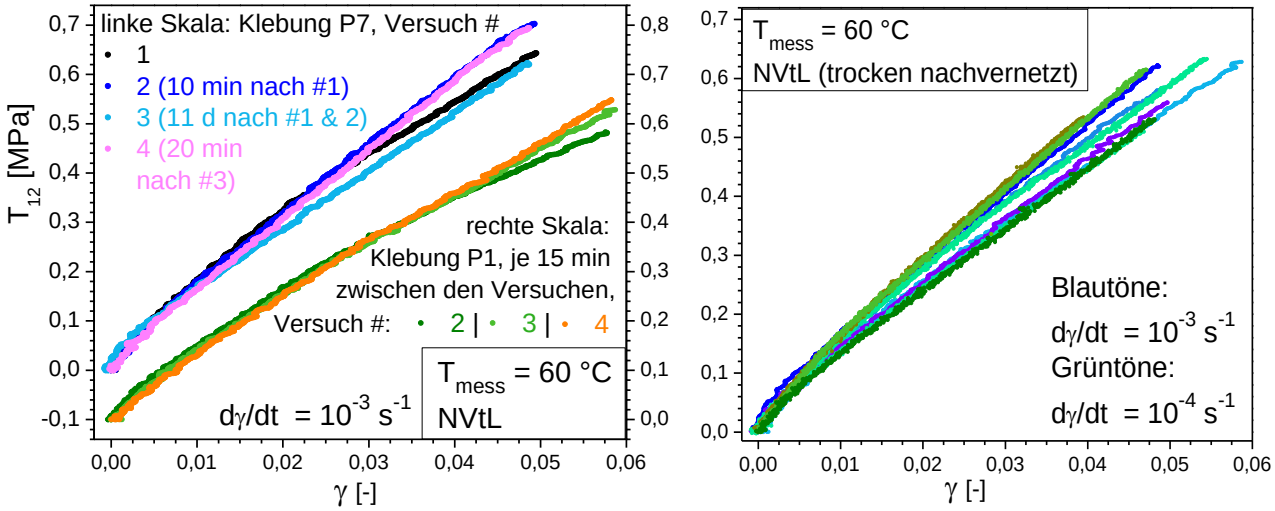


Abb. 10.7: Einfache Scherung bei 60 °C von Körapur-AlMg3-Klebungen im trocken nachvernetzten Zustand: Spannungs-Scherungs-Kurven von Wiederholversuchen mit der Scherrate 10^{-3} s^{-1} (links, Kurve des ersten Versuchs an Klebung P1 wegen eines Einbaufehlers nicht verwendbar und folglich ausgelassen) sowie Spannungs-Scherungs-Kurven für 10^{-4} s^{-1} und 10^{-3} s^{-1} im Vergleich (rechts)

trockenen Klebungen (bei 60 °C, 29 % r. F., s. Abschnitt 10.2.2) zeigen keine klaren ratenbedingten Effekte. Die fehlende Ratenabhängigkeit rührt wahrscheinlich v. a. daher, dass die maximal mögliche Scherrate recht klein ist (10^{-3} s^{-1}) und sich nur um eine Dekade von der kleineren Rate (10^{-4} s^{-1}) unterscheidet (vs. Zugversuche: zwei Dekaden, Dehnraten $5 \cdot 10^{-4}/5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}). Erschwerend kommt hinzu, dass der Sollwert der höheren Rate erst ab $\gamma \approx 1{,}5$ % erreicht ist (s. Kap. 5.6.8.2), d. h. während des Anfahrvorgangs kann es bereits zu einer signifikanten Spannungsrelaxation kommen.

10.2.2 Effekte der hygrothermalen Alterung

Zur Untersuchung der hygrothermalen Alterung wurden je 4 – 5 Klebungen bis zu 10 Monate in Luft bei 60 °C mit den Feuchten 29/67/100 % r. F. gealtert und in Zeitabständen von 3 Wochen bis 2 Monaten charakterisiert. Die zugehörigen Spannungs-Scherungs-Kurven (je separat für 10^{-3} s^{-1} und 10^{-4} s^{-1}) sind in Abb. 10.8 in Form von Mittelwertkurven zusammengetragen. Die Mittelwertbildung[403] ermöglicht eine leichtere Beurteilung alterungsbedingter Tendenzen, denn letztere werden bei der Darstellung der Einzelmesskurven teils maskiert (Darstellung der Einzelmesskurven s. Anhang, Kap. 13.9). Der Darstellung sind keine deutlichen *ratenbedingten Unterschiede* zu entnehmen; genauere Aussagen werden weiter unten im Kontext des effektiven Schermoduls getroffen.

Hinsichtlich des *Einflusses der hygrothermalen Alterung* ergeben sich für die drei Luftfeuchten folgende Tendenzen: Während der *Alterung bei 60 °C, 29 % r. F.* kommt es zunächst zu einem deutlichen Steifigkeitsanstieg (Steilerwerden der Spannungs-Scherungs-Kurven, Abb. 10.8 oben), der

[403] Die Spannungen konnten infolge unterschiedlicher Scherungsinkremente bei der Datenaufzeichnung nicht unmittelbar gemittelt werden. Zur Mittelwertbildung wurden die Messkurven deswegen jeweils über ein Polynom vierten Grades angepasst und daraus die Spannungen für je gleiche Scherungsinkremente berechnet.

nach ~5 Monaten abgeschlossen ist. Ab ca. 8,5 – 10 Monaten nimmt die Steifigkeit leicht ab (Abflachen der Kurven), bleibt aber oberhalb jener des trocken nachvernetzten Anfangszustands. Für die *Alterung bei 60 °C, 67 % r. F.* ist ein nur schwacher Trend zu höheren Steifigkeiten hin zu erkennen, welcher nach 3 – 5 Monaten zum Erliegen kommt und in eine Konstanz bis mind. 7 Monaten

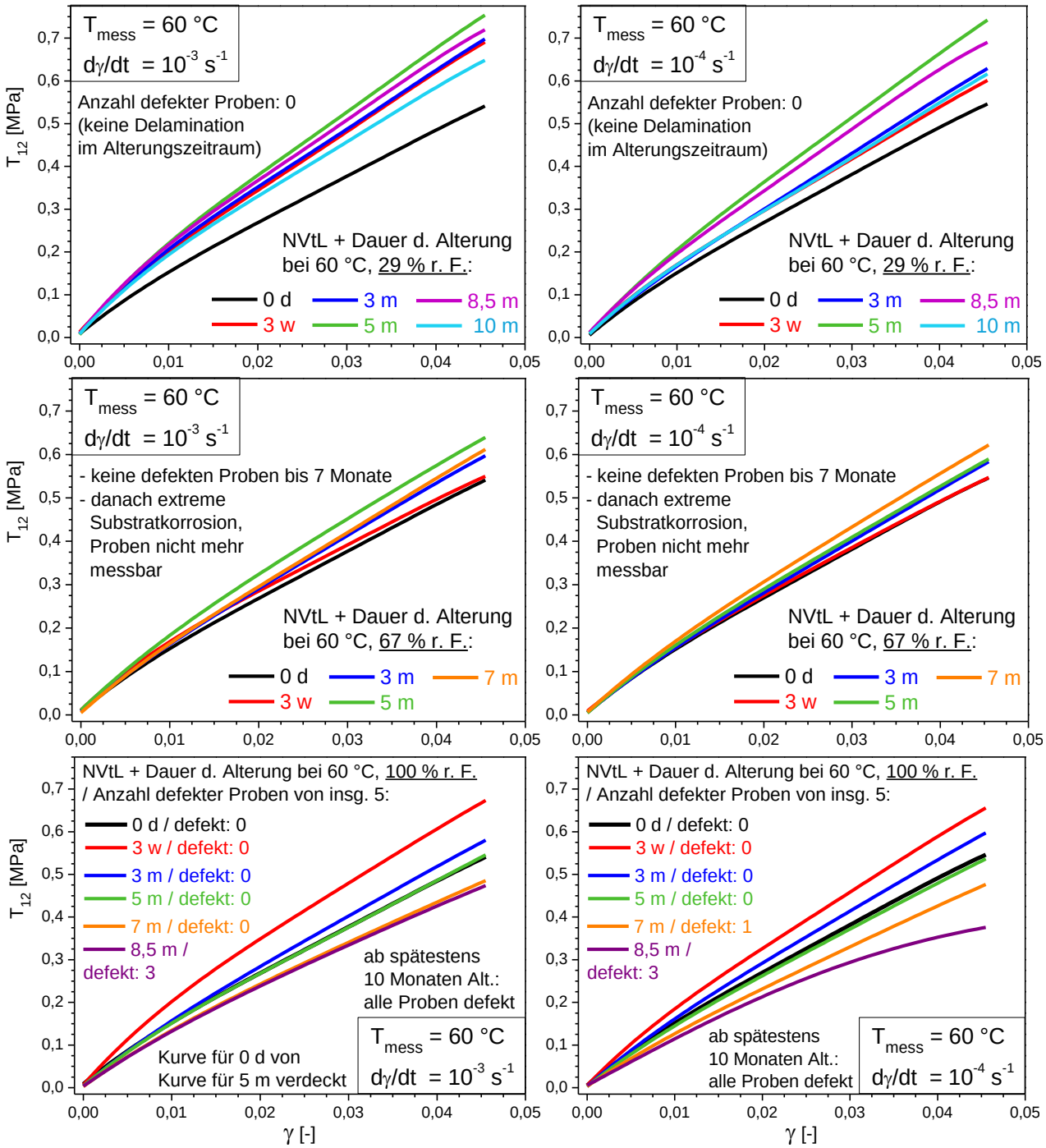


Abb. 10.8: Spannungs-Scherungs-Kurven (Mittelwerte) von Körapur-AlMg3-Klebungen während der Langzeitalterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. (oben/Mitte/unten) ausgehend vom trocken nachvernetzten Zustand für einfache Scherung bei 60 °C mit einer Scherrate von 10^{-3} s^{-1} (links) bzw. 10^{-4} s^{-1} (rechts). Zur optimalen Vergleichbarkeit der Kurven sind alle Graphen gleich skaliert. Bei der Alterung bei 29 % r. F. wurde die Kurve für 7 Monate Alterung aus Übersichtsgründen ausgelassen.

mündet (Steilerwerden der Kurven in Abb. 10.8 Mitte bis 3 – 5 Monate, danach Konstanz)[404]. Die bei *100 % r. F.* alternden Klebungen geben einen Steifigkeitsanstieg bis ca. 3 Wochen wieder und danach eine Steifigkeitsabnahme bis mind. 8,5 Monaten[405] (Steilerwerden der Kurven in Abb. 10.8 unten bis 3 Wochen Alterung, dann Abflachen), wobei die Steifigkeit ab spätestens 7 Monaten im Mittel unterhalb jener des ungealterten Zustands liegt. All diese Tendenzen finden sich auch im effektiven Schermodul (Kurvensteigung im Scherungsbereich von ca. 1,5 – 5 %, s. Kap. 13.8.2 für genaue Fitgrenzen[406]) wieder, welcher weiter unten diskutiert wird.

Vor der Diskussion des effektiven Schermoduls sollen die Ursachen hinter den beschriebenen Tendenzen beleuchtet werden. Mit der Kenntnis des Anfangszustands der Klebungen (trocken nachvernetzt, d. h. mit überschüssigen Isocyanatgruppen) ist klar, dass die anfängliche Steifigkeitszunahme von der *Weitervernetzung* infolge der Reaktion von Isocyanat und Wasser zu Harnstoff herrührt. Ein weiterer, in seiner Wirkung konkurrierender Prozess ist die für den Körapur-Bulk nachgewiesene *Weichmachung* durch Wasser, welche die Materialsteifigkeit reduziert und je nach Luftfeuchte bzw. Wassersättigungskonzentration unterschiedlich stark ausgeprägt ist (Kap. 8.2.3). Die Konstanz der Spannungs-Scherungs-Kurven nach ca. 5 Monaten im Fall der *Alterung bei 60 °C, 29/67 % r. F.* zeigt, dass Weitervernetzung und Weichmachung ab dann entweder abgeschlossen sind oder sich in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben. Gemäß der Wasserdiffusionskinetik des trockenen Referenzzustands bei 60 °C, 29/67 % r. F. (Ficksche Diffusion, s. Simulation zu Anfang von Kap. 10) ist die Wassersättigung bzw. der jeweils maximale Weichmachungseffekt für 29/67 % r. F. hingegen erst nach 7 bzw. 8 Monaten erreicht. Handelt es sich bei der Konstanz nach 5 Monaten um einen Abschluss von Weitervernetzung und Weichmachung, deutet dies auf eine schnellere Diffusionskinetik für den trocken nachvernetzten Anfangszustand im Vergleich zum stärker vernetzten trockenen Referenzzustand hin. Ist die Diffusionskinetik hingegen ähnlich, so ist die Konstanz nach 5 Monaten mit dem gegenseitigen Aufheben der Wirkung von Weitervernetzung und Weichmachung zu erklären, wobei beide Prozesse gemäß der Wasseraufnahmesimulation dann nach 7 bis 8 Monaten abgeschlossen sind. Vor diesem Hintergrund ist auszuschließen, dass die leichte Steifigkeitsabnahme ab 8,5 Monaten bei 60 °C, 29 % r. F. durch eine weitere Wasseraufnahme bzw. Weichmachung bedingt ist. Auch die chemische Degradation des *Bulks* kommt, angesichts der Ergebnisse der Zugproben, als Ursache nicht infrage (Kap. 9.1.3.2). Stattdessen ist eine alterungsbedingte Schwächung der Körapur-Aluminium-Interphase bzw. eine dadurch bedingte partielle Delamination denkbar (s. auch untenstehende Diskussion zu den delaminierten Klebungen).

[404] Die Klebungen im Exsikkator mit 60 °C, 67 % r. F. konnten wegen extremer Substratkorrosion nur bis 7 Monaten Alterung charakterisiert werden (Diskussion s. u.).

[405] Für 60 °C, 100 % r. F. liegen nur bis 8,5 Monaten Daten vor, da die entsprechenden Klebungen spätestens vor der Prüfung für 10 Monate alle delaminiert waren. Dieser Sachverhalt wird weiter unten adressiert.

[406] Ab einer Scherung von ca. 1,5 % sind (wie z. B. in Abb. 10.8 zu sehen) die meisten Kurven in sehr guter Näherung linear. Die bis 1,5 % noch ausgeprägte Kurvenkrümmung ist mit der Viskoelastizität von Körapur zu erklären, welche zu einem verzögerten Aufbau der Nichtgleichgewichtsspannungen führt, welche erst ab einer bestimmten Scherung stationär werden (vgl. analoge Erklärung für Zugversuche in Kap. 6.1.3.5).

Die kontinuierliche Steifigkeitsabnahme ab ~3 Wochen bis. mind. 8,5 Monate *Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.* zeigt, dass der maximale Weichmachungseffekt und somit die Wassersättigung bis dahin noch nicht erreicht sind. Dies ist im Einklang mit den Gravimetrieergebnissen der Bulkproben, denn die *erste* Wasseraufnahmephase (*Langmuir-Diffusion*) ist gemäß der Simulation auf Basis des trockenen Referenzzustands auch nach 12 Monaten noch nicht abgeschlossen. Selbst wenn die erste Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. für den trocken nachvernetzten Anfangszustand schneller ist als für den trockenen Referenzzustand (bspw. Abschluss nach 3 – 5 Monaten wenn analog zur Alterung bei 60 °C, 29/67 % r. F.), kann nach 8,5 Monaten kein Endzustand bzgl. der Weichmachung erreicht sein, da die bei 60 °C, 100 % r. F. einsetzende *zweite* Wasseraufnahmephase noch ~5 Monate lang eine fortschreitende Weichmachung bewirkt (s. Kap. 9.2.3.2).

Mit der Kenntnis der *qualitativen* Wirkung von Weitervernetzung und Weichmachung kann nun der effektive Schermodul (Abb. 10.9) *quantitativ* beurteilt werden. Wie in Abschnitt 10.2.1 bereits angedeutet, ist keine Scherratenabhängigkeit auflösbar, offenbar wegen des zu geringen Werteunterschieds von einer Dekade (10^{-3} s^{-1} vs. 10^{-4} s^{-1})[407]. Das für die drei Alterungsfeuchten unterschiedliche Ausmaß der Weichmachung (bei Annahme einer je gleich großen Steifigkeitszunahme infolge der Weitervernetzung) wird hingegen klar widergespiegelt: Der nach 3 – 5 Monaten erreichte Plateauwert für 60 °C, 67 % r. F. bzw. eine Wassersättigungskonzentration von $c_{H2O,max}$ = 0,53 m%

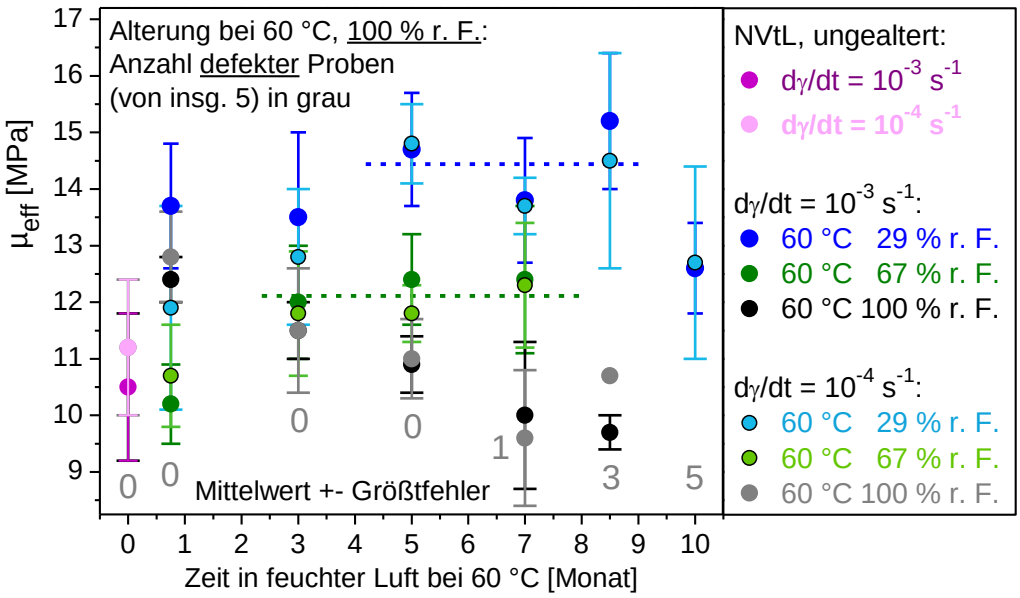


Abb. 10.9: Druckscherversuche bei 60 °C mit 10^{-3}/10^{-4} s^{-1} an Körapur-AlMg3-Klebungen während der Alterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F.: zeitlicher Verlauf des effektiven Schermoduls. Die Klebschichten bei 60 °C, 29/67 % r. F. sind nach 7 Monaten erwartungsgemäß voll vernetzt und mit Wasser gesättigt ($c_{H2O,max}$ = 0,27 m% bzw. 0,53 m%), und die bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Klebschichten haben einen integralen Wassergehalt von ~1,7 m% (Erläuterungen s. Text).

[407] Die Modulwerte des trocken nachvernetzten Anfangszustands fallen für die kleinere Scherrate tendenziell *größer* aus als jene der größeren Rate. Dies ist damit zu erklären, dass für die beiden Raten (bis auf eine Ausnahme) nicht dieselben Klebungen analysiert wurden (10^{-4} s^{-1}: Klebungen P1/5/6/8, 10^{-3} s^{-1}: Klebungen P1/2/4/7), wobei jene für die kleinere Scherrate im Mittel offenbar steifer waren.

(s. Kap. 7.2.2) liegt deutlich unterhalb jenem für 60 °C, 29 % r. F. bzw. für $c_{H2O,max}$ = 0,27 m%, und die Modulwerte für 60 °C, 100 % r. F. sind ab ~5 Monaten wiederum tiefer als jene für 60 °C, 67 % r. F. Wegen der dann noch nicht erreichten Wassersättigung kann für 60 °C, 100 % r. F. lediglich ein mittlerer Wassergehalt als Vergleichswert angegeben werden. Dieser beläuft sich gemäß der Simulation auf Basis der Langmuir-Diffusion (d. h. nur erste Wasseraufnahmephase) nach 7 – 8 Monaten auf etwa 1,7 m% (s. Anfang von Kap. 10: ca. 90 % von $c_{H2O,max}$, wobei $c_{H2O,max}$ = 1,88 m%) und ist somit mindestens dreimal höher als die Sättigungskonzentration für 60 °C, 67 % r. F.

Mit obiger Diskussion ist die anhand der Zugproben nachgewiesene Weichmachung durch Wasser für die Körapur-Aluminium-Klebungen verifiziert, obgleich der Vergleich mit dem trockenen Referenzzustand (feucht vernetzt + rückgetrocknet) hier entfällt. Über den Vergleich der voll vernetzten, unterschiedlich feuchten Materialzustände (Klebungen ab ca. 5 Monaten Alterung) mit dem trocken nachvernetzten Anfangszustand können außerdem noch Aussagen über das Ausmaß der mechanischen Wirkung von Weitervernetzung und Weichmachung gewonnen werden (s. Modulwerte in Abb. 10.9 sowie Kurvenvergleich für unterschiedliche Feuchtezustände nach 7 Monaten Alterung in Abb. 10.10): Bei der Alterung bei 60 °C, 29 % r. F. ($c_{H2O,max}$ = 0,27 m%) überwiegt die Weitervernetzung in ihrer Wirkung auf die Materialsteifigkeit, sodass die Plateauwert des effektiven Schermoduls mit ca. 14,5 MPa deutlich oberhalb dem Anfangswert von ~11 MPa liegt. Bei 60 °C, 67 % r. F. und somit bei etwa doppelt so hoher Wassersättigungskonzentration (0,53 m%) ist die weichmachende Wirkung von Wasser stärker ausgeprägt, sodass Weitervernetzung und Weichmachung einen ähnlich großen Einfluss auf die Materialsteifigkeit haben (insg. leichter Anstieg des effektiven Schermoduls von ~11 MPa auf 12 MPa). Bei 60 °C, 100 % r. F. überwiegt ab ~7 Monaten, d. h. ab einer mittleren Wasserkonzentration von ~1,7 m%, der weichmachende Einfluss von Wasser über den versteifenden Einfluss der Weitervernetzung (effektiver Schermodul von ~10 MPa vs. 11 MPa).

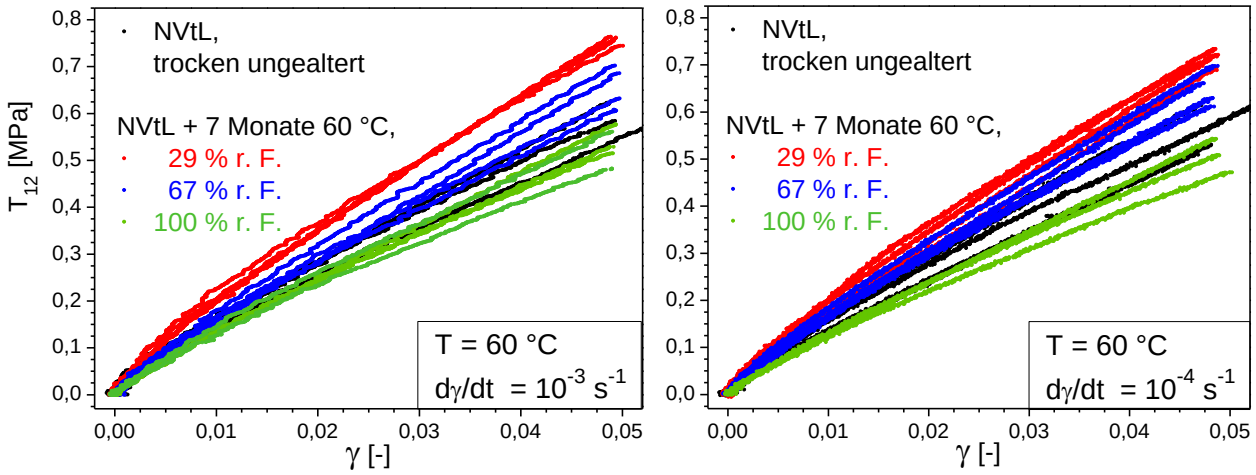


Abb. 10.10: Druckscherversuche bei 60 °C mit 10^{-3}/10^{-4} s^{-1} an Körapur-AlMg3- Klebungen während der Alterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F.: Scherungs-Kurven der Klebungen nach je 7 Monaten Alterung. Die Klebschichten bei 60 °C, 29/67 % r. F. sind nach 7 Monaten erwartungsgemäß voll vernetzt und mit Wasser gesättigt ($c_{H2O,max}$ = 0,27/0,53 m%), und die bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Klebschichten haben einen integralen Wassergehalt von 1,7 m% (Erläuterungen s. Text).

Mangels Kenntnis der Relaxationszeitspektren und der Grundelastizität von Körapur sind quantitative Vergleiche zwischen Zug- und Druckscherversuchen nicht möglich. Es kann lediglich konstatiert werden, dass die Werte des effektiven Schermoduls für ähnliche Deformationsraten in der gleichen Größenordnung liegen[408]. Zur Validierung einer feuchteabhängigen mechanischen Modellierung müssten für Körapur Spannungsrelaxationsversuche an *Zugproben sowie Klebungen* in verschiedenen Feuchtezuständen durchgeführt werden. Im Fall von Körapur als gefülltem und somit heterogenem Material ist dies insb. deswegen erforderlich, weil die kontinuumsmechanische Behandlung womöglich nicht zulässig ist, d. h. die gewonnenen Materialparameter für das effektive Medium für unterschiedliche Versuchsarten womöglich nicht übereinstimmen.

Zum Abschluss des Kapitels werden für die Klebungen spezifische Alterungsphänomene adressiert, nämlich ihre *Delamination* im Fall der *Alterung bei 60 °C, 100 % r. F.* und die Korrosion der Aluminiumsubstrate im Fall der *Alterung bei 60 °C, 67 % r. F.* Eine *Delamination* trat erstmals bei einer 7 Monate lang gealterten Klebung während deren Prüfung auf. Nach 8,5 Monaten delaminierten zwei weitere Klebungen bei ihrem Einbau in die Probenhalterung, und die letzten beiden Klebungen waren nach 10 Monaten beim Einbau bzw. vor ihrer Prüfung defekt. Ein Beispiel für die dabei entstandenen Bruchflächen ist durch Abb. 10.11 gegeben. Auf der *metallseitigen* Bruchfläche (freigelegtes AlMg3-Substrat) sind helle, dünne Linien zu erkennen[409]. Hierbei handelt es sich womöglich um Rückstände der Interphase; auch erste Anzeichen von Fügeteilkorrosion sind denkbar.

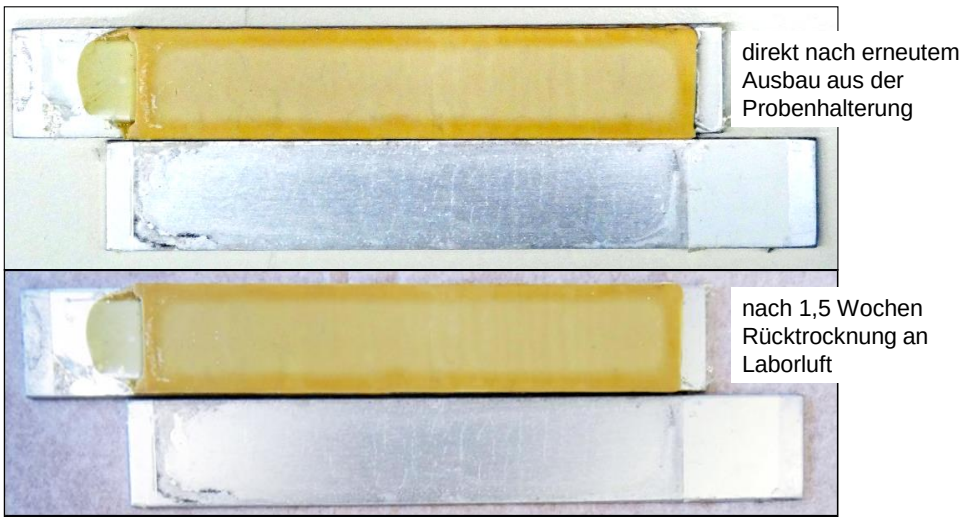


Abb. 10.11: Bruchflächen einer bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Körapur-AlMg3-Klebung, welche nach 8,5 Monaten Alterung beim Einbau in die Probenhalterung delaminierte: Bild direkt nach Ausbau aus der Halterung (oben) sowie nach 1,5 Wochen Rücktrocknung an Laborluft (unten). Die Farbkontraste an den Klebfugenrändern der Substrate rühren daher, dass die Flächen außerhalb der Fuge mit Klebeband bedeckt sind (keine optische Veränderung des Aluminiums).

[408] Die Werte für die Sättigung bei 60 °C, 29/67 % r. F. betragen für uniaxialen Zug mit $5 \cdot 10^4$ s^{-1} (Dehnrate) ca. 22 MPa bzw. 18 MPa und bei der Druckscherung ~14,5 MPa bzw. 12 MPa (Scherraten $10^{-3}/10^{-4}$ s^{-1}).

[409] Die scheinbar dunklere Graufärbung der Klebflächen im Vergleich zu den nicht verklebten Rändern wird dadurch verursacht, dass die nicht verklebten Flächen auf dem Bild mit Klebeband bedeckt sind. Es handelt sich also nicht um eine optische Veränderung des Aluminiums.

Insofern kommen als Brucharten sowohl das Versagen in der Grenzschicht oder der Grenzfläche (s. Fußnote 400) als auch ein Bruch in der Korrosionszone (wenn vorhanden) infrage. In jedem Fall steht angesichts der Delamination fest, dass (wie bei den PU9010-AlMg3-Klebungen) das Versagen der mind. 7 Monate bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Körapur-Klebungen nicht von der Alterung des Bulks herrührt. Durch den Vergleich mit den bei 60 °C, 29 % r. F. gealterten, bis mind. 8,5 Monaten *nicht* delaminierten Klebungen wird außerdem klar, dass der Einfluss der hygrothermalen Alterung auf das Versagen feuchteabhängig ist. Die *klebstoffseitige* Bruchfläche weist – auch nach Rücktrocknung – eine deutliche Farbintensivierung/Vergilbung an den Rändern auf (Dicke ~3 mm). Dies weist auf chemische Alterung hin; angesichts der Ähnlichkeit zur Vergilbung des bei 60 °C, 29 % r. F. gealterten Bulks (Kap. 9.2.1) ist eine *Oxidation* der PU-Matrix anzunehmen. Die zugehörige Reaktionsfront ist offensichtlich örtlich auf den Fugenrand begrenzt und spiegelt wahrscheinlich die Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Klebfuge wider. Ungeachtet des genauen Reaktionsmechanismus zeigt die nur lokal auftretende Verfärbung, dass der chemische Alterungszustand der Klebschicht stark gradiert ist. So wird deutlich, dass die Modellierung alternder Klebungen auch den eventuell *lokalen* Charakter chemischer Alterung (und deren Auswirkung auf z. B. die Wassertransportkinetik bzw. das Wasserkonzentrationsprofil) berücksichtigen muss.

Die *Korrosion der AlMg3-Substrate* im Fall der Alterung bei 60 °C, 67 % r. F. machte sich nach ca. 7 Monaten deutlich bemerkbar, sowohl durch das Erscheinungsbild der Substrate als auch durch einen stechenden Geruch im zugehörigen Exsikkator (gesättigte wässrige $NaNO_3$-Lösung), wobei der Geruch dem Ammoniak zugeordnet werden konnte (Erklärung zur Entstehung s. u.). Die Alterung wurde deswegen nach 8,5 Monaten abgebrochen. Wie anhand Abb. 10.12 links deutlich wird, kam es zu einem starken Abtrag des Aluminiums und zu Ausblühungen eines weiß-bräunlichen Feststoffs. Letzterer lag im noch feuchten Zustand (vor Rücktrocknung der Substrate an Raumluft) als Schlamm vor und besaß einen pH-Wert von ca. 13 (Messung mit Universalteststäbchen), d. h. ab einem bestimmten Zeitpunkt wurden vermehrt Hydroxidionen im Exsikkator gebildet. Sowohl



Abb. 10.12: Alterung von Klebungen bei 60 °C, 67 % r. F. im Exsikkator mit gesättigter $NaNO_3$-Lösung: korrodierte AlMg3-Substrate nach 7 Monaten (links, rote Pfeile: Ausblühung eines weiß-bräunlichen Feststoffs, blauer Pfeil: Bereich mit starkem Aluminiumabtrag) und Rührstab nach 8,5 Monaten mit unterseitig abgeriebener PTFE-Umhüllung und korrodiertem Magnetkern (rechts).

dieses Basischwerden als auch die Korrosion sind zunächst nicht erklärbar, denn wässrige $NaNO_3$-Lösung ist neutral und die Oxidationsschicht von Aluminium für pH 5 – 10 stabil. Die Ursache dafür konnte über die Inspektion des zur Umwälzung der Salzlösung verwendeten Rührstabs identifiziert werden: Dessen Ummantelung aus PTFE ist, wie in Abb. 10.12 rechts zu sehen, nach 8,5 Monaten so stark abgetragen[410], dass der Magnetkern freiliegt. Letzterer besteht v. a. aus Eisen (Legierung *Alnico V*, d. h. Eisen mit Aluminium, Nickel und Cobalt), welches bei Sauerstoff- und Wasserkontakt (wie in der $NaNO_3$-Lösung gegeben) unter Bildung von Hydroxidionen korrodiert. Die für die Korrosion von Aluminium wesentlichen Schritte lauten somit (ohne Gesamtbilanz der Teilgleichungen)[411]:

- Sauerstoffkorrosion von Eisen unter Generierung eines basischen Milieus:
  $Fe + H_2O + ½\ O_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\ OH^-$
- Zerstörung der Aluminiumoxidschicht durch das basische Milieu, Freilegen des Aluminiums:
  $Al_2O_3 + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ AlO_2^- + H_2O$
- Oxidation von Aluminium zu Aluminat, Ammoniakbildung aus Nitrat (Reduktion von Stickstoff):
  $Al + 4\ OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 3\ e^-$
  $NO_3^- + 6\ H_2O + 8\ e^- \rightleftharpoons NH_3 + 9\ OH^-$

Bei den Ausblühungen handelt es sich wahrscheinlich hauptsächlich um Derivate des Aluminations, und zwar um Aluminiumhydroxid und um Natriumaluminat ($NaAl(OH)_4$ im hydrierten Zustand, sonst $NaAlO_2$), wobei die Natriumionen aus der $NaNO_3$-Lösung stammen. Zur Korrosion der Aluminiumsubstrate ist noch anzumerken, dass sich die Klebungen in der feuchten Luft *oberhalb* der Salzlösung (und nicht darin) befanden. Offenbar kam es trotzdem zu Kontakt zwischen Aluminium und Salzlösung, und zwar mithilfe eines Stofftransports über die Gasphase. Dieser machte sich in allen verwendeten Exsikkatoren (Lösungen von $NaNO_3/MgCl_2/K_2SO_4$) bemerkbar, und zwar über die Entstehung von Salzablagerungen auf der Keramikplatte (= Ablage für die PU-Proben bzw. Klebungen) und an der Exsikkatorwand oberhalb des Wasserpegels. Die Alterung im Exsikkator für 60 °C, 67 % r. F. zeigt eindrucksvoll die Rolle von Salzen (über die Erhöhung des pH-Werts bei der Ammoniakbildung) bei der Korrosion von Aluminium[412]. Da die Metallkorrosion den Klebstoff mit der Zeit unterwandert, muss der Oxidationszustand der metallseitigen Bruchfläche stets mit untersucht werden, und die klebstoffseitige Bruchfläche ist auf Reste von der Metallseite zu überprüfen. Salze können allg. nicht nur bei der Korrosion/Alterung der Metallsubstrate, sondern auch bei der Klebstoff-Metall-Interphase und des Klebstoff-Bulks relevant sein, d. h. je nach Anwendungsfall (z. B. submarin) ist der Einfluss von Salzen bei der Modellierung alternder Klebungen miteinzubeziehen.

[410] Dies zeigt die große Rolle des Faktors ‚Zeit' bei der (hier thermomechanischen) Materialalterung unter vermeintlich harmlosen Bedingungen.

[411] Am Magnetkern des Rührstabs sind gelbliche Spuren zu erkennen, bei denen es sich offenbar um Rost (Eisen-III & Eisen-II-Oxid) handelt. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen sind, außer die Oxidation von Eisen zu Fe^{2+}, mangels Relevanz für die Aluminiumkorrosion ausgelassen.

[412] Zur Vermeidung von Substratkorrosion bei Untersuchungen zur hygrothermalen Alterung ergibt sich, dass die Luftfeuchte *nicht* über Salzlösungen eingestellt werden sollte.

10.3 Hygrothermale Alterung von Klebungen: Zusammenfassung und Fazit

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse der *Zugproben* auf *Klebungen* wurde über Druckscherversuche (einfache Scherung) an PU-AlMg3-Klebungen (Fugendicke ~2,5 mm) überprüft. Wegen des hohen Zeit- und Materialaufwands zu deren Herstellung wurden pro Alterungsregime für alle Zeitpunkte *dieselben* Proben gemessen (60 °C, 29/67/100 % r. F.). Die Scherung fand folglich nur im schädigungsfreien Bereich statt. Letzterer wurde für PU9010 in Anlehnung an frühere Arbeiten auf γ_{max} = 15 % und für Körapur auf Basis von Mehrfachscherversuchen auf γ_{max} = 5 % festgelegt.

10.3.1 Basisklebstoff PU9010

Hinsichtlich der **Kurzzeitalterung** (bis Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus bei 60 °C, 100 % r. F.) können die über die Zugversuche identifizierten Auswirkungen von Wasser auf die Mechanik bei den Druckscherversuchen *qualitativ* reproduziert werden, d. h. die leichte Erhöhung des (entropieelastischen) Gleichgewichtsschermoduls (bei 60 °C, 100 % r. F. gesättigter Zustand vs. trockene Referenz) und eine deutliche Weichmachung bei viskoelastischer Materialantwort infolge der Reduktion der Nichtgleichgewichtsspannungen. Die obere Abschätzung für die Zeit bis zur Sättigung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. gemäß eindimensionaler Fickscher Diffusion (3 – 4 Monate) stimmt dabei sehr gut mit jener Zeit überein, ab der keine weiteren wasserbedingten Veränderungen mehr bemerkbar sind (ab 3 Monaten). Quantitativ fallen beim *Gleichgewichtsmodul* im Rahmen des Größtfehlers nicht signifikante, jedoch *systematische* Unterschiede auf, nämlich für die Klebungen um ~5 % höhere Werte im Vergleich zu den Zugproben (trockener sowie feuchter Zustand). Diese Abweichung ist womöglich durch über den Polymerisationsschrumpf in der Klebschicht eingeprägte, versteifend wirkende Eigenspannungen bedingt. Ein Interphaseneinfluss ist hingegen angesichts der großen Fugendicke (2,5 mm) sehr unwahrscheinlich, und auch eine ausgeprägte Fügeteilverformung ist gemäß der Abschätzung der Spannungsüberhöhung am Rand (ca. 1 %) auszuschließen. Hinsichtlich *Viskoelastizität* bzw. *Relaxationsverhalten* in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (bei 26 °C) ergeben sich, gemäß der *Simulation der Scherversuche* auf Basis der Relaxationszeitspektren der *Zugproben* (Wiechert-Modell), teils erhebliche quantitative Abweichungen zwischen Druckscher- und Zugversuch (trocken bis mittlere Wassergehalte: Abweichung von T_{12} im Mittel mind. 14 %, für kleine Scherungen bis zu 100 %). Teilweise kann dies mit dem bei der Modellierung nicht berücksichtigten Anfahrvorgang (Soll-Scherrate im Modell *instantan* erreicht, d. h. anfängliche Überschätzung der Nichtgleichgewichtsspannung) und mit Ungenauigkeiten bei den Relaxationszeitspektren der Zugproben (z. B. großer relativer Fehler bei der Federsteifigkeit des langsamsten Relaxators) korreliert werden. Insgesamt wird jedoch deutlich, dass die Daten des PU-Bulks aus den Zugversuchen nicht genügen für eine quantitativ verlässliche Simulation der Klebungen, und dass dementsprechend das Relaxationsverhalten letzterer (für verschiedene, homogene Wasserkonzentrationen) ebenfalls experimentell bestimmt werden muss.

Die **Langzeitalterung** der Klebungen bei 60 °C, 100 % r. F. zeichnet sich durch die Schwächung der PU9010-AlMg3-Interphase aus. Sie macht sich ab 5,5 Monaten durch die Delamination der Klebungen (Abreißen der Klebschicht vom Substrat, bei Ein- bzw. Ausbau aus der Probenhalterung oder während des Versuchs) bemerkbar, bis nach 8,5 Monaten schließlich keine intakte Klebung mehr vorliegt. Dies zeigt, dass zur Modellierung alternder Klebungen die Interphasen zum Substrat miteinbezogen werden müssen, selbst wenn die Klebfuge bulkartige Dimensionen besitzt (hier: Fugendicke 2,5 mm). Hinweise auf chemische Alterung des PU-Bulks sind im gegebenen Alterungszeitraum nicht zu finden (Konstanz des entropieelastischen Moduls im gesättigten Zustand). Bei den Zugproben kann hingegen ab 7 Monaten eine leichte Modulabnahme beobachtet werden. Vermutlich ist die fehlende Nachweisbarkeit bei den Klebungen durch den großen Zeitbedarf bis zur Wassersättigung bzw. die deutlich kürzeren Alterung bei *maximaler Wasserkonzentration/Wirkung von Wasser* bedingt (von ~3 Monaten bis 8,5 Monate, vs. Zugproben: 1 d bis 12 Monate). Bei einer während des Versuchs delaminierten Klebschicht sind *aufgeklarte* Ränder (Dicke ~1 mm) zu beobachten, welche sich von den sonstigen Bereichen mit der für die Sättigung bei 60 °C, 100 % r. F. charakteristischen *Opazität* abheben. Das Aufklaren geht auf die Rücktrocknung an der Messluft zurück (60 °C, ~23 % r. F., im Rahmen der Möglichkeiten maximal feucht), wobei die Opazität bereits bei ~90 % der Sättigungskonzentration verschwindet und die Rücktrocknung somit nicht unbedingt stark ausgeprägt ist. Die praxisrelevante Thematik von Klebungen mit *inhomogener* Wasserverteilung wird auch für die Druckscherung bei 26 °C mit $10^{-3}/10^{-4}$ s^{-1} deutlich, denn die maximale Weichmachung durch Wasser bei 60 °C, 100 % r. F. ist dann schon nach 3 Wochen (vs. Sättigung ab ~3 Monaten) erreicht. Im Zentrum der Klebschicht liegen dann erst ca. 60 % der Wassersättigungskonzentration vor, und der *mittlere* relative Wassergehalt beträgt ~75 % (obere Abschätzung über 1D-Ficksche Diffusion). Dies verdeutlicht die Notwendigkeit von *mit dem Wassertransport gekoppelten* mechanischen Modellen. Für PU9010-Stahl-Klebungen existieren dazu bereits Arbeiten (Experiment: [28, 29], Modellierung/Simulation: [208]); allerdings wurden die viskoelastischen Modellparameter als Funktion der Wasserkonzentration anhand *inhomogen* befeuchteter Proben – unter Annahme einer korrekten Modellierung der Wasserkonzentrationsprofile – bestimmt. Zur verlässlichen Modellvalidierung und -parametrisierung (ohne Voraussetzen der Korrektheit des Wassertransportteils) sollten die viskoelastischen Kennwerte stattdessen anhand *homogen* befeuchteter Klebungen bestimmt und für inhomogene Proben überprüft werden.

10.3.2 Industrieklebstoff Körapur

Bei Körapur kommt es, wie aus den Zugversuchen bekannt, sowohl während der *ersten* als auch der *zweiten* Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. zu einer stark ausgeprägten Weichmachung. Da erste und zweite Wasseraufnahmephase im Fall der Klebungen zeitlich überlappen (erste Wasseraufnahmephase erst nach ~7 Monaten abgeschlossen gemäß eindimensionaler Langmuir-Diffusion, schnell befeuchtete Randbereiche der Klebung dann bereits in der zweiten Wasseraufnahmephase), kann nicht zwischen Kurz- und Langzeiteffekten bzw. Effekten der ersten

und zweiten Wasseraufnahmephase differenziert werden. Über den Vergleich von bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. langzeitgealterten Klebungen ist aber zumindest die bei den Zugversuchen detektierte weichmachende Wirkung von Wasser *qualitativ* reproduzierbar (Abnahme des effektiven Schermoduls voll vernetzter Klebungen mit steigender Wasserkonzentration). Die Werte des effektiven Schermoduls gemäß den Zugversuchen einerseits und den Druckscherversuchen andererseits sind, mangels Differenzierung zwischen Grundelastizität und Nichtgleichgewichtsspannungen und angesichts der *kontinuums*mechanischen Behandlung des *füllstoffhaltigen* Körapurs (mögliche Diskrepanz der für das effektive Ersatzmedium gewonnenen Materialparameter für unterschiedliche Versuchsarten), nicht vergleichbar. Die bei PU9010 festgestellte Notwendigkeit der viskoelastischen Charakterisierung von Klebungen (vs. Rückgriff auf die Charakterisierung und Modellierung von Substanzproben) wird anhand von Körapur als heterogenes Material also umso deutlicher. Bei den Körapur-Klebungen ergibt sich zudem die Problematik, dass die chemische Vernetzung mit der Weichmachung durch Wasser zunächst überlagert. Hintergrund ist, dass bei den Klebungen der *trocken vernetzte* Zustand (noch mit überschüssigen Isocyanatgruppen) als Anfangszustand verwendet werden musste, da die Erzeugung des feucht bzw. voll vernetzten, rückgetrockneten Zustand einer Langzeitalterung gleichgekommen wäre. Die gegenläufige Wirkung von Weitervernetzung (Reaktion von Isocyanat mit eindiffundierendem Wasser zu Harnstoffknoten) und Weichmachung durch Wasser auf die Materialsteifigkeit (Zunahme infolge Vernetzung, Abnahme infolge Weichmachung) ist deutlich bei den bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. alternden Klebungen beobachtbar, wobei bei 29 % r. F. die Weitervernetzung und bei 100 % r. F. die Weichmachung als Effekt überwiegt. Wie bei PU9010 wird bei Körapur die Rolle der PU-Substrat-Interphase deutlich, und zwar über eine ab 7 Monaten erstmals auftretende Delamination der bei 60 °C, *100 % r. F.* gealterten Klebungen. Angesichts der auf dem Al-Substrat sichtbaren dünnen ‚Linien' ist auch eine Fügeteilkorrosion bzw. ein Bruch in der dann existenten Korrosionszone denkbar. Das Ausbleiben von Delamination für *29 % r. F.* zeigt dabei klar die Feuchteabhängigkeit der Alterungsprozesse. Bei den nach Delamination freigelegten, bei 60 °C, 100 % r. F. gealterten Klebschichten ist eine Vergilbung an den Rändern (Dicke ~3 mm) zu verzeichnen, was auf chemische bzw. oxidative Degradation hinweist. Die örtlich begrenzte Reaktionsfront spiegelt wahrscheinlich die Sauerstoffverfügbarkeit wider. Dadurch wird klar, dass der eventuell *lokale* Charakter chemischer Alterung bei der Modellierung berücksichtigt werden muss, selbst wenn die Wasserkonzentration in der Fuge homogen ist. Ferner wird, wenn auch ungewollt, die Rolle von Substratkorrosion deutlich: Im Exsikkator mit wässriger $NaNO_3$-Lösung (60 °C, 67 % r. F.) kam es ab ~7 Monaten zu einer massiven Korrosion von AlMg3. Dies konnte auf den thermomechanischen Abrieb der Ummantelung des verwendeten Magnetrührstabs zurückgeführt werden: Nach der Freilegung des eisenhaltigen Kerns setzte die Sauerstoffkorrosion von Eisen ein, und das so erzeugte basische Milieu führte zur Zerstörung der Al_2O_3-Schicht und zur Oxidation von Aluminium (zu Aluminat). Die Korrosion wurde dabei durch die den pH-Wert erhöhende Ammoniakbildung (Reduktion der Nitratanionen) unterstützt, was den potentiell gravierenden Einfluss von Salzen bei der Alterung zeigt.

11 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

11.1 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit ist die Vertiefung des Verständnisses zu Alterungsmechanismen in PU unter Temperatur- und Wassereinwirkung, wobei die Auswirkungen auf die Materialeigenschaften möglichst als Funktion des Wassergehalts quantifiziert werden sollten. Zudem war die PeakForce QNM bzgl. der Untersuchung polymerer Proben (inkl. deren Alterung) zu bewerten. Untersucht wurden zwei *amorphe, chemisch vernetzte PUs* (*Modell-PU und Industrieklebstoff*; Bulkproben und PU-AlMg3-Klebungen mit bulkartiger Fugendicke) nach bis zu 1 Jahr hygrothermaler Alterung bei 60 °C (29 – 100 % r. F., feuchte und trockene Zustände) mittels Gravimetrie, IR-Spektroskopie, DSC, uniaxialem Zug- und Relaxationsversuch, einfacher Scherung und PeakForce QNM.

In **Bulkproben des Basis-PUs *PU9010*** (Poly*ether*-PU, amorph, homogen, ohne Additive) existieren mindestens *zwei physikalische* (Solvatation der PU-Matrix durch Wasser; Entstehung und Wachstum von Wasserclustern) und *zwei chemische* (Konsumption des aus der Isocyanatkomponente stammenden Uretdions; Hydrolyse von Urethangruppen) Alterungsmechanismen:

- Die *Solvatation der PU-Matrix durch Wasser* beinhaltet die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und Urethan-Carbonylen (wahrscheinlich unter partiellem Austausch von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl- und benachbarten Amingruppen; Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und Amin-, Alkoxy- und Ethergruppen ebenfalls denkbar) und führt zur Abschirmung bzw. Schwächung interchenarer Wechselwirkungen. Sie läuft simultan (ohne merklichen Zeitverzug) zur Wasseraufnahme bei 60 °C ab, wobei letztere durch Ficksche Diffusion beschreibbar (Diffusionskoeffizient *unabhängig* von Wasserkonzentration) und bei konstanter Umgebungsfeuchte bereits nach max. einigen Tagen abgeschlossen ist (Probendicke ≤ 3 mm). Die Solvatation der PU-Matrix ist demnach ein *Kurzzeit*alterungseffekt. Bei 60 °C, *100 % r. F.* (*nicht* für ≤ 95 % r. F.) handelt es sich bei der Fickschen Diffusion um eine *erste* Wasseraufnahmephase, welche von einer zusätzlichen Langzeitwasseraufnahme abgelöst wird (s. nächster Stichpunkt). Im Zuge der Solvatation kommt es zur Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit (infolge der Schwächung interchenarer Wechselwirkungen, Schieben des kalorischen Glasübergangs zu tieferen Temperaturen), Reduktion viskoelastischer Nichtgleichgewichtsspannungen (Schneller- und Schwächerwerden der Relaxatoren infolge der Schwächung interchenarer Wechselwirkungen bzw. Reduktion von Rotationsbarrieren, Analyse für Längsdehnungen bis 25 % mithilfe des Wiechert-Modells, Relaxationsverhalten danach dehnungsabhängig infolge der dann einsetzenden Kompaktierungstendenz) und Abnahme von Bruchspannung und -dehnung (angesichts der gleichen Tendenz bei Temperaturerhöhung und Dehnratenerniedrigung vermutlich v. a. durch Abnahme viskoelastischer Hemmungen). Der maximale Effekt (bei finaler Wasserkonzentration $c_{H2O,max}$ der ersten Aufnahmephase bei 60 °C, *100 % r. F.*) ist jeweils erheblich (Abnahme des effektiven Schermoduls bei 26 °C sowie von Bruchspannung

und -dehnung bei 40/60 °C um je -50 %) und der Großteil davon *bereits bei mittleren Wassergehalten* von ~50 % von $c_{H2O,max}$ erreicht. Demnach ist die Solvatation der PU-Matrix dann bereits weit fortgeschritten; das zusätzlich aufgenommene / zur Solvatation nicht benötigte Wasser aggregiert zu Clustern (s. nächster Stichpunkt). Hinsichtlich der Wirkung von Wasser auf die Viskoelastizität ist, neben dem starken *Weichmachungseffekt* auf die *Nichtgleichgewichtsspannung*, eine schwache *Zunahme des entropisch dominierten Gleichgewichtsmoduls* zu verzeichnen. Dies rührt von der wasserbedingten, durch den kalorischen Glasübergang ebenfalls widergespiegelten Erweiterung des Konformationsraums des PU-Netzwerks her, wobei die Netzwerkentropie im undeformierten Zustand stärker erhöht wird als jene im deformierten.

- Die *Selbstassoziation von Wasser* (über Wasserstoffbrücken) ist ab ~30 % von $c_{H2O,max}$ begünstigt, wobei die dadurch entstehenden bzw. wachsenden *Wassercluster* ab 47 – 91 % von $c_{H2O,max}$ (d. h. bei *fortgeschrittener* Solvatation der PU-Matrix) aus der Matrix ausgeschieden werden und eine wasserreiche (arm an Kettensegmenten), kalorisch detektierbare Mischphase bilden. Bei Alterung bei 60 °C, *100 % r. F.* (*nicht* für ≤ 95 % r. F.) wachsen die Cluster über einen *langen* Zeitraum von ~3 Monaten. Etwa 1 Woche nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase führt dies zu einer weiteren, schwachen Wasseraufnahme (*zweite Wasseraufnahmephase*, bis ~3 Monate, Massezuwachs um +2 % bzgl. $c_{H2O,max}$) und ab ~3 Wochen bzw. einer gewissen Clustergröße zu einer *Trübung der Proben* (Opazität durch Mie-Streuung an den in der Matrix verteilten Wasserclustern, finale Clustergröße demnach 10^1 – 10^2 nm). Die Matrix wird durch Clusterentstehung und -wachstum maximal nur schwach beeinflusst: Wasserstoffbrückenverhältnisse (IR-Spektroskopie), kooperative Beweglichkeit (DSC), Grundelastizität sowie Bruchspannung und -dehnung im feuchten Zustand stabil, und die einzigen zusätzlich zur Trübung erfassten Eigenschaftsveränderungen während des Clusterwachstums bzw. der zweiten Wasseraufnahmephase sind eine leichte Aufrauung der Probenoberfläche, die Bildung mikroskopischer Poren an der Probenoberfläche und das Verschwinden der kurz vor der zweiten Wasseraufnahmephase noch schwachen viskoelastischen Nichtgleichgewichtsspannungen bei 26 °C. Demnach aggregiert Wasser bevorzugt in den *freien Volumina* der Matrix.
- *Permanente physikalische Veränderungen* infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung liegen vor und widerlegen so die geläufige Behauptung, dass physikalische Alterung ‚reversibel' sei. Konkret wurden folgende, jeweils nur schwach ausgeprägte Effekte detektiert: Aufrauung der Probenoberfläche, Reduktion der effektiven Steifigkeit (Verformung im Nichtgleichgewicht) bei 26 °C (im Mittel max. -10 %, infolge eines nach Befeuchtung und Rücktrocknung anderen Nichtgleichgewichts bei 26 °C), Erhöhung des Absorptionsuntergrunds in einem kleinen Bereich der IR-Spektren (womöglich infolge einer modifizierten Packung der Netzwerkketten).
- Die *Konsumption von Uretdion* wird nur bei *100 % r. F.* (*nicht* bei *29/67 % r. F.*) beobachtet, d. h. ihr Stattfinden bzw. ihre Kinetik ist feuchteabhängig. Infolge der nur marginalen Ausgangskonzentration von Uretdion sind weder die möglichen Reaktionsprodukte (Carbodiimid, Harnstoff, primäre Amine) noch Eigenschaftsveränderungen infolge der Reaktion detektierbar.

- Die gemäß [29] ab spätestens 2 – 3 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F. stattfindende *Hydrolyse von Urethangruppen* in PU9010 ist bis mind. 1 Jahr bei 60 °C, 29/100 % r. F. *nicht* IR-spektroskopisch nachweisbar. Gleiches gilt auch für alle anderen Arten von chemischer Degradation. Im Einklang damit fallen Anzeichen auf chemische Degradation bei den Materialeigenschaften nur schwach aus, d. h. PU9010 besitzt eine gute chemische Beständigkeit bei hygrothermalem Angriff. Konkret sind folgende, jeweils schwache Effekte für 60 °C, 100 % r. F. zu sehen, die mit der Reduktion der Vernetzungsdichte infolge von Kettenbrüchen zu erklären sind: Zunahme der kooperativen Beweglichkeit (rückgetrockneter Zustand) ab 4 Monaten, Abnahme des Gleichgewichtsschermoduls ab 7 Monaten, Abnahme des effektiven Schermoduls (rückgetrocknet, Zug im Nichtgleichgewicht) zwischen 6 und 12 Monaten, Masseverlust ab 10 Monaten (infolge Desorption oligomerer Abbauprodukte). Zudem kommt es während Langzeitalterung (29/100 % r. F.) zu einer Vergilbung, was auf *Oxidationsreaktionen* der Ether- und/oder MDI-Segmente hinweist.

Fazit zu PU9010: Die Alterungsmechanismen im Bulk wurden weitgehend bzgl. ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt (Umgebungsluft/PU9010) und dem Einfluss auf die Materialeigenschaften beleuchtet. Die Existenz der in der Literatur postulierten Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und Urethangruppen konnte im Fall der Urethan-Carbonyle belegt und die in [28] postulierte Bildung von Wasserclustern in PU9010 bei hohen Wassergehalten bewiesen werden.

Die Ergebnisse der Bulkproben von PU9010 zu wasserbedingten Kurzzeiteffekten auf die Elastizität können *qualitativ* für **PU9010-AlMg3-Klebungen** mit bulkartiger Fugendicke bestätigt werden. *Quantitativ* sind leichte (Gleichgewichtsmodul) bzw. teils große (Spannungsdaten für Scherung im Nichtgleichgewicht vs. Simulation auf Basis der Relaxationszeitspektren der Zugproben) Unterschiede zwischen Zugproben und Klebungen feststellbar. Hinsichtlich des Gleichgewichtsschermoduls liegt dies womöglich an bei den Klebungen eingeprägten Eigenspannungen infolge von Polymerisationsschrumpf; die Abweichungen bei den Nichtgleichgewichtsspannungen sind u. a. durch die für die Zugproben nicht vollständig erfassten Relaxationszeitspektren bedingt. Insgesamt wird deutlich, dass zur verlässlichen mechanischen Modellierung der Klebungen die Daten der Zugproben nicht ausreichen und die Viskoelastizität von Klebungen explizit zu analysieren ist (insb. Spannungsrelaxationsversuche für verschiedene homogene Wassergehalte). Anzeichen auf chemische Degradation im Bulk der Klebschicht liegen bis zu 1 Jahr Alterung nicht vor, wahrscheinlich v. a. wegen der bei den Klebungen (geometriebedingt) größeren Zeit bis zur Wassersättigung. Ab 5,5 Monaten bei 60 °C, 100 % r. F. kam es aber zur Delamination von Klebungen. Dies weist auf eine alterungsbedingte Schwächung der PU-Substrat-Interphase hin und zeigt somit, dass letztere *auch bei bulkartigen* Fugen bei der Modellierung zu berücksichtigen ist.

In **Bulkproben des Industrie-PUs *Körapur*** (amorphes Poly*ester*-PU gefüllt mit Calcit, Additiv Calciumstearat, Additive sonst unbekannt) existieren mind. *drei Arten physikalischer* Alterung (Solvatation der PU-Matrix durch Wasser; Bildung und Wachstum von Wasserclustern, Desorption von Calciumstearat) und mind. *eine Art chemischer* Alterung (Konsumption von Carbodiimid):

- Die *Solvatation der PU-Matrix durch Wasser* konnte bei Körapur wegen der zu hohen Komplexität der IR-Spektren (Carbonylbande) nicht explizit nachgewiesen werden; die damit einhergehende Abschirmung bzw. Schwächung interchenarer Wechselwirkung äußert sich aber (analog zu PU9010) über die Erhöhung der kooperativen Beweglichkeit und Reduktion der effektiven Steifigkeit (Zugversuch bei 60 °C: Abnahme des effektiven Schermoduls um > 100 %, wahrscheinlich primär infolge der Reduktion viskoelastischer Nichtgleichgewichtsspannungen; PeakForce QNM bei Raumtemperatur: leichte Abnahme des Hochfrequenzmoduls für 1 Hz). In Analogie zu PU9010 kann, angesichts der Umgewichtung der Carbonylbande zu kleineren Wellenzahlen, die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und Urethan postuliert werden; zudem sind Harnstoff und Estergruppen als Bindungspartner zu erwarten. Bei mittleren Feuchten (60 °C, ≤ 67 % r. F.) ist die Solvatation bzw. Wasseraufnahme wie bei PU9010 nach wenigen Tagen abgeschlossen (Probendicke ≤ 2,5 mm), wobei letztere über Ficksche Diffusion (Diffusionskoeffizient *unabhängig* von Wassergehalt) beschreibbar ist. Bei 60 °C, *100 % r. F.* weicht die Wasseraufnahme vom Fickschen Verhalten ab und gehorcht stattdessen, im Rahmen einer *ersten* Wasseraufnahmephase, der Langmuir-Diffusion (finale Wasserkonzentration $c_{H2O,max}$; *zweite* Wasseraufnahmephase s. nächster Stichpunkt). Der maximale Effekt von Wasser während der ersten Aufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. (d. h. bei $c_{H2O,max}$) fällt wie bei PU9010 *stark* aus; neben der effektiven Steifigkeit im viskoelastischen Temperaturbereich und kooperativen Beweglichkeit wird auch die Bruchspannung (bei 60 °C) deutlich modifiziert in Form einer Abnahme von etwa -100 % (vermutlich primär infolge der Reduktion viskoelastischer Nichtgleichgewichtsspannungen, Bruchdehnung konst.). Die maximale Wirkung von Wasser auf die kooperative Beweglichkeit ist bereits deutlich unterhalb $c_{H2O,max}$ (bei ~63 % von $c_{H2O,max}$) erreicht; Gleiches gilt jedoch *nicht* für die effektive Steifigkeit und den Bruch bei 60 °C. Demnach kann bei Körapur (im Gegensatz zu PU9010) *nicht* gefolgert werden, dass die Matrix ganz oder größtenteils mit Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase solvatisiert ist.
- Die Selbstassoziation von Wasser führt, analog zu PU9010, ab einem gewissen Wassergehalt zu kalorisch detektierbaren, aus der PU-Matrix ausgeschiedenen Wasserclustern. Genauer ist ab ~63 % von $c_{H2O,max}$ eine zu PU9010 analoge wasserreiche Mischphase nachweisbar und ab ~72 % von $c_{H2O,max}$ eine weitere wasserreiche Mischphase mit struktureller Ähnlichkeit zu reinem Wasser. Analog zu PU9010 wachsen wie Cluster bzw. der Anteil ihrer Phasen bei Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. über einen *langen* Zeitraum (bis 5 – 6 Monate), und das Clusterwachstum bzw. die dann stattfindenden Umlagerungen führen zu einer zusätzlichen Wasseraufnahme nach Abschluss der ersten Wasseraufnahmephase (bis 4 – 5 Monate, Start ~2 Wochen nach Erreichen von $c_{H2O,max}$). Die ‚erste' wasserreiche Mischphase kann, über die Analogie zu PU9010, *in der PU-Matrix* eingebetteten Wasserclustern zugeordnet werden; die ‚zweite' Mischphase geht wahrscheinlich, angesichts der *starken* zusätzlichen Wasseraufnahme (+50 % bzgl. $c_{H2O,max}$), auf *in den Calcitpartikeln* aggregiertes Wasser zurück, wobei letztere dann als Wassersenken fungieren. Als Folgen des Clusterwachstums bzw. der während der

zweiten Wasseraufnahmephase ablaufenden Umlagerungen wurden eine Abnahme von effektiver Steifigkeit und Bruchspannung (jeweils bei 60 °C) sowie, über die PeakForce, eine Aufrauung der Probenoberfläche (vermutlich infolge von Quellung) und neue Strukturen mit geringerer Steifigkeit und einer Breite von ca. 100 nm (vermutlich Wassercluster) detektiert. Effektive Steifigkeit und Bruchspannung erfahren dabei eine *deutliche* weitere Abnahme *zusätzlich* zu jener der ersten Wasseraufnahmephase (vermutlich infolge einer weiteren Reduktion viskoelastischer Spannungen). Dies zeigt, dass *Kurzzeit*versuche (hier: bis Erreichen des ersten Wasserkonzentrationsplateaus) *nicht* ausreichen zur Erforschung physikalischer Alterung.

- *Permanente physikalische Veränderungen* infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung sind bei 1 Jahr (60 °C, 100 % r. F.) gealterten Proben in Form eines reduzierten effektiven Schermoduls (-19 %) und einer reduzierten Bruchspannung (-12 %) bei 60 °C angedeutet, wobei dies womöglich mit einer aufgelockerten Kettenpackung korreliert (infolge der Solvatation der PU-Matrix, des Clusterwachstums und/oder der Desorption niedermolekularer Komponenten; chemische Degradation als Hauptursache auszuschließen). Bei der durch den kalorischen Glasübergang widergespiegelten kooperativen Beweglichkeit sind hingegen keine permanenten physikalischen Effekte infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung detektierbar.
- Die *Migration von Calciumstearat* an die Probenoberfläche wurde über einen ab 5 Monaten bei 60 °C, *100 % r. F.* sichtbaren und IR-spektroskopisch nachweisbaren Film auf den Proben bemerkt. Gemäß dieser langen Zeit und dem *fehlenden* Nachweis eines Films bei den bei *29 % r. F.* gealterten Proben handelt es sich um einen *langsamen, feuchteabhängigen* Alterungsprozess. Auswirkungen auf die Bulkeigenschaften sind nicht detektierbar, offenbar wegen der nur kleinen Konzentration von Calciumstearat in der Klebstoffformulierung.
- Die *Konsumption von Carbodiimid* (Reaktion mit Wasser zu Harnstoff) hat, wegen seiner nur sehr schwachen Konzentration in Körapur nach der feuchten Nachvernetzung, keine messbaren Auswirkungen auf die Materialeigenschaften.
- *Chemische Degradation* ist IR-spektroskopisch nicht nachweisbar; die Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. liefert aber folgende Hinweise auf einen chemischen Netzwerkabbau: leichte Zunahme der kooperativen Beweglichkeit (feuchter und rückgetrockneter Zustand) ab 7 Monaten 60 °C, 100 % r. F., Abnahme des effektiven Schermoduls im rückgetrockneten Zustand (Zug im Nichtgleichgewicht, ungealtert vs. 12 Monate Alterung), mit der Alterungszeit fortschreitender Masseverlust (bis zu -0,26 m%). Konkret ist dabei von der *Hydrolyse von Urethangruppen* (analog zu PU9010) *und/oder Estergruppen* (angesichts deren in der Literatur dokumentierten Hydrolyseanfälligkeit) auszugehen. Zudem ist, wie bei PU9010, eine *Vergilbung* als Hinweis auf *Oxidationsreaktionen* zu verzeichnen, und zwar ab 6 Monaten bei 60 °C, *29 % r. F.* Angesichts der Abwesenheit von Vergilbung bei 60 C, 100 % r. F. sind die zugrunde liegenden Prozesse abhängig von der Alterungsfeuchte bzw. der Wasserkonzentration im Material. Im Fall von Körapur kommt hier die Oxidation der MDI-Segmente infrage. Chemische Degradationsvorgänge der PU-Matrix

sind auch bei der PeakForce QNM an rückgetrockneten Proben angedeutet, nämlich durch eine starke Zerklüftung der Oberfläche auf der Mikro- und Submikrometerskala, neue Materialkontraste (wahrscheinlich infolge der Matrixdegradation freigelegte Calcitagglomerate) und eine durch die Kraft-Abstands-Kurven für 1 Hz widergespiegelte leichte Materialversteifung. Die insgesamt nur geringen (permanenten) Veränderungen infolge der Langzeitalterung attestieren eine gute chemische Beständigkeit von Körapur bei hygrothermaler Belastung bei 60 °C.

Fazit zu Körapur: Die Identifikation von Alterungsmechanismen sowie Aussagen zu ihrer Skalierung mit dem Wassergehalt und dem Einfluss auf die Materialeigenschaften sind trotz der komplexen und weitgehend unbekannten Formulierung von Körapur möglich, *insb.* dank der Ergebnisse von PU9010. Das Vorgehen dieser Arbeit, Alterung primär anhand eines Basis-PUs (einfache, bekannte Formulierung) zu untersuchen, ist also erfolgreich sowie essentiell für das Verständnis der Alterung von Körapur bzw. allg. kommerziellen Polymeren mit komplexer Formulierung.

Die Ergebnisse der Bulkproben können für **Körapur-AlMg3-Klebungen** bulkartiger Fugendicke insofern bestätigt werden, als dass der Weichmachungseffekt von Wasser qualitativ reproduziert wird (Abnahme der effektiven Steifigkeit bei Zunahme der Wasserkonzentration). Quantitative Vergleiche entfallen wegen der fehlenden Unterscheidung von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsspannungen und der beim *heterogenen* Körapur ohnehin nicht garantierten Vergleichbarkeit *kontinuums*mechanisch abgeleiteter Parameter für verschiedene Verformungsarten (hier: uniaxialer Zug, einfache Scherung). Wie bei PU9010 wird die Rolle des PU-Substrat-Kontakts bei der Alterung anhand der Delamination langzeitgealterter Klebungen deutlich. Letztere tritt ab 7 Monaten bei 60 °C, *100 % r. F.* auf; ihr Ausbleiben bei *29 % r. F.* zeugt dabei von der Feuchteabhängigkeit der betroffenen Alterungsprozesse. Neben dem Versagen der PU-Substrat-Interphase ist auch die Korrosion von AlMg3 als Ursache denkbar; für letztere liegen jedoch keine klaren Anzeichen bei 60 °C, *100 % r. F*. vor. Bei den Klebungen im Exsikkator für *67 % r. F.* (wässrige $NaNO_3$-Lösung) kam es hingegen, infolge der Korrosion des eisenhaltigen Kerns des verwendeten Magnetrührstabs, zu einer massiven Korrosion von Aluminium. Dabei spielte die Reaktion von Nitrat zu Ammoniak bzw. die damit verbundene Erhöhung des pH-Werts eine wichtige Rolle, was den Einfluss von Salzen bei der Korrosion verdeutlicht. Die über die Delamination freigelegte, bei 60 °C, 100 % r. F. langzeitgealterte Klebschicht ist an ihren Rändern vergilbt, was auf eine *nur lokal* stattfindende chemische Alterung (vermutlich gemäß der Verfügbarkeit von Sauerstoff, Oxidation) hinweist. Dies veranschaulicht, dass Modelle zur chemischen Degradation von Klebungen – auch bei homogener Wasserverteilung – *lokal* formuliert sein müssen.

Fazit zu PU9010 und Körapur: Die in der Literatur zu PU erwähnte Bildung von Wasserclustern wurde erstmals im Detail untersucht (Abhängigkeit vom Wassergehalt, Auswirkung auf Materialeigenschaften). Auch sonst wurde die Daten- bzw. Verständnisgrundlage zu hygro-/hydrothermaler Alterung in PU gegenüber dem bisherigen Wissensstand (Kap. 3) erweitert (z. B. Wirkung von Wasser auf Visko- und Entropieelastizität und Bruch, Hinweise auf chemische Degradation).

Hinsichtlich lokaler Modelle zur Alterung wird der Vorzug der in dieser Arbeit erprobten **PeakForce QNM** zur Materialcharakterisierung auf der Nanoskala deutlich. Die für PU9010 und Körapur gewonnenen Ergebnisse stellen eine wertvolle Ergänzung zu den Daten konventioneller Messmethoden dar (bspw. Nachweis der Homogenität von PU9010 und der Heterogenität von Körapur infolge der Calcitpartikel; Hinweise auf wasserbedingte Heterogenität auf der Submikrometerskala bei Körapur), wobei die PeakForce QNM (gemäß eigenem Wissen erstmals) erfolgreich für Alterungsuntersuchungen an Polymeren angewandt wurde. *Qualitative* Ergebnisse sind, bei geeigneter Wahl von Messsonde und -parametern, recht einfach generierbar. Der Anspruch für *quantitative* Messungen ist hingegen, im Einklang mit dem Fazit auf Basis der Literaturrecherche und theoretischer Überlegungen (Kap. 5.7.6.3), hoch. Konkret ergeben sich aus den Daten dieser Arbeit folgende *kritische Punkte und Vorschläge zur Verbesserung bzw. einfacheren Anwendung der Methode*:

- Quantitative Messungen sind nur mit korrekten *Kalibrationen* möglich. Mit den vorkalibrierten (Cantileversteifigkeit, Messspitzenradius) Messsonden von Bruker sind die sonstigen Kalibrationen (Deflection Sensitivity, Sync Distance, PFT Amplitude Sensitivity) verlässlich bestimmbar. Besondere Sorgfalt ist bei der *Sync Distance* geboten, da (wie von Bruker kommuniziert) bereits kleine Aberrationen vom Sollwert das *Modulsignal* stark verfälschen können. Eine falsche Sync Distance äußert sich durch eine korrumpierte Form der Messkurven; jedoch sind letztere im Messprogramm so klein skaliert, dass eine leicht suboptimale Sync Distance nicht bemerkbar ist. Deswegen sollte im Messprogramm eine *Nahansicht im Wechselwirkungsbereich* integriert und so die Kontrolle der Sync Distance während der Messung erleichtert werden.
- Die *Wahl der Messparameter* ist bei viskoelastischen Proben sehr kritisch, da sie die Messkinetik (Indentierungsgeschwindigkeit, Kontaktzeit) und somit die Materialantwort prägen. Dies betrifft *nicht nur* die Messfrequenz, sondern auch PeakForce und Oszillationsamplitude. Verkomplizierend kommt hinzu, dass die *Indentierungs*geschwindigkeit infolge des *nachgiebigen* Indenters (Cantileverauslenkung) von der Probenantwort bzw. -steifigkeit abhängt und somit – im Gegensatz zur Cantilevergeschwindigkeit bzw. Oszillationsfrequenz – *nicht* klar definiert ist.
- Die *Anwendbarkeit* des in der Echtzeitanalyse implementierten *DMT-Modells* zur Modulermittlung ist sorgfältig zu überprüfen. Bei Polymeren ist wegen ihrer Viskoelastizität grundsätzlich mit Abweichungen vom beim DMT-Modell angenommenen linear-*elastischen* Verhalten zu rechnen: Bei Auftreten viskoelastizitätsbedingter Nichtgleichgewichtsspannungen ist das DMT-Modell (selbst im Bereich linearer Deformationen) bestenfalls *phänomenologisch* anwendbar zur Ermittlung von *Hochfrequenz*moduli. Gemäß den Ergebnissen für PU9010 und Körapur kann es die Messkurven nur dann gut beschreiben, wenn die Spannungsrelaxation bzw. Energiedissipation während der Indentierung gering ist. *Geeignete Fitgrenzen* hängen dann von der Materialantwort und somit von der Messkinetik bzw. den Oszillationsparametern (s. o.) ab, d. h. sie müssen individuell für die gegebenen Messbedingungen (und speziell für den gegebenen Indenterradius) eruiert werden. Ermittlung und Vorgabe geeigneter Fitgrenzen sind bislang sehr umständlich, weil hierfür – mangels Nahansicht von Mess- und Fitkurven im Messprogramm –

Messkurven exportiert und manuell analysiert werden müssen. Das Sicherstellen verlässlicher Fits könnte also erheblich erleichtert werden über die Implementierung einer Nahansicht (s. o.), welche die gemessenen Kraft-Separations-Kurven *zusammen mit den Fitkurven* einblendet. Zudem sollte das Messprogramm die Möglichkeit bieten, die Fitgrenzen relativ zur maximalen *Eindringtiefe* (= *unabhängige* Variable) vorzugeben. Bislang ist eine Vorgabe nur relativ zur maximalen *Kraft*differenz (PeakForce minus Abreißkraft, *abhängige* Variable) möglich, was eine Abhängigkeit des Fitbereichs von der Abreißkraft und somit von der Probenantwort bedingt.

- Die *manuelle* Analyse von Messkurven *zusätzlich zur Echtzeitanalyse* ist unerlässlich. Zum einen können nur so das Dissipations- und Abreißkraftsignal sicher interpretiert werden (Zuordnung der Dissipation zum attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkungsbereich, Reichweite der attraktiven Kräfte, Identifikation eines evtl. vorhandenen zweiten Kraftminimums bzw. Abreißereignisses etc.). Zum anderen wurden, wenn auch nur sporadisch auftretend und i. d. R. nur knapp auflösbar, Diskrepanzen zwischen den Echtzeitsignalen (Deformation, Dissipation, Modul) und den anhand exportierter Messkurven manuell ermittelten Analoga bemerkt. Die Werte der Echtzeitsignale sollten also, v. a. zur sicheren Beurteilung bzw. Verifikation von nur schwachen Tendenzen, zumindest stichprobenartig anhand exportierter Messkurven überprüft werden. Da dies bereits bei nur wenigen Kurven aufwändig ist, sollte das Auswerteprogramm von Bruker um die *Option einer automatisierten Analyse* aufgezeichneter Messkurven erweitert werden. Die Ursachen der Diskrepanzen sind nicht sicher geklärt; denkbar sind u. a. Unterschiede beim für die Modulermittlung festgelegten Kontaktpunkt sowie Abweichungen zwischen den Kurven der beiden Rasterrichtungen (insofern automatisch und manuell analysierte Kurven nicht zur gleichen Rasterrichtung gehören). Eine weitere identifizierte (und in der Literatur nicht erwähnte) Fehlerquelle ist die Variation des Deformationssignals infolge systematischer Abweichungen der PeakForce vom Sollwert zwischen verschiedenen Messstellen.
- Eine *Kontaminierung der Messspitze* kann einen verheerenden Einfluss auf Abreißkraft und DMT-Modul haben (Erhöhung bei PU9010 und Körapur um bis zu mehrere 100 % ausgehend von Messungen mit einer frischen Spitze). Bei Messungen an Luft stellt zudem die *Luftfeuchtigkeit* bzw. deren Schwankung eine ernst zu nehmende Unsicherheit dar. Die genauen Mechanismen hinter der Wirkung von Kontaminationen und Luftfeuchte auf das Probenverhalten und die Spitze-Probe-Wechselwirkungen sind nicht geklärt; praktisches Fazit ist, dass quantitativ verlässliche Daten nur bei minimaler oder zumindest konstanter Luftfeuchte sowie mit einer ‚sauberen' Messspitze generiert werden können. Hierfür muss eine Kontaminierung während der Messung vermieden werden (wie bei den Alterungsuntersuchungen dieser Arbeit der Fall) bzw. bei Kontaminierung die Spitze gereinigt oder durch eine frische ersetzt werden. Ist dies nicht praktikabel, kann eine *stationär* verdreckte Messspitze verwendet werden, um zumindest *stabile* Messungen (ohne belastbare Absolutwerte) sicherzustellen. In jedem Fall sind Wiederholungsmessungen wichtig, um Kontaminierung und Drift (z. B. infolge einer Plastifizierung des Messvolumens durch eintretendes Wasser aus der Luft) auszuschließen bzw. zu detektieren.

- Bei *Untersuchungen zur Alterung von Polymeren* ist zu beachten, dass Proben u. U. alterungsbedingt aufgeraut und so Materialkontraste über topographiebedingte Artefakte maskiert werden. Zur verlässlichen Untersuchung der Materialkontraste sind dann glatte Schnittflächen an den gealterten Proben anzufertigen, bspw. über Mikrotomie. *Feuchte Proben* sollten zukünftig *in Wasser (Flüssigzelle) gemessen* werden zur Vermeidung von Rücktrocknung während der Messung und folglich zur bestmöglichen Auflösung wasserbedingter Effekte. Hierbei ist zu beachten, dass die Kraft-Abstands-Kurven bzw. Absolutwerte der PeakForce QNM-Signale nicht mit jenen aus Messungen in Luft (oder einem anderen Gas) vergleichbar sind wegen des Einflusses des Umgebungsmediums auf die Spitze-Probe-Wechselwirkungen. Ein quantitativer Vergleich von feuchten, in Wasser gemessenen Proben mit trockenen, in Luft gemessenen ist bestenfalls im *repulsiven* Wechselwirkungsbereich, d. h. hinsichtlich der Materialsteifigkeit, möglich.

11.2 Ausblick

Ausgehend von den Erkenntnissen dieser Arbeit sollten materialwissenschaftlich fundierte **Modelle für hygro-/hydrothermal alternde PU-Netzwerke** (weiter-)entwickelt werden, sinnvollerweise primär mithilfe von PU9010 als wohldefiniertes, homogenes (als Kontinuum modellierbares) Netzwerk mit bereits breiter Datengrundlage. Angesichts der insg. nur schwachen Anzeichen permanenter physikalischer Effekte (infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung) und chemischer Degradation reicht es hier (Alterung von PU9010 und Körapur bei 60 °C) in einem ersten Schritt aus, die *physikalische Alterung in Anwesenheit von Wasser* zu modellieren. Hierfür kommt, wie in früheren Arbeiten zu PU9010 [208] bereits angesetzt, ein *mit dem Wassertransport gekoppeltes viskoelastisches Modell* infrage. Die Weiterentwicklung gegenüber [208] besteht dann in der Bestimmung viskoelastischer Modellparameter mithilfe von Daten *homogener* Feuchtezustände sowie in der *Berücksichtigung des bei hohen Wassergehalten zusätzlich zur Solvatation der PU-Matrix relevanten Alterungsmechanismus*, d. h. der *Entstehung und dem Wachstum von Wasserclustern* im Zuge der zweiten Wasseraufnahmephase. Hinsichtlich der *Modellierung des Wassertransports* deckt diese Arbeit die erste Wasseraufnahmephase ab (Ficksche bzw. Langmuir-Diffusion, Modellparameter bestimmt); die zweite Wasseraufnahmephase bei 60 °C, 100 % r. F. muss noch mit einer geeigneten Modellierung versehen werden. Zudem ist die Wasser*desorptions*kinetik zu erfassen, wobei für die erste Wasseraufnahmephase von PU9010 bereits Daten vorliegen [45]. Die *Viskoelastizität* von PU9010 kann bei uniaxialem Zug bis zu einer Längsdehnung von 25 % über das Wiechert-Modell beschrieben werden; für höhere Dehnungen sind die dann einsetzende *Dehnungsabhängigkeit des Relaxationsverhaltens* und nichtlineare Elastizität (statt Hookescher Gleichgewichtsfeder z. B. Neo-Hookesche) zu berücksichtigen. Die *Relaxationszeitspektren* sind möglichst vollständig *für Proben mit homogener Wasserkonzentration* (inkl. Proben während der *zweiten* Wasseraufnahmephase) abzubilden, allg. über Relaxationsversuche mit ausreichend schnellem Anfahrvorgang und im Fall PU9010 alternativ über die Modellierung der vorhandenen Zugversuchsdaten für 26 °C, 10^{-2} s^{-1} *unter Berücksichtigung des Anfahrvorgangs*. Die bei der Modellierung benötigte

Grundelastizität (Gleichgewichtsmodul) als Funktion des Wassergehalts wurde für PU9010 in dieser Arbeit bereits erforscht. Das *Relaxationsverhalten von Klebungen* ist analog zu den Zugproben zu analysieren und mit den Daten letzterer zu vergleichen. Dies ist insb. für das *heterogene* Körapur relevant, da wegen des Effektivmedienansatzes keine Garantie für die Vergleichbarkeit/Gleichheit der Ergebnisse für unterschiedliche Deformationstypen besteht. Zur *Validierung des mit dem Wassertransport gekoppelten viskoelastischen Modells* (mit viskoelastischen Modellparametern gemäß homogen befeuchteter Proben) bietet diese Arbeit bereits einige mechanische Daten, nämlich jene der Zugproben und Klebungen mit inhomogenem Wasserkonzentrationsprofil.

Weiterführend kann die **Modellierung bzw. Datenlage erweitert** werden in Richtung *chemischer Degradation* (je Kinetik und Auswirkung auf Eigenschaften als Funktion der Alterungsfeuchte; Alterung für PU9010/Körapur bei 60 °C mind. 2 Jahre), *permanenter physikalische Effekte infolge von Befeuchtung und Rücktrocknung* (z. B. zyklische Befeuchtungs-Rücktrocknungs-Versuche), *Schädigung und Bruch* (z. B. zyklische Zugversuche bis zu schädigungsrelevanten Dehnungen; Bestimmung der Energiefreisetzungsrate; Modellierungsansätze siehe z. B. ‚Instationär-Projekt' [318]), *Mechanismen speziell in Klebungen* (insb. Alterung von PU-Substrat-Interphase und Substrat) sowie *zusätzlicher Alterungsfaktoren* (z. B. Salze, Licht) und -*temperaturen* (PU9010: Daten zusätzlich zu 60 °C für die Wasseraufnahme vorhanden [28, 29, 44, 45]). Letzteres ermöglicht es, bei geeigneter Interpolation zwischen Temperaturstützstellen, Alterung für ein breites Spektrum an Temperatur-Feuchte-Historien zu beschreiben (ggf. auch unter Miteinbezug thermischer Ausdehnung). Ein weiterer, großer Punkt ist die *Berücksichtigung der Heterogenität* heterogener PUs wie z. B. Körapur, wobei zur Charakterisierung offensichtlich die PeakForce QNM infrage kommt.

Hinsichtlich der **Anwendung der PeakForce QNM** an Polymeren sollten die in dieser Arbeit gegebenen Hinweise und Verbesserungsvorschläge berücksichtigt werden. Zudem wäre die *Implementierung weiterer Materialmodelle (hyper-/viskoelastisch)* in der Echtzeitanalyse und/oder dem Analyseprogramm von Bruker hilfreich. Zur *Untersuchung der Ratenabhängigkeit des lokalen (Hochfrequenz-)Moduls* ist zudem die Kombination mit der in Kap. 5.7.6.3 erwähnten dynamisch-mechanischen Analyse auf der Nanoskala (AFM-n-DMA) zu empfehlen: Mit der PF-QNM können Modulkontraste schnell und flächendeckend abgebildet und mithilfe der AFM-n-DMA dann an ausgewählten Rasterpunkten Indentierungsversuche *mit definierter Indentierungsfrequenz* durchgeführt werden.

Ferner sind diverse **polymerphysikalisch interessante Untersuchungen** (an PU9010 und anderen Modell-Netzwerken) sinnvoll, nämlich zur *Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsmoduls im Glaszustand* bzw. zur Verifikation der bei PU9010 angedeuteten Dominanz entropieelastischer Verformungsbeiträge im Glas (vs. Zunahme enthalpischer Beiträge und Abweichung vom linearen Anstieg mit der Temperatur), zum *Wassereinfluss auf die Grundelastizität* (gegenläufige Wirkung von Quellung und wasserbedingter Erweiterung des Konformationsraums, inkl. Dichte- bzw. Volumenmessungen z. B. mittels Pyknometer) sowie zur *phasenseparierten, wasserclusterhaltigen Morphologie bei hohen Wassergehalten* (z. B. mithilfe der PeakForce QNM *in Wasser*).

12 Literaturverzeichnis

[1] C. Wehlack, *Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*, Dissertation, Saarland University, Saarbrücken, **2008**.

[2] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, H. Schmelzer,*Grundlagen der Polyurethanchemie und Sondergebiete*, G. Oertel, G. W. Becker, D. Braun (Hrsg.), Polyurethane (Kunststoff-Handbuch 7), 2, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1, S. 11-56.

[3] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen, Band 1*, Carl Hanser Verlag, München, **2010**, ISBN 978-3-446-21851-2.

[4] J. R. White, *Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect*, C. R. Chim. **2006**, *9*, 1396-1408.

[5] Y. S. Lipatov, V. F. Rosovitsky, T. T. Alekseeva, N. V. Babkina, *Effect of physical ageing on the viscoelasticity of interpenetrating polymer networks*, Polym. Int. **2000**, *49*, 334-336.

[6] H. Aglan, M. Calhoun, L. Allie, *Effect of UV and Hygrothermal Aging on the Mechanical Performance of Polyurethane Elastomers*, J. Appl. Polym. Sci. **2008**, *108* (1), 558-564.

[7] A. Boubakri, K. Elleuch, N. Guermazi, H. F. Ayedi, *Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material*, Mater. Des. **2009**, *30* (10), 3958-3965.

[8] A. Boubakri, N. Haddar, K. Elleuch, Y. Bienvenu, *Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane*, Mater. Des. **2010**, *31* (9), 4194-4201.

[9] K. A. Chaffin, L. McNamara, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *Polyether Urethane Hydrolytic Stability after Exposure to Deoxygenated Water*, Macromolecules **2014**, *47*, 5220-5226.

[10] Y. Chung, J. W. Choi, N. E. Choi, B. C. Chun, *Endurance of Linear and Cross-linked Shape Memory Polyurethane under Rigorous Hydrolysis Conditions*, Fibers Polym. **2009**, *10* (5), 576-582.

[11] L. Fambri, A. Pegoretti, J. Kolarik, C. Gavazza, A. Penati, *Thermal Stability of Different Polyurethanes After Hydrolytic Treatment*, J. Therm. Anal. Calorim. **1998**, *52*, 789-797.

[12] A. Ludwick, H. Aglan, M. O. Abdalla, M. Calhoun, *Degradation Behavior of an Ultraviolet and Hygrothermally Aged Polyurethane Elastomer: Fourier Transform Infrared and Differential Scanning Calorimetry Studies*, J. Appl. Polym. Sci. **2008**, *110*, 712-718.

[13] H. Makki, K. N. S. Adema, E. Peters, J. Laven, L. van der Ven, R. van Benthem, G. de With, *Quantitative spectroscopic analysis of weathering of polyesterurethane coatings*, Polym. Degrad. Stab. **2015**, *121*, 280-291.

[14] M. L. Matuszak, K. C. Frisch, S. L. Reegen, *Hydrolysis of Linear Polyurethanes and Model Monocarbarnates*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1973**, *11*, 1683-1690.

[15] A. L. Mazzu, C. P. Smith, *Determination of extractable methylene dianiline in thermoplastic polyurethanes by HPLC*, J. Biomed. Mater. Res. **1984**, *18*, 961-968.

[16] S. Mondal, D. Martin, *Hydrolytic degradation of segmented polyurethane copolymers for biomedical applications*, Polym. Degrad. Stab. **2012**, *97*, 1553-1561.

[17] S. Murata, T. Nakajima, N. Tsuzaki, M. Yasuda, T. Kato, *Synthesis and hydrolysis resistance of polyurethane derived from 2,4-diethyl-1,5-pentanediol*, Polym. Degrad. Stab. **1998**, *61*, 527-534.

[18] W. Müller, T. Pretsch, *Hydrolytic aging of crystallizable shape memory poly(ester urethane): Effects on the thermo-mechanical properties and visco-elastic modeling*, Eur. Polym. J. **2010**, *46*, 1745-1758.

[19] A. Pegoretti, L. Fambri, A. Penati, J. Kolarik, *Hydrolytic Resistance of Model Poly(ether urethane ureas) and Poly(ester urethane ureas)*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 577-586.

[20] P. Pissis, L. Apekis, C. Christodoulides, M. Niaounakis, A. Kyritsis, J. Nedbal, *Water Effects in Polyurethane Block Copolymers*, J. Polym. Sci.Part B: Polym. Phys. **1996**, *34* (9), 1529-1539.

[21] T. Pretsch, I. Jakob, W. Müller, *Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane)*, Polym. Degrad. Stab. **2009**, *94*, 61-73.

[22] J. R. Schoonover, D. G. Thompson, J. C. Osborn, E. B. Orler, D. A. Wrobleski, A. L. Marsh, H. Wang, R. A. Palmer, *Infrared linear dichroism study of a hydrolytically degraded poly(ester urethane)*, Polym. Degrad. Stab. **2001**, *74*, 87-96.

[23] J. W. Holubka, W. Chun, R. A. Dickie, *Durability of Adhesive Bonds to Zinc-Coated Steels: Effects of Corrosive Environments on Lap Shear Strength*, J. Adhes. **1989**, *30* (1-4), 173-183.

[24] K. Ramani, J. Verhoff, G. Kumar, N. Blank, S. Rosenberg, *Environmental durability of moisture-cured urethane adhesive joints*, Int. J. Adhes. Adhes. **2000**, *20* (5), 377-385.

[25] B. Yang, W. M. Huang, C. Li, L. Li, *Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer*, Polymer **2006**, *47* (4), 1348-1356.

[26] R. B. Barendregt, P. J. Van den Berg, *The Degradation of Polyurethane*, Thermochim. Acta **1980**, *38*, 181-195.

[27] G. L. de Oliviera, A. Gomez, M. Caire, M. A. Vaz, M. F. da Costa, *Characterization of seawater and weather aged polyurethane elastomer for bend stiffeners*, Polym. Test. **2017**, *59*, 290-295.

[28] J. E. Huacuja-Sanchez, K. Müller, W. Possart, *Water diffusion in a crosslinked polyether-based polyurethane adhesive*, Int. J. Adhes. Adhes. **2016**, *66*, 167-175.

[29] J. E. Huacuja-Sanchez, P. Engel, W. Possart, *Steel Joints with a Basic Polyurethane Adhesive – Ageing Processes*, W. Possart, M. Brede (Hrsg.), Adhesive Joints, B.5, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2019**, S. 309-348.

[30] J. Kosakiewicz, G. Rokicki, J. Przybylski, K. Sylwestrzak, P. Parzuchowski, K. M. Tomczyk, *Studies of the hydrolytic stability of poly(urethaneeurea) elastomers synthesized from oligocarbonate diols*, Polym. Degrad. Stab. **2010**, *95*, 2413-2420.

[31] N. M. Zain, S. H. Ahmad, E. S. Ali, *Durability of Green Polyurethane Adhesive Bonded Aluminum Alloy in Dry and Hydrothermal Ageing Conditions*, J. Appl. Polym. Sci. **2014**, *131* (23), 41151-1.

[32] C. Alia, M. V. Biezma, P. Pinilla, J. M. Arenas, J. C. Suarez, *Degradation in Seawater of Structural Adhesives for Hybrid Fibre-Metal Laminated Materials*, Adv. Mater. Sci. Eng. **2013**, *2013*, 1-10.

[33] B. Weller, J. Wünsch, *Transparente Klebstoffe für Glas-Metall-Verbindungen*, Stahlbau **2013**, *82* (S1), S. 169-183.

[34] P. Y. Le Gac, D. Choqueuse, D. Melot, *Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions*, Polym. Test. **2013**, *32*, 1588-1593.

[35] P. Pichon, L. David, F. Méchin, H. Sautereau, *Morphologies of Cross-Linked Segmented Polyurethanes. Evolution during Maturation and Consequences on Elastic Properties and Thermal Compressive Fatigue*, Macromolecules **2010**, *43*, 1888-1900.

[36] C. Prisacariu, I. Agherghinei, *Reactions in solid state within polyurethanes. Kinetics and postcure reaction mechanism in casting polyurethane elastomers*, J. Macromol. Sci. , Part A **2000**, *37* (7), 785-806.

[37] C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers*, Springer, **2011**, ISBN 978-3-7091-0513-9.

[38] B. Zimmer, C. Nies, C. Schmitt, W. Possart, *Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part I: dry conditions*, Polymer **2017**, *115*, 77-95.

[39] B. Zimmer, C. Nies, C. Schmitt, C. Paulo, W. Possart, *Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part II: moist conditions*, Polymer **2018**, *149*, 238-252.

[40] J. Simon, F. Barla, A. Kelemen-Haller, F. Farkas, M. Kraxner, *Thermal Stability of Polyurethanes*, Chromatographia **1988**, *25* (2), 99-106.

[41] M. Y. L. Chew, *The effects of some chemical components of polyurethane sealants on their resistance against hot water*, Build. Environ. **2003**, *38* (12), 1381-1384.

[42] F. Xie, T. Zhang, P. Bryant, V. Kurusingal, J. Colwell, B. Laycock, *Degradation and stabilization of polyurethane elastomers*, Prog. Polym. Sci. **2019**, *90*, 211-268.

[43] K. Stokes, P. Urbanski, J. Upton, *The in vivo auto-oxidation of polyether polyurethane by metal ions*, J. Biomater. Sci., Polym. Ed. **1990**, *1* (3), 207-230.

[44] P. Engel, *Hydrothermische Wirkung auf ein Polyurethan im Bulk und in der Klebung*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2013**.

[45] K. Müller, *Wasserdiffusion und Alterung im Polyurethan-Bulk*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2014**.

[46] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, **2005**, ISBN 978-1-84735-035-0.

[47] G. Oertel, G. W. Becker, D. Braun, *Polyurethane (Kunststoff-Handbuch 7)*, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1.

[48] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, London, **1999**, ISBN 0-8493-0602-7.

[49] F. Gaboriaud, J. P. Vantelon, *Thermal Degradation of Polyurethane Based on MDI and Propoxylated Trimethylol Propane*, J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. **1981**, *19* (139), 139-150.

[50] N. Grassie, M. Zulfiqar, *Thermal Degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate)*, J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. **1978**, *16*, 1563-1574.

[51] D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*, Prog. Polym. Sci. **2009**, *34*, 1068-1133.

[52] K. Uhlig, *Polyurethan Taschenbuch*, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2006**, ISBN 3-446-40307-8.

[53] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane*, Chem. Rev. **2013**, *113*, 80-118.

[54] M. Dollhausen, *Polyurethan-Klebstoffe*, G. Oertel, G. W. Becker, D. Braun (Hrsg.), Polyurethane (Kunststoff-Handbuch 7), 11, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1, S. 643-663.

[55] U. Meier-Westhues, *Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, **2007**.

[56] W. Diller, P. Gupta, P. Haas, K. Schauerte, R. Sundermann, K. Uhlig, *Rohstoffe*, G. Oertel, G. W. Becker, D. Braun (Hrsg.), Polyurethane (Kunststoff-Handbuch 7), 3, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1, S. 57-137.

[57] A. M. Heintz, D. J. Duffy, S. L. Hsu, *Effects of Reaction Temperature on the Formation of Polyurethane Prepolymer Structures*, Macromolecules **2003**, *36* (8), 2695-2704.

[58] I. C. Kogon, *New Reactions of Phenyl Isocyanate and Ethyl Alcohol*, J. Am. Chem. Soc. **1956**, *78* (19), 4911-4914.

[59] L. I. Kopusov, V. V. Zharkov, *Spectral studies on the structure of polyurethane elastomers. I. Infrared spectra of model compounds*, Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii **1966**, *5* (1), 125-128.

[60] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, J.-P. Pascault, *Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation*, Polym. Degrad. Stab. **2005**, *90*, 363-373.

[61] M. Spirkova, K. Dusek, *Extent of side reactions and gelation of polyether polyurethanes*, Polym. Bull. **1989**, *22*, 191-198.

[62] B. Zimmer, *Vernetzung und Stabilität eines reaktiven PU-Systems: dielektrische und IR-Spektroskopie*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2016**.

[63] S. M. Clift, J. Grimminger, K. Muha, *New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams*, SPI Conference, **1994**, 1-21.

[64] J. H. Saunders, R. J. Slocome, *The Chemistry of the Organic Isocyanates*, Chem. Rev. **1948**, *43* (2), 203-218.

[65] Q. Xu, T. Hong, Z. Zhou, J. Gao, L. Xue, *The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam*, Fire Mater. **2017**, *42* (1), 119-127.

[66] R. E. Buckles, L. A. McGrew, *A Kinetic Study of the Dimerization of Phenyl Isocyanate*, J. Am. Chem. Soc. **1966**, *88* (15), 3582-3586.

[67] Patentanmeldung US2671082A: *Preparation of aromatic isocyanate dimers*. Stallmann, O. (Erfinder), El Du Pont de Nemours and Co (Abtretungsempfänger), USA, **1951**.

[68] T. Matsui, H. Kamatani, Y. Arimatsu, A. Kaji, K. Hattori, H. Suzuki, *Side Reactions of Phenylisocyanate in N,N-Dimethylacetamide*, J. Appl. Polym. Sci. **1991**, *42* (9), 2443-2452.

[69] J. J. Monagle, *Carbodiimides. III. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides. Catalyst Studies*, J. Org. Chem. **1962**, *27* (11), 3851-3855.

[70] F. Parodi, *Isocyanate-derived Polymers*, Comprehensive Polymer Science and Supplements, 23, 5, Pergamon, **1989**, ISBN 9780080967011, S. 387-412.

[71] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Carbodiimides*, Wiley, Chichester, **2007**, ISBN 978-0-470-06510-5.

[72] K. Wagner, K. Findeisen, W. Schäfer, W. Dietrich, *a,w-Diisocyanato-carbodiimide und -polycarbodiimide sowie ihre Derivate*, Angew. Chem. **1981**, *93* (11), 855-866.

[73] *Isonate 143LP - Modified MDI*, Produktdatenblatt, Dow Plastics, **2001**.

[74] *Desmodur® CD*, Produktdatenblatt, Bayer AG, Leverkusen, **2002**.

[75] C. Papaspyrides, A. W. Birley, *Contribution of carboxyl end-groups to the hydrolytic instability of crosslinked polyesters*, Polymer **1978**, *19* (12), 1474-1476.

[76] A. Williams, I. Ibrahim, *Carbodiimide Chemistry: Recent Advances*, Chem. Rev. **1981**, *81* (4), 589-636.

[77] D. A. Wicks, Z. Wicks, *Multistep chemistry in thin films; the challenges of blocked isocyanates*, Prog. Org. Coat. **2001**, *43*, 131-140.

[78] D. W. Duff, G. E. Maciel, *Monitoring the Thermal Degradation of an Isocyanurate-Rich MDI-Based Resin by 15N and 13C CP/MAS NMR*, Macromolecules **1991**, *24*, 651-658.

[79] C. Hepburn, *Trends in Polyurethane Elastomer Technology*, Iran. J. Polym Sci. Technol. **1992**, *1* (2).

[80] T. E. Lipatova, V. V. Shilov, N. N. Minenko, *The Heterogeneous Structure of Polyurethane Networks*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1981**, *100* (1), 99-115.

[81] Z. S. Petrovic, I. Javni, V. Divjakovic, *Structure and Physical Properties of Segmented Polyurethane Elastomers Containing Chemical Crosslinks in the Hard Segment*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **1998**, *36* (2), 221-235.

[82] R. E. Camargo, C. W. Macosko, M. Tirrell, S. T. Wellinghoff, *Hydrogen bonding in segmented polyurethanes: band assignment for the carbonyl region*, Polym. Commun. **1983**, *24*, 314-315.

[83] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, P. C. Painter, *Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane*, Macromolecules **1986**, *19* (8), 2149-2157.

[84] J. T. Garrett, R. Xu, J. Cho, J. Runt, *Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions*, Polymer **2003**, *44* (9), 2711-2719.

[85] A. Marcos-Fernandez, A. E. Lozano, L. Gonzalez, A. Rodriguez, *Hydrogen Bonding in Copoly(ether-urea)s and Its Relationship with the Physical Properties*, Macromolecules **1997**, *30*, 3584-3592.

[86] C. S. Sung, N. S. Schneider, *Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes*, Macromolecules **1975**, *8* (1), 68-73.

[87] C. S. Sung, N. S. Schneider, *Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes*, Macromolecules **1977**, *10* (2), 452-458.

[88] C. S. Sung, T. W. Smith, *Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies*, *Macromolecules* **1980**, *13*, 117-121.

[89] L. Teo, C. Chen, J. Kuo, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study on Effects of Temperature on Hydrogen Bonding in Amine-Containing Polyurethanes and Poly(urethane-urea)s*, Macromolecules **1997**, *30*, 1793-1799.

[90] E. Yilgör, E. Yurtsever, I. Yilgör, *Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behaviour of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound*, Polymer **2002**, *43* (24), 6561-6568.

[91] J. Bandekar, S. Klima, *FT-IR spectroscopic studies of polyurethanes. Part I. Bonding between urethane C-O-C groups and the NH Groups*, J. Mol. Struct. **1991**, *263*, 45-57.

[92] J. Bandekar, S. Klima, *FT-IR spectroscopic studies of polyurethanes. Part II. Ab initio quantum chemical studies of the relative strengths of "carbonyl" and "ether" hydrogen-bonds in polyurethanes*, Spectrochim. Acta, Part A **1992**, *48* (10), 1363-1370.

[93] J. Bandekar, S. Klima, *FT-IR spectroscopic studies of polyurethanes. Part III. Quantum chemical studies of the carbamate group and the urethane C-O-C hydrogen bonding in polyurethanes*, J. Mol. Struct. **1993**, *281* (10), 113-122.

[94] S. Sami, E. Yildirim, M. Yurtsever, E. Yurtsever, E. Yilgor, I. Yilgor, G. Wilkes, *Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study*, Polymer **2014**, *55* (18), 4563-4576.

[95] X. Zhao, Y. Qi, K. Li, Z. Zhang, *Hydrogen Bonds and FTIR Peaks of Polyether Polyurethane-Urea*, Key Eng. Mater. **2019**, *815*, 151-156.

[96] E. Yilgör, I. Yilgör, E. Yurtsever, *Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds*, Polymer **2002**, *43* (24), 6551-6559.

[97] E. Yilgör, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgör, *Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers*, Polymer **1998**, *41* (3), 849-857.

[98] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu, P. C. Painter, *Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends*, Macromolecules **1988**, *21* (1), 59-65.

[99] S. K. Pollack, G. Smyth, F. Papadimitrakopoulos, *Development of Crystallinity in a Semiflexible Thermotropic Polyurethane. 2. Structure and Dynamics*, Macromolecules **1992**, *25*, 2381-2390.

[100] S. K. Pollack, D. Y. Shen, S. L. Hsu, Q. Wang, H. D. Stidham, *Infrared and X-ray Diffraction Studies of a Semirigid Polyurethane*, Macromolecules **1989**, *22*, 551-557.

[101] J. F. Rabek, *Photo-oxidative Degradation*, Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications, 4, 1, Springer Science & Business Media, **2012**, ISBN 9783642800900, S. 51-97.

[102] C. Wilhelm, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes. 1. Aliphatic Poly(ester-urethane)*, Polymer **1998**, *38* (16), 4019-4031.

[103] H. Schultze, *Über den photochemischen Abbau von Polyurethanen*, Makromol. Chem. **1973**, *172* (1), 57-75.

[104] J. H. Adams, *Analysis of the Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene I. Thermal Oxidation*, J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. **1970**, *8* (5), 1077-1090.

[105] W. Tang, X. Zeng, Q. Wang, P. Li, *Wet air oxidation of polyether solutions*, Chem. Eng. Process. **2010**, *49* (8), 815-819.

[106] C. Wilhelm, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes. 3. Aromatic diisocyanate based polymers*, Polymer **1998**, *39* (5), 1223-1232.

[107] S. L. Reegen, K. C. Frisch, *The Effect of Chemical Structure on Thermal, Hydrolytic, and Solvent Resistance of Polyurethane Films*, J. Polym. Sci., Part C **1976**, *16* (5), 2733-2719.

[108] S. Khatua, Y. Hsieh, *Chlorine Degradation of Polyether-Based Polyurethane*, J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. **1997**, *35* (15), 3263-3273.

[109] T. Servay, R. Voelkel, H. Schmiedberger, S. Lehmann, *Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU*,Polymer **2000**, *41* (14), 5247-5256.

[110] J.-L. Gardette, *Oxydation photothermique d'élastomères de polyuréthannes thermoplastiques, 1*, Makromol. Chem. **1981**, *182* (10), 2723-2736.

[111] T. M. Chapman, *Models for Polyurethane Hydrolysis under Moderately Acidic Conditions: A Comparative Study of Hydrolysis Rates of Urethanes, Ureas, and Amides*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1989**, *27*, 1993-2005.

[112] A. Skrabal, A. Zahorka, *Zur Hydrolysegeschwindigkeit der einfachen Äther*, Monatsh. Chem. **1933**, *63* (1-2), 1-22.

[113] C. S. Schollenberger, F. D. Steward, *Thermoplastic Polyurethane Hydrolysis Stability*, Angew.Makromol.Chem. **1973**, *29* (1), 413-430.

[114] V. Sendijarevic, R. E. Bailey, D. Pemberton, K. A. Reimann, *Hydrolytic Stability of Toluene Diisocyanate and Polymeric Methylenediphenyl Diisocyanate Based Polyureas under Environmental Conditions*, Environ. Sci. Technol. **2004**, *38* (4), 1066-1072.

[115] L. H. Buxbaum, *The Degradation of Poly(ethylene terephthalate)*, Angew. Chem. internat. Edit. **1968**, *7* (3), 182-190.

[116] M. Salazar, S. Thompson, K. Laintz, R. Pack, *Degradation of a Poly(ester urethane) Elastomer. I. Absorption and Diffusion of Water in EstaneT 5703 and Related Polymers*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **2002**, *40*, 181-191.

[117] L. Mascia, G. Margetts, *Viscoelasticity and plasticity aspects of antiplasticization phenomena: Strain rate and temperature effects*, J. Macromol. Sci., Part B **1987**, *26* (2), 237-256.

[118] R. Puffr, J. Sebenda, *On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides*, J. Polym. Sci. , Part C: Polym. Lett. **1976**, *16* (2), 79-93.

[119] P. Adriaensens, A. Pollaris, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan, V. M. Litvinov, J. Tijssen, *Quantitative magnetic resonance imaging study of water uptake by polyamide 4,6*, Polymer **2001**, *42* (24), 7943-7952.

[120] S. Mani, F. Khabaz, R. V. Godbole, R. C. Hedden, R. Khare, *Structure and Hydrogen Bonding of Water in Polyacrylate Gels: Effects of Polymer Hydrophilicity and Water Concentration*, J. Phys. Chem. C **2015**, *119* (27), 15381-15393.

[121] N. S. Murthy, *Hydrogen Bonding, Mobility, and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides*, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* **2006**, *44* (12), 1763-1782.

[122] J. Lommerse, S. Price, R. Taylor*, Hydrogen Bonding of Carbonyl, Ether, and Ester Oxygen Atoms with Alkanol Hydroxyl Groups,* J. Comput. Chem. **1996**, *18* (6), 757-774.

[123] D. Rusinska-Roszak, G. Sowinski, *Estimation of the Intramolecular O-H···O=C Hydrogen Bond Energy via the Molecular Tailoring Approach. Part I: Aliphatic Structures*, J. Chem. Inf. Model. **2014**, *54* (7), 1963-1977.

[124] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, J. J. Valentini, *Amide—Water and Amide—Amide Hydrogen Bond Strengths*, J. Phys. Chem. **1994**, *98* (51), 13435-13439.

[125] E. Dormidontova, *Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior*, Macromolecules **2002**, *35* (3), 987-1001.

[126] N. Dolmaire, E. Espuche, F. Méchin, J.-P. Pascault, *Water Transport Properties of Thermoplastic Polyurethane Films*, J. Polym. Sc. Part B: Polymer Physics **2004**, *42*, 473-492.

[127] *Embrittlement of Polymers*, Wikipedia, 20.06.2021, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Embrittlement#Embrittlement_of_Polymers, abgerufen am 26.07.2021.

[128] *Desmophen 3600Z*, Produktdatenblatt, Covestro AG, **2015**.

[129] *Baygal K55*, Produktdatenblatt, Covestro AG, 2015.

[130] *Baygal K55*, Sicherheitsdatenblatt, Covestro AG, 2015.

[131] *Desmophen 3600Z*, Sicherheitsdatenblatt, Covestro AG, 2015.

[132] Hans-Dieter Arntz, *Analytische Daten der verwendeten Rohstoffchargen*, persönliche Kommunikation, 12.04.2017.

[133] *Desmodur VP.PU 1806*, Produktdatenblatt, Covestro AG, 2015.

[134] P. Engel, *Mechanische und kalorische Charakterisierung eines Polyurethan- und Epoxidsystemes*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2013**.

[135] *Körapur 666/90 Komp. A*, Sicherheitsdatenblatt, Kömmerling, Pirmasens, **2014**.

[136] G. Sokrates,*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts (3rd Ed.)*, John Wiley & Sons Ltd, **2006**, ISBN 0-470-09307-2.

[137] F. Andersen, L. Brecevic, *Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate*, Acta Chem. Scand. **1991**, *45*, 1018-1024.

[138] J. Donate-Robles, J. Martin-Martinez, *Addition of precipitated calcium carbonate filler to thermoplastic polyurethane adhesives*, Int. J. Adhes. Adhes. **2011**, *31*, 795-804.

[139] *Köracur TH 650 Komp. B*, Sicherheitsdatenblatt, Kömmerling, Pirmasens, **2014**.

[140] *Körapur 666 Produktinformation*, Produktdatenblatt, Kömmerling, Pirmasens, **2001**.

[141] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, **1995**, ISBN 978-0-19-853411-2.

[142] W. R. Vieth, *Diffusion In and Through Polymers*, Carl Hanser Verlag, München, **1991**, ISBN 3-446-15574-0.

[143] J. Comyn (Hrsg.), *Polymer Permeability*, 1, Chapman & Hall, London, **1985**, ISBN 978-94-010-8650-9.

[144] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[145] H. Günzler, M. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.

[146] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA, **2007**, ISBN 978-0-471-19404-0.

[147] M. Milosevic, *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2012**, ISBN 9780470278321.

[148] P. Debenedetti, F. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, Nature **2001**, *410*, 259-267.

[149] F. Kremer, A. Schönhals, *The Scaling of the Dynamics of Glasses and Supercooled Liquids*, F. Kremer, A. Schönhals (Hrsg.), Broadband Dielectric Spectroscopy, 4, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2003**.

[150] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry - Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, ISBN 978-3-527-32761-4.

[151] J. Bonet, R. Wood, *Nonlinear Continuum Mechanics for Finite Element Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1997**.

[152] F. R. Schwarzl, *Polymer-Mechanik*, Springer, Berlin, **1990**, ISBN 3-540-51965-3.

[153] *PeakForce QNM*, User Guide, Bruker Corporation, **2011**.

[154] E. Barthel, *Adhesive elastic contacts: JKR and more*, J. Phys. D: Appl. Phys. **2008**, *41* (16), 1-20.

[155] D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of elastic Solids*, Springer, Berlin, **1999**, ISBN 3-540-66113-1.

[156] G. J. Vancso, H. Schönherr, *Scanning Force Microscopy of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.

[157] B. Cappella, G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*, Surf. Sci. Rep. **1999**, *34* (1-3), p. 1-104.

[158] J. F. Young, *Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review* , J. Chem. Technol. Biotechnol. **1967**, *17* (9).

[159] L. Greenspan, *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.) **1977**, *81A* (1), 89-96.

[160] A. Wexler, S. Hasegawa, *Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0° to 50° C*, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.) **1954**, *53* (1), 19-26.

[161] J. Comyn, *Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion*, J. Comyn (Hrsg.), 1, Chapman & Hall, London, **1985**, S. 1-10.

[162] C. E. Rogers, *Permeation of gases and vapours in polymers*, J. Comyn (Hrsg.), 2, Chapman & Hall, London, **1985**, S. 11-74.

[163] *Luftfeuchtigkeit*, Wikipedia, 06.04.2021, URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Luftfeuchtigkeit, abgerufen am 31.05.2021.

[164] B. Zimm, J. Lundberg, *Sorption of Vapors by High Polymers*, J. Phys. Chem. **1956**, *60*, 425-428.

[165] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere in Lösung*, Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.

[166] R. Anderson, *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation*, J. Am. Chem. Soc. **1946**, *68* (4), 686-691.

[167] S. Despond, E. Espuche, A. Domard, *Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **2001**, *39*, 3114-3127.

[168] Z. Zhang, I. Britt, M. Tung, *Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **1999**, *37*, 691-699.

[169] A. Fick, *Ueber Diffusion*, Annalen der Physik **1855**, *170* (1), 59-86.

[170] Carter H.G., K. G. Kibler, *Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In* Composite Resins, J. Compos. Mat. **1978**, *12*, 118-131.

[171] A. Tatlisu, *Absorptionsvermögen von Polyurethannetzwerken für Wasser*, Projektarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2018**.

[172] C. Shen, G. Springer, *Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials*, J. Compos. Mater. **1976**, *10* (1), 2-20.

[173] M. H. Shirangi, B. Michel, *Mechanism of Moisture Diffusion, Hygroscopic Swelling and Adhesion Degradation in Epoxy Molding Compounds*, X. Fan, E. Suhir (Hrsg.), Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices. Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems, Springer, Boston, MA, 2010, S. 29-69.

[174] S. Popineau, C. Rondeau-Mourob, C. Sulpice-Gaillet, M. Shanahan, *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive*, Polymer **2005**, *46*, 10733-10740.

[175] *Operating instruction Analytical balance KERN ABS/ABJ*, Produktdatenblatt, KERN & Sohn GmbH, Balingen-Frommern, Germany, **2010**.

[176] T. Willian, *Wasserdiffusion in einem Zeolith-gefüllten Epoxid aus feuchter Luft*, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2018**.

[177] A. Kick, *Wasser in Polyurethan mechanische, thermische und chemische Wirkung*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2019**.

[178] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Oxford, **2003**, ISBN 0-19-855947-X.

[179] B. Nie, J. Stutzman, A. Xie, *A Vibrational Spectral Marker for Probing the Hydrogen-Bonding Status of Protonated Asp and Glu Residues*, Biophysical. J. **2005**, *88*, 2833-2847.

[180] D. A. Woods, C. D. Bain, *Total Internal Reflection Spectroscopy for Studying Soft Matter*, Soft Matter **2014**, *10*, 1071-1096.

[181] M. Milosevic, S. L. Berets, *Applications of the Theory of Optical Spectroscopy to Numerical Simulations*, Applied Spectroscopy **1993**, *47* (5), 566-574.

[182] M. Bradley, *Curve Fitting in Raman and IR-Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications*, Thermo Scientific Application Note 50733, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA, **2007**.

[183] *Hyperion Benutzerhandbuch*, Benutzerhandbuch, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2005**.

[184] A. Meiser, *Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2010**.

[185] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *Supercooled Liquids and Glasses*, J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 13200-13212.

[186] R. Riesen, J. Schawe, *Die Glasübergangstemperatur gemessen mit verschiedenen TA-Techniken, Teil 2: Ermittlung der Glasübergangstemperaturen*, UserCom **2003**, *2*.

[187] R. H. Boyd, G. D. Smith, *Polymer Dynamics and Relaxation*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**, ISBN 978-0-521-81419-5.

[188] E. Arruda, M. Boyce, A Three-Dimensional Constitutive Model For the Large Stretch Behavior of Rubber Elastic Materials, J. Mech. Phys. Solids **1993**, *41* (2), 389-412.

[189] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Edition, Oxford University Press, New York, **1995**, ISBN 978-0-19-857027-1.

[190] W. Kuhn, *Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen*, Kolloid Z. **1934**, *68* (1), 2-15.

[191] F. T. Wall, *Statistical Thermodynamics of Rubber. II*, J. Chem. Phys. **1942**, *10* (7), 485-488.

[192] P. J. Flory, J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity*, J. Chem. Phys. **1943**, *11* (11), 512-520.

[193] L. R. G. Treloar, *The Elasticity of a Network of Longchain Molecules - II*, Trans. Faraday Soc. **1943**, *39*, 241-246.

[194] L. R. G. Treloar, *The Elasticity of a Network of Longchain Molecules. III*, Rubber Chem. Technol. **1946**, *19* (4), 1009-1021.

[195] L. R. G. Treloar, *The elasticity and related properties of rubbers*, Rep. Prog. Phys. **1973**, *36*, 755-826.

[196] E. Arruda, M. Boyce, *Constitutive Models of Rubber Elasticity: A Review*, Rubber Chem. Technol. **2000**, *73* (3), 504-523.

[197] M. Mooney, *A Theory of Large Elastic Deformation*, J. Appl. Phys **1940**, *11*, 582-592.

[198] O. H. Yeoh, *Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber*, Rubber Chem. Technol. **1993**, *66* (5), 754-771.

[199] R. W. Ogden, *Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids*, Proc. R. Soc. Lond. A **1972**, *325* (1567), 565-584.

[200] R. S. Rivlin, D. W. Saunders, *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials VII. Experiments on the Deformation of Rubber*, Philos. Trans. R. Soc. A **1951**, *243*, 251-288.

[201] S. Neuhaus, *Methoden zur experimentellen Untersuchung und Modellierung des Schädigungsverhaltens von Polyurethan in Spannungsrelaxationsversuchen*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2018**.

[202] H. L. Cheng, J. Wang, Z. P. Huang, *A thermo-viscoelastic constitutive model for compressible amorphous polymers*, Mech. Time-Depend. Mater. **2010**, *14*, 261-275.

[203] T. J. Pence, K. Gou, *On compressible versions of the incompressible neo-Hookean material*, Math. Mech. Solids **2013**, *20* (2), 157-182.

[204] G. C. Papanicolaou, S. P. Zaoutsos, *Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites*, R. M. Guedes (Hrsg.), Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering), 1, 2, Woodhead Publishing, 2019, ISBN 9780081026014, S. 3-59.

[205] L. Wang, *One-Dimensional Visco-Elastic Waves and Elastic-Visco-Plastic Waves*, Foundations of Stress Waves, 6, Elsevier, 2007, ISBN 978-0-08-044494-9, S. 219-264.

[206] C. Schmitt, *Mechanische Interphase in PU-AlMg3-Klebungen*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2015**.

[207] M. Johlitz, *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Maßstabseffekten in Klebungen*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.

[208] F. Goldschmidt, *Modellierung und Simulation von Klebeverbindungen mit gradierten mechanischen Eigenschaften*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2015**.

[209] *KD24s ±200N*, Produktdatenblatt, ME-Meßsysteme GmbH, Hennigsdorf, **2018**.

[210] J. Stone, J. Zimmerman, *Index of Refraction of Air*, National Institute of Standards and Technology, 01.07.2019, URL: https://emtoolbox.nist.gov/wavelength/documentation.asp.

[211] M. Gsell, *Einfluss des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften von Epoxid-Bulkproben*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2016**.

[212] P. Zhang, *Schädigungsverhalten von Elastomeren im Zugversuch,* Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2017**.

[213] P. Josyula, *Simulation von lokaler und gemessener Längsdehnung für die taillierte Zugprobengeometrie*, persönliche Kommunikation, 16.01.2019

[214] L. Barth, *Untersuchung des Deformationsverhaltens von Polyurethan im Vorbruchbereich*, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2020**.

[215] L. Dépollier, J. E. Huacuja-Sanchez, W. Possart, *Joints with a Basic Epoxy Adhesive - Ageing Processes*, W. Possart, M. Brede (Hrsg.), Adhesive Joints, B.4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2019.

[216] T. Willian, *Physikalische Alterung eines Epoxid-Zeolith-Nanokomposits*, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2019**.

[217] K.-J. Bladt, *Kraftübertragung in einer Klebverbindung*, 23.02.2017, URL: https://www.jbladt.de/technik/maschinenelemente-machine-elements/, abgerufen am 13.07.2020.

[218] *Bruker Awarded Fourth PeakForce Tapping Patent*, Bruker, 22.07.2014, URL: https://www.bruker.com/news-records/single-view/article/bruker-awarded-fourth-peakforce-tapping-patent.html, abgerufen am 21.12.2020.

[219] *Table of Issue Years and Patent Numbers, for Selected Document Types Issued Since 1836*, U.S. Patent and Trademark Office, 21.12.2020, URL: https://www.uspto.gov/web/offices/ac/ido/oeip/taf/issuyear.htm, abgerufen am 21.12.2020.

[220] B. Pittenger, N. Erina, C. Su, *Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM*, Bruker Corporation, **2010**.

[221] B. Pittenger, *Nanoscale mechanical property measurements in AFM modes with direct force control. Part I: PeakForce Tapping and Force Volume mechanical property mapping*, Bruker Corporation, **2014**.

[222] B. Pittenger, *Latest Innovations in PeakForce QNM and Other Advanced Force Spectroscopy Techniques*, Bruker Corporation, **2015**.

[223] B. Ohler, *Practical Advice on the Determination of Cantilever Spring Constants*, Veeco Instruments Inc., **2007**.

[224] J. L. Hutter, *Calibration of AFM Cantilevers*, Western University, Ontario, Canada, 17.07.2005, URL: https://physics.uwo.ca/~hutter/calibration/afmcal.html, abgerufen am 22.12.2020.

[225] N. Clark, A. Oikonomou, A. Vijayaraghavan, *Ultrafast quantitative nanomechanical mapping of suspended graphene*, Phys. Status Solidi B **2013**, *250* (12), 2672-2677.

[226] Y. Niu, Y. Yang, S. Gao, J. Yao, *Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure*, Polym. Test. **2016**, *55*, 257-260.

[227] G. Smolyakov, S. Pruvost, L. Cardoso, B. Alonso, E. Belami, Duchet-Rumeau, *AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanicalproperties of chitin-silica hybrid nanocomposites*, Carbohydr. Polym. **2016**, *151*, 373-380.

[228] J. Jang, G. C. Schatz, M. A. Ratner, *Capillary force in atomic force microscopy*, J. Chem. Phys. **2004**, *120* (3), 1157-1160.

[229] T. Stifter, O. Marti, B. Bhushan, *Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy*, Phys. Rev. B: Condens. Matter **2000**, *62* (20), 13667-13673.

[230] M. Fujihira, D. Aoki, O. Yoh, H. Takano, H. Hokari, J. Frommer, Y. Nagatani, F. Sakai, *Effect of Capillary Force on Friction Force Microscopy: A Scanning Hydrophilicity Microscope*, Chem. Lett. **1996**, *25* (7).

[231] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3, Academic Press, **2015**, ISBN 9780080923635.

[232] Y. Men, X. Zhang, W. Wang, *Capillary liquid bridges in atomic force microscopy: Formation, rupture, and hysteresis*, J. Chem. Phys. **2009**, *131* (18), 184702-1 ff.

[233] D. Sedin, K. L. Rowlen, *Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air*, Anal. Chem. **2000**, *72* (10), 2183-2189.

[234] L. Xu, A. Lio, J. Hu, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica*, J. Phys. Chem. B **1998**, *102* (3), 540-548.

[235] R. Szoszkiewicz, B. Bhushan, B. D. Huey, A. J. Kulik, G. Gremaud, *Adhesion hysteresis and friction at nanometer and micrometer lengths*, J. Appl. Phys **2006**, *99* (1), 014310-1 ff.

[236] J. C. Mergel, R. Sahli, J. Scheibert, R. A. Sauer, *Continuum contact models for coupled adhesion and friction*, J. Adhes. **2018**, *95* (12), 1-33.

[237] H. Hertz, *Über die Berührung fester elastischer Körper*, J. für die Reine und Angew. Math. **1881**, *92*, 156-171.

[238] D. Maugis, *Frictionless elastic contact*, Contact, Adhesion and Rupture of elastic Solids, 4, Springer, Berlin, 1999, ISBN 3-540-66113-1.

[239] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles*, J. Colloid Interface Sci. **1975**, 131-143.

[240] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*, Proc. R. Soc. Lond. A **1971**, *324*, 301-313.

[241] D. Maugis, *Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model*, J Colloid Interface Sci **1992**, *150* (1), 243-269.

[242] B. V. Derjaguin, *Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV*, Colloid Polym. Sci. **1934**, *69* (2), 155-164.

[243] Y. Sun, B. Akhremitchev, G. Walker, *Using the Adhesive Interaction between Atomic Force Microscopy Tips and Polymer Surfaces to Measure the Elastic Modulus of Compliant Samples*, Langmuir **2004**, *20* (14), 5837-5845.

[244] Y. Hua, *PeakForce QNM II: QNM Calibrations*, Advanced AFM Applications Training, Bruker Corporation, **2014**.

[245] B. Pittenger, D. Yablon, *Improving the Accuracy of Nanomechanical Measurements with Force-Curve-Based AFM Techniques*, Bruker Corporation, Santa Barbara, **2017**.

[246] P. Klapetek, D. Necas, C. Anderson, *Scan Line Artefacts*, 01.12.2019, URL: http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/scan-line-defects.html.

[247] *RTESPA-300-30*, Bruker AFM Probes, 2020, URL: https://www.brukerafmprobes.com/p-4033-rtespa-300-30.aspx.

[248] L. Morales-Rivas, A. González-Orive, C. Garcia-Mateo, A. Hernández-Creus, F. G. Caballero, L. Vázquez, *Nanomechanical characterization of nanostructured bainitic steel: Peak Force Microscopy and Nanoindentation with AFM*, Sci. Rep. **2015**, *5* (17164).

[249] Y. Hua, *PeakForce QNM I: Force Curve & PF-QNM*, Advanced AFM Applications Training, Bruker Corporation, **2014**.

[250] M. E. Dokukin, I. Sokolov, *Quantitative Mapping of the Elastic Modulus of Soft Materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM Modes*, Langmuir **2012**, *28*, 16060-16071.

[251] B. Fernandez-d'Arlas, A. Eceiza, *Structure–Property Relationship in High Urethane Density Polyurethanes*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **2015**, *54* (7), 739-746.

[252] H. Gojzewski, B. Imre, C. Check, R. Chartoff, J. Vancso, *Mechanical Mapping and Morphology Across the Length Scales Unveil Structure–Property Relationships in Polycaprolactone Based Polyurethanes*, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics **2016**, *54*, 2298-2310.

[253] B. Imre, D. Bedo, A. Domján, P. Schön, G. J. Vancso, B. Pukánszky, *Structure, properties and interfacial interactions in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing*, Eur. Polym. J. **2013**, *49* (10), 3104-3113.

[254] B. Imre, H. Gojzewski, C. Check, R. Chartoff, G. J. Vancso, *Properties and Phase Structure of Polycaprolactone-Based Segmented Polyurethanes with Varying Hard and Soft Segments: Effects of Processing Conditions*, Macromol. Chem. Phys. **2018**, *219* (1700214).

[255] D. S. Jacobs, S. Huang, Y. Cheng, S. A. Rabb, J. M. Gorham, P. J. Krommenhoek, L. L. Yu, T. Nguyen, L. Sung, *Surface degradation and nanoparticle release of a commercial nanosilica/ polyurethane coating under UV exposure*, *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13* (5), 735-751.

[256] Z. S. Petrovic, D. Hong, I. Javni, N. Erina, F. Zhang, J. Ilavský, *Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments*, *Polymer* **2013**, *54* (1), 372-380.

[257] P. Schön, K. Bagdi, K. Molnár, P. Markus, B. Pukánszky, G. J. Vancso, *Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM*, Eur. Polym. J. **2011**, *47*, 692-698.

[258] T. J. Young, M. A. Monclus, T. L. Burnett, W. R. Broughton, S. L. Ogin, P. A. Smith, *The use of the PeakForceTM quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers*, Meas. Sci. Technol. **2011**, *22* (12).

[259] S. Osechinskiy, D. Yablon, *Measuring Nanoscale Viscoelastic Properties with AFM-Based Nanoscale DMA*, Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbarba, CA, **2019**.

[260] A. McClung, P. T. Gyaneshwar, W. B. Jeffery, *Strain rate- and temperature-dependent tensile properties of an epoxy-based, thermosetting, shape memory polymer (Veriflex-E)*, Mech. Time-Depend. Mater. **2012**, *2012* (16), 205-221.

[261] S. Pandini, A. Pegoretti, *Time, Temperature, and Strain Effects on Viscoelastic Poisson's Ratio of Epoxy Resins*, Polym. Eng. Sci. **2008**, *48* (7), 1434-1441.

[262] R. Claudy, J. M. Létoffe, Y. Camberlain, J.-P. Pascault, *Glass Transition of Polystyrene Versus Molecular Weight*, Polym. Bull. **1983**, *9*, 208-215.

[263] J. Schawe, *Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades*, Thermochim. Acta **2015**, *603*, 128-134.

[264] N. N. Smirnova, E. V. Kolyakina, T. G. Kulagina, D. F. Grishin, *Influence of the molecular weight of polystyrene on its thermodynamic properties*, Russ. Chem. **2013**, *62* (10), 2251-2257.

[265] *Overview of materials for Polystyrene, Extrusion Grade*, MatWeb LCC, 2020, URL: http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1c41e50c2e324e00b0c4e41 9ca780304&ckck=1, aufgerufen am 17.09.2020.

[266] K. Miyake, N. Satomi, S. Sasaki, *Elastic modulus of polystyrene film from near surface to bulk measured by nanoindentation using atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **2006**, *89*, 031925-1 ff.

[267] L. Mullins, *Effect of Stretching on the Properties of Rubber*, Rubber Chem. Technol. **1948**, *21* (2), 281-300.

[268] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, *A review on the Mullins effect*, Eur. Polym. J. **2009**, *45* (3), 601-612.

[269] A. F. Blanchard, D. Parkinson, *Breakage of carbon-rubber networks by applied stress*, Ind. Eng. Chem. **1952**, *44* (4), 799-812.

[270] F. Bueche, *Molecular basis for the Mullins effect*, J. Appl. Polym. Sci. **1960**, *4* (10), 107-114.

[271] R. Nave, *Mie Scattering*, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, 2016, URL: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html#c3

[272] D. W. Hahn, *Light Scattering Theory*, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida, **2009**, URL: http://plaza.ufl.edu/dwhahn/Rayleigh%20and%20Mie%20Light%20Scattering.pdf.

[273] S. T. Surjikov, *Mie Scattering*, Thermopedia, 14.02.2011, URL: http://dx.doi.org/10.1615/AtoZ.m.mie_scattering.

[274] C. Wolff, *Rayleigh- versus Mie- Scattering*, 1998, URL: https://www.radartutorial.eu/01.basics/Rayleigh-%20versus%20Mie-Scattering.en.html.

[275] C. Santschi, M. J. Rossi, *Uptake of CO2, SO2, HNO3 and HCl on Calcite (CaCO3) at 300 K: Mechanism and the Role of Adsorbed Water*, J. Phys. Chem. A **2006**, *110* (21), 6789-6802.

[276] M. Falk, T. A. Ford, *Infrared Spectrum and Structure of Liquid Water*, Can. J. Chem. **1966**, *44*, 1699-1707.

[277] J.-J. Max, C. Chapados, *Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy*, J. Chem. Phys. **2002**, *116* (11), 4626-4642.

[278] V. L. Furer, *The IR spectra and hydrogen bonding of toluene-2,6-bis(methyl) and 4,4'-diphenylmethane-bis(methyl) carbamates*, J. Mol. Struct. **2000**, *520* (1-3), 117-123.

[279] W. A. P. Luck, *The importance of cooperativity for the properties of liquid water*, J. Mol. Struct. **1998**, *448* (2-3), 131-142.

[280] C. Toprak, J. Agar, M. Falk, *State of Water in Cellulose Acetate Membranes*, J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1 **1979**, *75*, 803-815.

[281] F. Schiffer, D. F. Hornig, *Vibrational Dynamics in Liquid Water: A New Interpretation of the Infrared Spectrum of the Liquid*, J. Chem. Phys. **1968**, *49* (9), 4150-4160.

[282] K. S. Seshadri, R. N. Jones, *The shapes and intensities of infrared absorption bands – a review*, Spectrochim. Acta **1962**, *19* (6), 1013-1085.

[283] H. Elgabarty, T. Kampfrath, D. J. Bonthuis, V. Balos, N. K. Kaliannan, P. Loche, R. R. Netz, M. Wolf, T. D. Kühne, M. Sajadi, *Energy transfer within the hydrogen bonding network of water following resonant terahertz excitation*, Sci. Adv. **2020**, *6* (18).

[284] T. Seki, K.-Y. Chiang, C.-C. Yu, X. Yu, M. Okuno, J. Hunger, Y. Nagata, M. Bonn, *The Bending Mode of Water: A Powerful Probe for Hydrogen Bond Structure of Aqueous Systems*, J. Phys. Chem. Lett. **2020**, *11* (19), 8459-8469.

[285] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. **2011**, *83* (8), 1619-1636.

[286] F. Yen, L. Lin, J. Hong, *Hydrogen-Bond Interactions between Urethane-Urethane and Urethane-Ester Linkages in a Liquid Crystalline Poly(ester-urethane)*, *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 3068-3079.

[287] P. J. Flory, J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*, J. Chem. Phys. **1943**, *11* (11), 521-526.

[288] W. Retting, *Bruchverhalten von Hochpolymeren,* Kolloid Z. **1966**, *210* (1), 54-63.

[289] A. Cristiano, *Fracture by cavitation of model polyurethane elastomers*, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2009**.

[290] *BAYCOLL AV 2113*, Sicherheitsdatenblatt, Covestro, **2020**.

[291] *BAYCOLL CD 2084*, Sicherheitsdatenblatt, Covestro, **2020**.

[292] *Eastman Tetrashield(TM) IC3020*, Sicherheitsdatenblatt, Eastman, **2020**.

[293] *Eastman Tetrashield(TM) PC4000*, Sicherheitsdatenblatt, Eastman, **2020**.

[294] J.-L. Gardette, *Oxydation photothermique d'élastomères de polyuréthannes thermoplastiques, 2*, Makromol. Chem. **1982**, *183* (10), 2415-2425.

[295] J. E. Pickett, *Reversible post-exposure yellowing of weathered polymers*, Polym. Degrad. Stab. **2004**, *85* (1), 681-687.

[296] D. Capitani, G. Mesitiere, F. Porro, N. Proietti, A. L. Segre, *NMR and calorimetric investigation of water in a superabsorbing crosslinked network based on cellulose derivatives*, Polymer **2003**, *44*, 6589-6598.

[297] W. Li, F. Xue, R. Cheng, *States of water in partially swollen poly(vinyl alcohol) hydrogels*, Polymer **2005**, *56* (25), 12026-12031.

[298] F. Quinn, E. Kampf, G. Smyth, V. McBrierty, *Water in Hydrogels. 1. A Study of Water in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) Copolymer*, Macromolecules **1988**, *21*, 3191-3198.

[299] G. Smyth, F. X. Quinn, V. McBrierty, *Water in Hydrogels. 2. A Study of Water in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) Copolymer*, Macromolecules **1988**, *21*, 3198-3204.

[300] Y. Mastai, J. Rudloff, H. Cölfen, M. Antonietti, *Control over the Structure of Ice and Water by Block Copolymer Additives*, ChemPhysChem **2002**, *3* (1), 119-123.

[301] *Calcium stearate*, Cameo, 29.04.2016, URL: http://cameo.mfa.org/wiki/Calcium_stearate, abgerufen am 19.05.2020.

[302] D. Michaud, *IR Infrared Absorption Bands of Carboxylate*, 911 Metallurgy Corp., Langley, BC, Canada, 20.07.2017, URL: https://www.911metallurgist.com/ir-infrared-absorption-bands-carboxylate/, abgerufen am 19.05.2020

[303] M. Nara, H. Norii, M. Tanokura, *Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy*, Biochim. Biophys. Acta, Biomembr. **2013**, *1828* (10), 2319-2327.

[304] *Calcium stearate(1592-23-0) IR1*, ChemicalBook Inc., 2017, URL: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_1592-23-0_IR1.htm, abgerufen am 19.05.2020.

[305] X. Shi, R. Rosa, A. Lazzeri, *On the Coating of Precipitated Calcium Carbonate with Stearic Acid in Aqueous Medium*, Langmuir **2010**, *26* (11), 8474-8482.

[306] *Calcium stearate*, Wikipedia, 08.12.2020, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_stearate, abgerufen am 08.04.2021.

[307] Calcium Stearate, Baerlocher GmbH, 2021, URL: https://www.baerlocher.com/products/metal-soaps/calcium-stearate/, abgerufen am 08.04.2021.

[308] S. Bhargava, M. Kubota, R. D. Lewis, S. G. Advani, A. K. Prasad, J. M. Deitzel, *Ultraviolet, water, and thermal aging studies of a waterborne polyurethane elastomer-based high reflectivity coating*, Prog. Org. Coat. **2015**, *79*, 75-82.

[309] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton, **1999**, ISBN 0-8493-2463-7.

[310] Köppel, H., Wetzig, H., *Ergänzungen zum Trendtest nach Wallis und Moore*, Technische Universität Braunschweig, 2019, URL: https://www.tu-braunschweig.de/pharmchem/forschung/waetzig/zusatzmaterial, abgerufen am 10.09.2019.

[311] H. Wilker, *Statistische Hypothesentests*, Statistische Hypothesentests in der Praxis (Band 1), 4, Books on Demand GmbH, 2018.

[312] Alhusseny, A., *Transient heat conduction*, Academia, 30.11.2005, URL: https://www.academia.edu/44469674/Chapter_Four_Transient_Heat_Conduction, abgerufen am 16.04.2018

[313] C. Lasance, *The thermal conductivity of rubbers/elastomers*, Electronics Cooling Magazine, ITEM Media, 01.11.2001, URL: https://www.electronics-cooling.com/2001/11/the-thermal-conductivity-of-rubbers-elastomers/, abgerufen am 16.06.2021.

[314] *Wärmeübergangskoeffizienten - Gase – Luft*, 16.09.2020, URL: https://www.schweizer-fn.de/stoff/wuebergang_gase/wuebergang_gase.php, abgerufen am 14.06.2021.

[315] P. Rauch, *Beschreibung und Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten bei Konvektion (innen)*, URL: https://www.ib-rauch.de/bauphysik/formel/warmkoef2.html, abgerufen am 14.06.2021.

[316] E. C. Robertson, *Thermal properties of rocks*, United States Department of the Interior Geological Survey, Reston, Virginia, **1988**.

[317] H. Ebadi-Dehaghani, M. Nazempour, *Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers*, Smart Nanoparticles Technology, A. Hashim (Hrsg.), Smart Nanoparticles Technology, 23, InTech, 2012, ISBN 978-953-51-0500-8.

[318] A. Wulf, O. Hesebeck, K. Koschek, M. Brede, B. Mayer, S. P. Josyula, S. Diebels, B. Zimmer, W. Possart, *Berechnung des instationären mechanischen Verhaltens von alternden Klebverbindungen unter Einfluss von Wasser auf den Klebstoff*, Schlussbericht AiF-Projekt DVS-Nr. 08.109, IGF-Nr. 19730 N, Bremen/Saarbrücken, **2021.**

13 Anhang

13.1 Berechnung der Einwaagen für PU9010

Die Einwaagenberechnung der einzelnen Eduktkomponenten (Triol *Baygal K55*, Diol *Desmophen 3600Z*, Isocyanatkomponente *Desmodur VPPU 1806*) ergibt sich aus der Forderung der Stöchiometrie, d. h. die Anzahl der OH-Gruppen aus Triol Diol, $n_{OH}(Triol)$ und $n_{OH}(Diol)$, muss zusammen gleich der Anzahl der NCO-Gruppen, n_{NCO}, sein:

$$n_{OH}(Diol) + n_{OH}(Triol) = n_{NCO} \tag{13.1}$$

$n_{OH}(Diol)$ (bzw. analog $n_{OH}(Triol)$) kann durch das Molzahlverhältnis der OH-Gruppen von Triol (Molenbruch x) zu Diol (Molenbruch y) beschrieben werden (hier 90:10, also x = 0,9 und y = 0,1):

$$\frac{n_{OH}(Triol)}{n_{OH}(Diol)} = \frac{x}{y} \Leftrightarrow n_{OH}(Diol) = \frac{y}{x} \cdot n_{OH}(Triol) \tag{13.2}$$

Die einzuwiegende Masse m der jeweiligen Eduktkomponente ($m(Triol)$, $m(Diol)$ bzw. m(Isocyanat), hängt mit der Anzahl n der enthaltenen funktionellen Gruppen ($n_{OH}(Triol)$, $n_{OH}(Diol)$ bzw. n_{NCO}) und der Äquivalentmasse $M_Ä$ ($M_Ä(Triol)$, $M_Ä(Diol)$ bzw. $M_Ä(Isocyanat)$ wie folgt zusammen:

$$n = \frac{m}{M_Ä} \Leftrightarrow m = n \cdot M_Ä \tag{13.3}$$

Die Äquivalentmasse gibt dabei die Masse der Komponente an, welche 1 mol der betreffenden funktionellen Gruppe (OH bzw. NCO) enthält. Mit (13.2) und (13.3) folgt somit aus (13.1):

$$\frac{y}{x} \cdot \frac{m(Triol)}{M_Ä(Triol)} + \frac{m(Triol)}{M_Ä(Triol)} = \frac{m(NCO)}{M_Ä(NCO)} \tag{13.4}$$

Die Einwaage der Isocyanatkomponente ergibt sich dabei als Differenz der Gesamtmasse des Ansatzes m_{ges} und der Summe der Einwaagen der Polyole:

$$m_{ges} = m(Triol) + m(Diol) + m(Isocyanat) \Leftrightarrow m(Isocyanat) = m_{ges} - m(Triol) - m(Diol) \tag{13.5}$$

Des Weiteren kann die Masse des Diols mit (13.2) und (13.3) berechnet werden zu

$$m(Diol) = \frac{y}{x} \cdot \frac{M_Ä(Diol)}{M_Ä(Triol)} \cdot m(Triol) \tag{13.6}$$

Einsetzen von (13.5) und (13.6) in (13.4) liefert die gesuchte Einwaage der Triolkomponente:

$$\frac{y}{x}\cdot\frac{m(Triol)}{M_{Ä}(Triol)}+\frac{m(Triol)}{M_{Ä}(Triol)}=\frac{m_{ges}-m(Triol)-\frac{y}{x}\cdot\frac{m(Diol)}{M_{Ä}(Diol)}\cdot m(Triol)}{M_{Ä}(Isocyanat)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m(Triol)}{M_{Ä}(Triol)}\cdot\left(\frac{y}{x}+1+\frac{M_{Ä}(Triol)}{M_{Ä}(Isocyanat)}+\frac{y}{x}\cdot\frac{M_{Ä}(Diol)}{M_{Ä}(Isocyanat)}\right)=\frac{m_{ges}}{M_{Ä}(Isocyanat)}$$

$$\Leftrightarrow m(Triol)=\frac{m_{ges}\cdot x\cdot M_{Ä}(Triol)}{(y+x)\cdot M_{Ä}(Isocyanat)+x\cdot M_{Ä}(Triol)+y\cdot M_{Ä}(Diol)}$$

$$\overset{\text{Molenbrüche } y+x=1}{\Leftrightarrow} \quad m(Triol)=\frac{m_{ges}\cdot x\cdot M_{Ä}(Triol)}{M_{Ä}(Isocyanat)+x\cdot M_{Ä}(Triol)+y\cdot M_{Ä}(Diol)} \tag{13.7}$$

Analog ergibt sich für die Einwaage des Diols:

$$m(Diol)=\frac{m_{ges}\cdot y\cdot M_{Ä}(Diol)}{M_{Ä}(Isocyanat)+x\cdot M_{Ä}(Triol)+y\cdot M_{Ä}(Diol)} \tag{13.8}$$

Die Äquivalentmassen der verwendeten Chargen können aus den Herstellerangaben (Covestro AG) [132] wie folgt berechnet werden:

- **Alkohole:** $OHZ=\frac{m(K(OH))}{m(Alkohol)}=\frac{n(OH)\cdot M(K(OH))}{m(Alkohol)}=\frac{M(K(OH))}{M_{Ä}(Alkohol)}$ (13.9)

  mit

OHZ	Hydroxylzahl [mg(KOH)/g(Alkohol)]
$m(K(OH))$	Masse von Kalilauge
$n(OH)$	Stoffmenge der Hydroxylgruppen im Alkohol

  Für die Diolkomponente folgt (OHZ = 55,70 mg(KOH)/g [132]):

$$M_{Ä}(Diol)=\frac{M(K(OH))}{OHZ(Diol)}=\frac{56{,}1\frac{g}{mol}}{0{,}0557\frac{g(KOH)}{g(Diol)}}\approx 1007{,}18\frac{g(Diol)}{mol(OH)}$$

Für die Triolkomponente folgt (OHZ = 374,00 mg(KOH)/g [132]):

$$M_{Ä}(Triol) = \frac{M(K(OH))}{OHZ(Triol)} = \frac{56{,}1\frac{g}{mol}}{0{,}374\frac{g(KOH)}{g(Diol)}} \approx 150{,}00\frac{g(Triol)}{mol(OH)}$$

- **Isocyanatkomponente:**

Der Masseanteil der Isocyanatgruppen beträgt 33,6 m% [132]. Dies entspricht gerade dem Wert für reines MDI (d. h. die Isocyanatkomponente hat keine nennenswerten Verunreinigungen):

$$\frac{M(NCO)}{M(MDI)} = \frac{2\cdot\left(M(N)+M(C)+M(O)\right)}{2\cdot M(N)+15\cdot M(C)+2\cdot M(O)+10\cdot M(H)}$$

$$= \frac{2\cdot\left(14+12+16\right)\frac{g}{mol}}{\left(2\cdot 14+15\cdot 12+2\cdot 16+10\cdot 1\right)\frac{g}{mol}} = \frac{84{,}03}{250{,}25}\cdot 100m\% \approx 33{,}6\ m\%$$

Pro MDI-Molekül liegen zwei Isocyanatgruppen vor, also

$$M_{Ä}(Isocyanat) = \frac{M(MDI)}{2} = \frac{250{,}25}{2}\frac{g}{mol} \approx 125{,}13\frac{g}{mol}$$

Somit können aus (13.7), (13.8) und (13.5) die benötigen Einwaagen ermittelt werden (mit m_{ges} = 150 g):

$$m(Diol) = \frac{150\ g\cdot 0{,}1\cdot 1007{,}18\ g/mol}{125{,}13\ g/mol+0{,}9\cdot 150{,}00\ g/mol+0{,}1\cdot 1007{,}18\ g/mol} \approx 41{,}87\ \text{g}$$

$$m(Triol) = \frac{150\ g\cdot 0{,}9\cdot 150{,}00\ g/mol}{125{,}13\ g/mol+0{,}9\cdot 150{,}00\ g/mol+0{,}1\cdot 1007{,}18\ g/mol} \approx 56{,}12\ \text{g}$$

$$m(Isocyanat) = 150\ g\ -56{,}12\ g\ -41{,}87\ g = 52{,}01\ g$$

13.2 IR-Spektroskopie: Bandenzuordnung und Integrationsgrenzen

13.2.1 Zuordnung wichtiger IR-Banden der untersuchten PU-Systeme

Folgende Tabelle fasst die wichtigsten Bandenzuordnungen (Nomenklatur s. Abkürzungsverzeichnis) für die IR-Spektren beider PUs zusammen. Wie in Abschnitt 5.4.4 erwähnt, ist die Zuordnung – wenn nicht anders kommentiert – aus [1] übernommen und wird durch weitere Quellen inkl. dem Bandenkatalog [136] gestützt bzw. ergänzt. Rot eingefärbte Bezeichnungen betreffen Banden, die nur in PU9010 vorhanden sind und blau eingefärbte solche, die nur bei Körapur zu sehen sind.

Bezeichnung	Wellenzahlbereich bzw. Position des Peakmaximums	Kommentar
Wasser ν-OH	3670 – 3230 cm^{-1}	- Bereich aus [136] für freie und H-geb. Zustände von kondensiertem H_2O
	3730– 2760 cm^{-1}	- für Bulk-H_2O bei Raumtemperatur [39]
Urethan ν-NH	3460 – 3210 cm^{-1} (PU9010) 3440 – 3200 cm^{-1} (Körapur)	- enthält H-gebundene Zustände - allg. Bereich in [136]: 3410 – 3250 cm^{-1}
ν-CH's aromatisch	3200 – ? cm^{-1}	- niederfrequente Grenze unklar auf grund Überlagerung mit Banden der aliphatischen CH-Streckschwingungen - mehrere Peaks, substituentenabhängig - allg. Bereich in [136]: 3105 – 3000 cm^{-1}
ν-CH's aliphatisch	3065 – 2720 cm^{-1} (PU9010) 3050 – 2770 cm^{-1} (Körapur)	Bereich für Alkoholkomponenten; in PU mit arom. ν-CHs überlagert
Methyl ν_a-CH_3	2970 cm^{-1}	
Methyl ν_s-CH_3	2885 – 2865 cm^{-1} [136]	genaue Position in PU9010 nicht ablesbar
Methylen ν_a-CH_2	2930 cm^{-1}	
Methylen ν_s-CH_2	2870 cm^{-1} (PU9010) 2855 cm^{-1} (Körapur)	
Isocyanat ν_a-N=C=O	2440 – 2110 cm^{-1} bzw. 2247 cm^{-1}	
Carbodiimid ν_a-N=C=N	2180 – 2090 cm^{-1}	Dublett
ν_s–CO_3^{2-} + δ_{oop}-CO_3^{2-}	1795 cm^{-1}	[137, 138]
Uretdion ν-C=O	1779 cm^{-1}	in [1] als ν_a-(C=O,C=O) bezeichnet, d. h. die zwei C=O's schwingen gegenphasig
Ester ν-C=O	1744 cm^{-1}	allg. Bereich aus [136]: 1750 – 1725 cm^{-1} (gesättigte aliphatische Ester)
Urethan ν-C=O	1765 – 1650 cm^{-1}, Peakmaximum bei - frei: 1740 – 1720 cm^{-1} [83, 87-89, 98-100]) - schwach H-geb.: 1720 – 1700 cm^{-1} [83, 87, 99, 100] - stark H-geb.: 1704 – 1684 cm^{-1} [83, 99, 100]	- enthält freie und H-geb. Zustände - in Körapur überlagert mit Ester ν-C=O - dominierender Schwingungsbeitrag der Amid I-Mode [136] - allg. Bereich in [136]: 1760 – 1690 cm^{-1}

Bezeichnung	Wellenzahlbereich bzw. Position des Peakmaximums	Kommentar
Urea ν-C=O	Peakmaximum bei - frei: 1715 – 1695 cm^{-1} [1, 85, 88] - 1-fach H-geb.: 1670 – 1658 cm^{-1} [1, 85, 88] - 2-fach H-geb.: 1645 – 1636 cm^{-1} [1, 84, 85, 88, 89]	- enthält freie und H-geb. Zustände - in PU9010 nicht explizit nachweisbar - bei Körapur nur in der Isocyanatkomponente explizit nachweisbar; in ausreagiertem Körapur als niederfrequente Schulter des Carbonylpeaks
Phenylen ν-Ring	allg. [136]: 1625 – 1430 cm^{-1}	mehrere Peaks, substituentenabhängig
	- 1614 cm^{-1} (in PU, [62]) - 1609 cm^{-1} (in MDI)	allg. Bereich aus [136]: 1625 – 1590 cm^{-1}
	- 1598 cm^{-1} (& Urethan, in PU) - 1577 cm^{-1} (in MDI)	- allg. Bereich aus [136]: 1590 – 1575 cm^{-1} - in PU: Beteiligung von Urethan wesentlich [1]
	- 1532 cm^{-1} (& Urethan, in PU9010) - 1525 cm^{-1} (& Urethan, in Körapur) - 1525 cm^{-1} (& Isocyanat)	- allg. Bereich in [136]: 1525 – 1470 cm^{-1} - in PU: Beteiligung von Urethan wesentlich [1] (Kopplung v. a. mit δ_{ip}-NH, Absorption allg. bei 1550 – 1500 cm^{-1} [136, 309])
	1414 cm^{-1} (& Urethan δ-NH)	- allg. Bereich in [136]: 1470 – 1430 cm^{-1} - in PU: Beteiligung von Urethan wesentlich [1] - in Körapur: verdeckt durch ν_a–CO_3
Methylen δ_{ip}-CH_2 scissoring	1478 cm^{-1} allg. Bereich aus [136]: 1480 – 1440 cm^{-1}	- nur als Schulter erkennbar aufgrund Überlagerung mit δ_a-CH_3 - in Körapur: verdeckt durch ν_a–CO_3
Methyl δ_a-CH_3	1454 cm^{-1}	allg. Bereich aus [136]: 1465 – 1440 cm^{-1}
ν_s-N=C=O	1415 cm^{-1}	- allg. Bereich [136]: 1460 – 1340 cm^{-1}, - nur in Isocyanatkomponenten
$CaCO_3$ ν_a-CO_3^{2-}	1412 cm^{-1}	[137, 138]
Methyl δ_s-CH_3 Umbrella	1374 cm^{-1}	allg. Bereich aus [136]: 1390 – 1370 cm^{-1}
Urethan ν-CN & ν-CO	1312 cm^{-1}	recht delokalisiert, enthält Schwingungsbeiträge von Methyl/Methylen/Phenylen
Urethan ν_a-COC (Alkoxygruppe)	1222 cm^{-1} (PU9010) 1220 cm^{-1} (Körapur)	- auch als ν-C-O bezeichnet [309] - wesentliche Beteiligung von ν-CN [1, 136] - allg. bei 1265 – 1200 cm^{-1} [136, 309]
Urethan ν_s-COC (Alkoxygruppe)	PU9010: 1069 cm^{-1} und 1041 cm^{-1} (gemäß Differenzspektren von vernetzendem PU9010 [62]) Körapur: ? und 1043 cm^{-1}	- allg. mind. 2 Peaks [91, 278] - in PU9010: = Schultern der Bande der Ethersegmente bei 1100 cm^{-1} (ν_a-COC) - in Körapur: Maximum des Hochfrequenzpeaks nicht klar erkennbar wegen Überlagerung mit anderen Banden, u. a. mit den Banden von Ester ν_a- & ν_s-COC
Ester ν_a- & ν_s-COC	1280 – 990 cm^{-1} (gemäß Alkoholkomponente von Körapur, allg. Lage der Peakmaxima gemäß [136]: 1275 – 1185 cm^{-1} für ν_a, 1160 – 1050 cm^{-1} für ν_s)	- mehrere überlappende Banden möglich [136], hier: undefiniertes Peakensemble mit nur einem deutl. Maximum bei 1164 cm^{-1} - in Körapur sehr schwach und größtenteils verdeckt durch COC-Streckschwingungsbanden von Urethan, lediglich Maximum bei 1064 cm^{-1} noch schwach angedeutet

Bezeichnung	Wellenzahlbereich bzw. Position des Peakmaximums	Kommentar
Ether ν_a-COC	1100 cm^{-1}	- allg. Bereich in [136]: 1150 – 1060 cm^{-1} - sehr intensiv
Phenylen δ_{ip}-CH	1018 cm^{-1}	allg. Bereich aus [136]: 1025 – 1005 cm^{-1}
$CaCO_3$ δ_{oop}-CO_3^{2-}	873 cm^{-1}	[137, 138]
Phenylen δ_{oop}-CH	818 cm^{-1}	allg. Bereich aus [136]: 860 – 780 cm^{-1}
Urethan δ_{oop}-N(C=O)O	768 cm^{-1}	
$CaCO_3$ δ_{ip}-CO_3^{2-}	712 cm^{-1}	[137, 138], charakteristisch für Calcit

13.2.2 Peakflächenbestimmung:
Integrationsgrenzen und verwendete Referenzbanden

Tab. 13.1: Integrationsgrenzen [cm^{-1}] von IR-Banden für verschiedene Probenzustände bzw. Messmodi (ATR, µ-ATR)

	PU9010			Körapur (nur µ-ATR)	
Bande	ATR: trocken ungealtert bzw. rückgetrocknet	ATR: gesättigt bei 60 °C, 100 % r. F.	µ-ATR: alle untersuchten Zustände	trocken ungealtert bzw. rückgetrocknet nach Alterung bei 60°C 29 % r. F.	trocken ungealtert bzw. rückgetrocknet nach Alterung bei 60°C 100 % r. F.
ν-NH überlagert mit ν-OH	/	3706 – 3092	/	/	/
ν-NH	3446 – 3211	/	/	3442 – 3212	3442 – 3212
ν-CH's (aliphat.)	3018 – 2692	3018 – 2693	/	3030 – 2690	3029 – 2691
ν-C=O	1771 – 1645	1772 – 1645	1772 – 1655	1772 – 1638	1774 – 1638
ν_a-CO_3^{2-}	/	/	/	1504 – 1331	1504 – 1332
δ_s-CH_3 Umbrella Mode	1398 – 1358	1398 – 1358	1398 – 1357	/	/
ν-COC	1189 – 1026	1189 – 1026	/	/	/

Tab. 13.2: Zuordnung der quantitativ ausgewerteten Peaks zu den jeweils verwendeten Referenzbanden

analysierte Bande	verwendete Referenzbande	
	PU9010	Körapur
ν-NH bzw. ν-NH überlagert mit ν-OH	ν-CH's (aliphatisch)	ν-CH's
ν-C=O	δ_s-CH_3 Umbrella Mode	ν-CH's
ν_a-CO_3^{2-}	/	ν-CH's
ν-COC	δ_s-CH_3 Umbrella Mode	/

13.3 Gravimetrie: Fitresiduen und Phasenhäufigkeitstest

Die Fits der gravimetrisch erfassten Wasserabsorptionskurven gemäß Fickscher Diffusion werden mithilfe des sog. Phasenhäufigkeitstests auf Übereinstimmung mit den Daten geprüft. Dies geschieht anhand der Betrachtung des Fitresiduums, welches bei Zutreffen der Fitgleichung statistisch verteilt sein muss. Abschnitt 13.3.1 erklärt die Theorie des Phasenhäufigkeitstests; die restlichen Abschnitte schildern die Anwendung des Tests auf die Fits für PU9010 bzw. Körapur.

13.3.1 Phasenhäufigkeitstest nach Wallis und Moore: Theorie

Der Phasenhäufigkeitstest nach Wallis und Moore ist ein statistischer Hypothesentest, mit dem die Verteilung einer zeitlich abhängigen Reihe von *n* Messwerten auf Zufälligkeit (statistische Streuung um den Mittelwert) überprüft werden kann [310, 311]. Die Idee des Phasenhäufigkeitstests ist, dass bei statistischer Schwankung der Einzelwerte um den Mittelwert auch die Abfolge der Differenzen-Vorzeichen (Vorzeichen der Differenz zwischen (i+1)-tem Wert und i-tem Wert) zufällig ist. Die zeitliche Aufeinanderfolge gleicher Vorzeichen wird ‚Phase' genannt. Die Anzahl der Phasen liegt bei statistischer, trendfreier Streuung der Einzelwerte in einem gewissen Erwartungsbereich. Zur Überprüfung der Hypothese ‚*Die Phasenanzahl liegt im Erwartungsbereich*' kann die Prüfgröße *z* betrachtet werden, welche für eine Werteanzahl *n* zwischen 10 und 30 wie folgt definiert ist [310]:

$$z = \frac{\left| h - \frac{2n-7}{3} \right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16n-29}{90}}} \tag{13.10}$$

h ist dabei die Anzahl der Phasen abzüglich der ersten und letzten Phase.

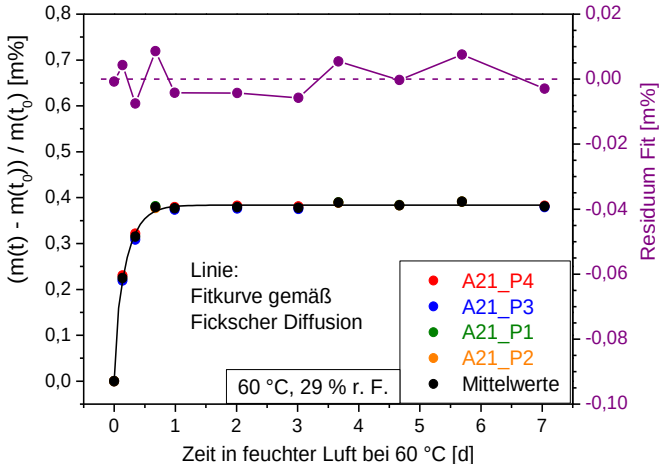
Für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0{,}05$ muss *z* bei Erfüllung der Hypothese z. B. kleiner als 1,960 sein (entsprechend dem 0,975-Quantil der Standardnormalverteilung).

Alternativ kann der Erwartungsbereich von *h* direkt durch Auflösen von Gl. 13.10 betrachtet werden. Für die Ober- bzw. Untergrenze h_{oben} bzw. h_{unten} gilt

$$h_{oben/unten} = \frac{2n-7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16n-29}{90}} \right) \tag{13.11}$$

wobei h_{oben} abgerundet und h_{unten} aufgerundet wird. Eine statistische Verteilung der Einzelwerte liegt dann vor, wenn $h_{unten} \leq h \leq h_{oben}$.

13.3.2 Phasenhäufigkeitstest für die Wasseraufnahme von PU9010



Phasen des Residuums:

+ - + - - - + - + -
1 2 3 4 5 6

$\Rightarrow n = 11, h = 6$

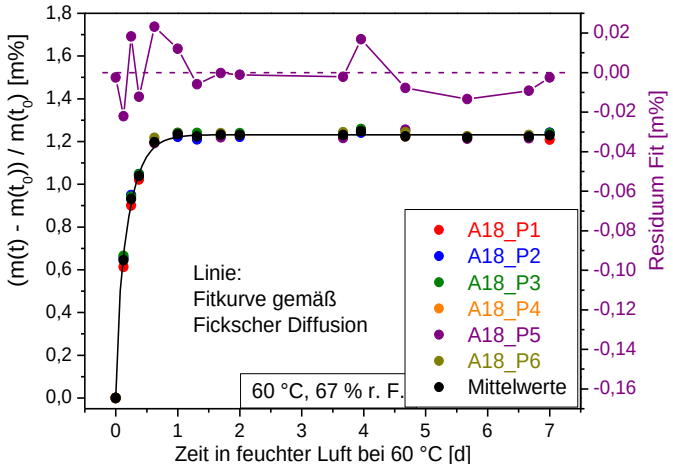
$$z = \frac{\left|6 - \frac{2 \cdot 11 - 7}{3}\right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16 \cdot 11 - 29}{90}}} \approx 0{,}39 < 1{,}96 \quad \Rightarrow \text{Test bestanden}$$

$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 11 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 11 - 29}{90}}\right) \approx 5{,}00 \pm 1{,}78$$

$\Rightarrow h_{unten} = 4 \leq 6 \leq 6 = h_{oben}$ $\Rightarrow$ Test bestanden

Mittelwert ± Standardabweichung: 0,0000 ± 0,0056

Abb. 13.1: Wasseraufnahme bei 60 °C, 29 % r. F. bis 7 d: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)



Phasen des Residuums:

- + - + - - + - - + - - + +
1 2 3 4 5 6 7 8

$\Rightarrow n = 12, h = 8$

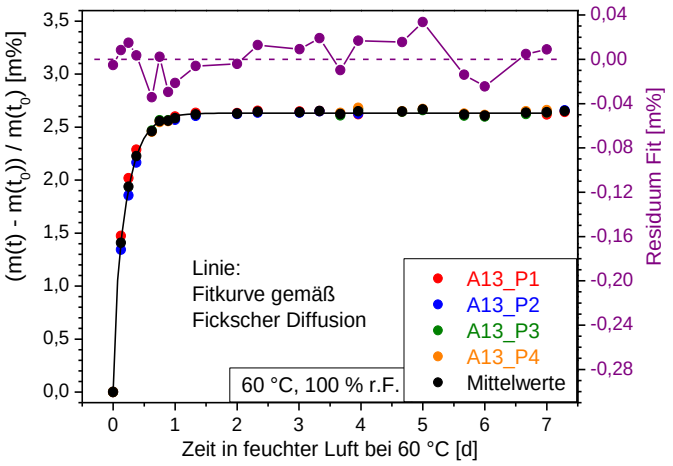
$$z = \frac{\left|8 - \frac{2 \cdot 15 - 7}{3}\right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16 \cdot 15 - 29}{90}}} \approx -0{,}11 < 1{,}96 \quad \Rightarrow \text{Test bestanden}$$

$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 15 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 15 - 29}{90}}\right) \approx 7{,}67 \pm 2{,}03$$

$\Rightarrow h_{unten} = 7 \leq 8 \leq 9 = h_{oben}$ $\Rightarrow$ Test bestanden

Mittelwert ± Standardabweichung: -0,0006 ± 0,0129

Abb. 13.2: Wasseraufnahme bei 60 °C, 67 % r. F. bis 7 d: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)



Phasen des Residuums:

+ + - - + - + + + + - + - + - + - - + +
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

$\Rightarrow n = 21, h = 11$

$$z = \frac{\left|11 - \frac{2 \cdot 21 - 7}{3}\right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16 \cdot 21 - 29}{90}}} \approx 0{,}09 < 1{,}96 \quad \Rightarrow \text{Test bestanden}$$

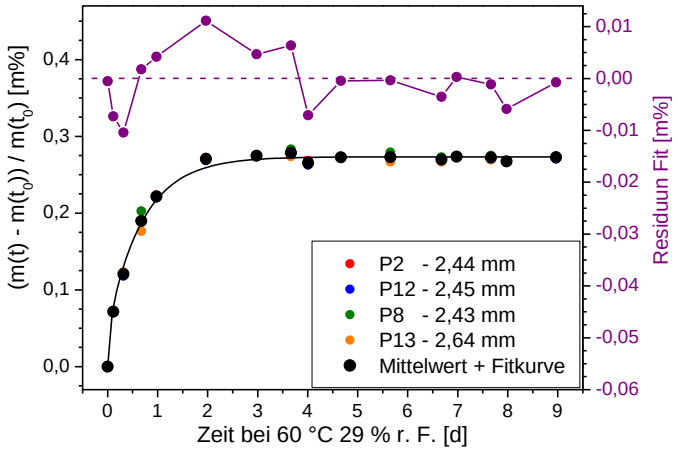
$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 21 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 21 - 29}{90}}\right) \approx 11{,}67 \pm 2{,}35$$

$\Rightarrow h_{unten} = 10 \leq 11 \leq 13 = h_{oben}$ $\Rightarrow$ Test bestanden

Mittelwert ± Standardabweichung: 0,0000 ± 0,0175

Abb. 13.3: Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. bis 7 d: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)

13.3.3 Phasenhäufigkeitstest für die Wasseraufnahme von Körapur



Phasen des Residuums:

- - + + + - + - + + + - + - - +
1 2 3 4 5 6 7 8

⇒ n = 16, h = 8

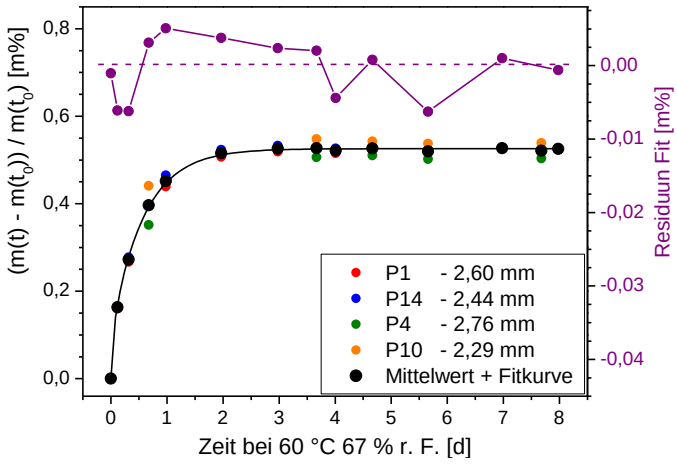
$$z = \frac{\left|8 - \frac{2 \cdot 16 - 7}{3}\right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16 \cdot 16 - 29}{90}}} \approx -0{,}51 < 1{,}96$$ ⇒ Test bestanden

$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 16 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 16 - 29}{90}}\right) \approx 8{,}33 \pm 2{,}09$$

⇒ $h_{unten} = 7 \leq 8 \leq 10 = h_{oben}$ ⇒ Test bestanden

Mittelwert ± Standardabweichung: -0,0006 ± 0,0056

Abb. 13.4: Wasseraufnahme bei 60 °C, 29 % r. F. bis 9 d: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)



Phasen des Residuums:

- - + + - - - - + - + -
1 2 3 4 5

⇒ n = 13, h = 5

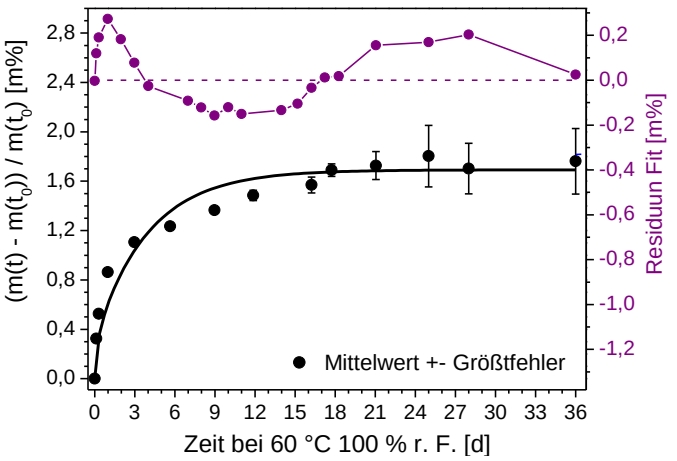
$$z = \frac{\left|5 - \frac{2 \cdot 13 - 7}{3}\right| - 0{,}5}{\sqrt{\frac{16 \cdot 13 - 29}{90}}} \approx 0{,}59 < 1{,}96$$ ⇒ Test bestanden

$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 13 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 13 - 29}{90}}\right) \approx 6{,}33 \pm 1{,}91$$

⇒ $h_{unten} = 5 \leq 5 \leq 8 = h_{oben}$ ⇒ Test bestanden

Mittelwert ± Standardabweichung: -0,0050 ± 0,0040

Abb. 13.5: Wasseraufnahme bei 60 °C, 67 % r. F. bis 8 d: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)



Phasen des Residuums:

+ + + + - - - - - - + - + - + - + + - - + + - + + + - +
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

⇒ n = 29, h = 13

$$h_{oben/unten} = \frac{2 \cdot 29 - 7}{3} \pm \left(0{,}5 + \sqrt{\frac{16 \cdot 29 - 29}{90}}\right) \approx 17{,}00 \pm 2{,}70$$

⇒ $h_{unten} = 15 > 13 = h$ ⇒ Test nicht bestanden

Mittelwert: 0,0164

Abb. 13.6: Wasseraufnahme bei 60 °C, 100 % r. F. bis 3 Wochen: Daten, Fitkurve gemäß Fickscher Diffusion und zugehöriges Residuum (links) und Ergebnis des Phasenhäufigkeitstests (rechts)

13.4 Zugversuch: Abschätzung der Temperatur im Probeninnern während der Temperierphase

Zur theoretischen Überprüfung der für die Zugversuche gewählte Temperierzeit dient eine Abschätzung der Temperatur in der Probenmitte gemäß eindimensionaler Wärmeleitung entlang der Proben*dicke* (d. h. Wärmetransport entlang der Breite vernachlässigt). Das zugehörige Wärmetransportproblem entspricht einer halbunendlichen Platte der Dicke 2*L*, welche zu Anfang die homogene Temperatur T_i besitzt und in ein Gas (hier: Luft) der konstanten Temperatur T_∞ (hier: Messtemperatur) gebracht wird. Neben der Wärmeleitung in der Platte findet auch Konvektion statt, also Wärmetransport an der Grenzfläche zwischen Gas und Platte. Die hierfür nun vorgestellten Gleichungen sind z. B. in [312] zu finden. Die Abschätzung ist, hinsichtlich der Vernachlässigung des Wärmetransports entlang der Proben*breite* und hinsichtlich der gewählten Kennwerte (s. u.) als konservativ anzusehen. Die einzige ‚Beschönigung' gegenüber der Realität liegt in der Annahme, dass die Luft stets die Solltemperatur von T_∞ besitzt, denn beim Probeneinbau (Öffnen der Messkammer) kühlt sie zunächst ab. Mit dem Schließen der Messkammer (≙ Start der Temperierphase) heizt sie allerdings schnell wieder auf und erreicht ihre Solltemperatur innerhalb kurzer Zeit (< 5 min) mit < 1 K Abweichung. Insofern ist die Näherung einer konstanten T_∞ vertretbar.

Zunächst werden folgende Größen definiert und für die konkrete Situation passende Kennwerte (Materialkennwerte für PU-Netzwerke, Konvektionskoeffizient für ventilierte Luft) angegeben:

$$\tau = \frac{k \cdot t}{\rho \cdot c_p \cdot L^2} \text{ (dimensionslose Zeit)}, \quad \theta = \frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} \text{ (dimensionslose Temperatur)}, \quad Bi = \frac{h \cdot L}{k} \text{ (Biot-Zahl)}$$

mit	k	Wärmeleitkoeffizient,	k_{PU} = 0,29 W/m/K (für 25 °C [313], Werte für höhere Temperaturen tendenziell größer)
	ρ	Dichte,	ρ_{PU} = 1350 kg/m^3 (obere Abschätzung anhand von Gravimetrieproben von PU9010)
	c_p	spezifische Wärmekapazität,	$c_{p,PU}$ = 1500 J/kg/K (obere Abschätzung anhand DSC-Daten von PU9010 & Körapur für Temperaturen > 25 °C (spez. Wärmestrom 0,25 W/g und Heizrate 10 K/min)
	h	Konvektionskoeffizient,	h_{Luft} = 10 W/m^2/K (Minimalwert für *erzwungene* Konvektion gemäß [314, 315] und darin zitierten Quellen; liegt in der Messkammer dank der Ventilatoren vor)

Die dimensionslose Temperatur in der Plattenmitte (bzw. im Innern der Zugprobe) lautet, für ausreichend große Zeiten (dimensionslose Zeit τ > 0,2):

$$\theta_{Plattenmitte}(\tau) = A_1 \exp\left(-\lambda_1^2 \cdot \tau\right)$$

Die Parameter A_1 und λ_1 sind Funktionen der Biot-Zahl und können u. a. in [312] für verschiedene Werte der Biot-Zahl abgelesen werden. Mit obigen Werten für das Wärmetransportproblem ‚PU in Luft' und mit einer Dicke der Zugproben von 2*L* = 2,2 mm (s. Kap. 5.6.4) folgt für die Biot-Zahl:

$$Bi = \frac{h \cdot L}{k} = \frac{10\ \mathrm{W/m^2/K} \cdot 0{,}0011\ \mathrm{m}}{0{,}29\ \mathrm{W/m/K}} \approx 0{,}034$$

Für diesen Wert ist $A_1 \approx 1{,}0058$ und $\lambda_1 \approx 0{,}18$ [312]. Der Wert der dimensionslosen Zeit wird nun für die Temperierzeit von 15 min sowie für noch kleinere Zeiten von 10 min und 13 min berechnet. Gemäß der resultierenden Werte wird die Bedingung $\tau > 0{,}2$ stets erfüllt:

$$\tau = \frac{k \cdot t}{\rho \cdot c_p \cdot L^2} = \frac{0{,}29\ \mathrm{W/m/K} \cdot t}{1350\ \mathrm{kg/m^3} \cdot 1500\ \mathrm{J/kg/K} \cdot (0{,}0011\ \mathrm{m})^2} \approx 0{,}12\ \mathrm{1/s} \cdot t$$

$$\tau\ (t = 10\ \mathrm{min}) \approx 72,\ \tau\ (t = 13\ \mathrm{min}) \approx 94,\ \tau\ (t = 15\ \mathrm{min}) \approx 108$$

Mit den für A_1, λ_1 und τ erhaltenen Werten folgt für die dimensionslose Temperatur in der Plattenmitte bzw. im Innern der Zugproben:

$$\theta_{Plattenmitte}(10\ \mathrm{min}) = 1{,}0058 \cdot \exp\left(-0{,}18^2 \cdot 72\right) \approx 0{,}098$$
$$\theta_{Plattenmitte}(13\ \mathrm{min}) = 1{,}0058 \cdot \exp\left(-0{,}18^2 \cdot 94\right) \approx 0{,}048$$
$$\theta_{Plattenmitte}(15\ \mathrm{min}) = 1{,}0058 \cdot \exp\left(-0{,}18^2 \cdot 108\right) \approx 0{,}030$$

Zur Berechnung der Temperatur im Innern der Zugproben wird nun der bei den Alterunguntersuchungen auftretende Extremfall betrachtet, d. h. das Aufheizen von Raumtemperatur (T_i = 25 °C) auf die höchste Messtemperatur von 60 °C (= T_∞). Es ergeben sich somit folgende Werte:

$$T(10\ \mathrm{min}) = 0{,}098 \cdot (25\ °\mathrm{C} - 60\ °\mathrm{C}) + 60\ °\mathrm{C} \approx 57\ °\mathrm{C}$$
$$T(13\ \mathrm{min}) = 0{,}048 \cdot (25\ °\mathrm{C} - 60\ °\mathrm{C}) + 60\ °\mathrm{C} \approx 58\ °\mathrm{C}$$
$$T(15\ \mathrm{min}) = 0{,}030 \cdot (25\ °\mathrm{C} - 60\ °\mathrm{C}) + 60\ °\mathrm{C} \approx 59\ °\mathrm{C}$$

Mit dieser Abschätzung wird im Probeninnern die Solltemperatur von 60 °C also mit einer Toleranz von 1 K erreicht; für die kleineren Messtemperaturen (26/40 °C) ist die Abweichung noch kleiner. Die Temperierzeit von 15 min für Zugversuche bei 26/40/60 °C ist also ausreichend.

Zuletzt soll noch die nur für Körapur verwendete Messtemperatur von 75 °C betrachtet werden, für welche die Temperierzeit 20 min beträgt. Für 20 min und T_∞ = 75 °C ergeben sich folgende Zahlen:

$$\tau \approx 0{,}12\ \mathrm{1/s} \cdot 20\ \mathrm{min} \approx 144,\ \theta_{Plattenmitte}(20\ \mathrm{min}) = 1{,}0058 \cdot \exp\left(-0{,}18^2 \cdot 144\right) \approx 0{,}0095$$
$$\Rightarrow\ T(20\ \mathrm{min}) = 0{,}0095 \cdot (25\ °\mathrm{C} - 75\ °\mathrm{C}) + 75\ °\mathrm{C} \approx 75\ °\mathrm{C}$$

Demnach ist die Solltemperatur im Probeninnern nach 20 min (bis auf 1 K genau) erreicht[413].

[413] Die Dichte von Körapur ist mit 1630 kg/m^3 [140] um ~20 % größer als oben angenommen (1350 kg/m^3), was tendenziell größere Mindesttemperierzeiten ergibt. Gleichzeitig hat Körapur aber, wegen der Calcitpartikel (k_{Calcit} = 3 – 4 W/m/K [316]), eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als hier für ungefülltes PU angenommen (0,29 W/m/K). Mit einem um 20 % größeren Wert für die Wärmeleitfähigkeit (realistische Abschätzung für Calcit als Füllstoff, s. [317]) und der besagten Dichte von Körapur ergeben sich fast die gleichen Temperaturwerte (max. um 0,5 K), weswegen oben keine separate Rechnung für Körapur angegeben ist.

13.5 Zugversuch: Neo-Hookescher Schermodul ohne vs. mit Berücksichtigung von Kompressibilität

In diesem Abschnitt wird gezeigt, welche Auswirkung die Vernachlässigung von Kompressibilität auf den gemäß dem Neo-Hookeschen Gesetz ermittelten Schermodul hat. Konkret vergleicht man die jeweiligen Ausdrücke des Schermoduls gemäß dem kompressiblen (Gl. 5.55) bzw. inkompressiblen (Gl. 5.56) Neo-Hookeschen Gesetz unter Verwendung der Inkompressibilitätsbedingung ($J = \lambda_1 \cdot \lambda_2^2 = 1$):

$$\mu_{kompr.} = \frac{T_{11}\left(\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2}\right)}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}} \overset{<}{\underset{>}{?}} \frac{T_{11}}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}} = \mu_{inkompr.}$$

Gleichung 5.59 für T_{11} einsetzen: $$\mu_{kompr.} = \frac{F\left(\lambda_1 \cdot \lambda_2^{\,2}\right)}{b_0 d_0 \lambda_2^{\,2}\left(\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}\right)} \overset{<}{\underset{>}{?}} \frac{F}{b_0 d_0 \lambda_1^{-1}\left(\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}\right)} = \mu_{inkompr.}$$

kürzen: $$\frac{\lambda_1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}} \overset{<}{\underset{>}{?}} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}} \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}} \overset{<}{\underset{>}{?}} \frac{1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}}$$

Bestimmung des Ungleichheitszeichens mithilfe der Bedingung, dass das Volumen bei uniaxialem Zug im kompressiblen Fall zunimmt ($J = \lambda_1 \lambda_2^{\,2} > 1 \Leftrightarrow \lambda_1^{-1} < \lambda_2^{\,2}$):

$$\overset{\lambda_1^{-1} < \lambda_2^{\,2}}{\Rightarrow} \frac{1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_2^{\,2}} > \frac{1}{\lambda_1^{\,2} - \lambda_1^{-1}}$$

Der wahre Schermodul (gemäß kompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz) ist dann also stets größer als der Schermodul, der bei Vernachlässigung der Kompressibilität ermittelt wird.

Der Fehler infolge der Vernachlässigung der Kompressibilität kann für *ungealtertes PU9010* anhand Abb. 13.7 abgeschätzt werden. Die dort gezeigten, aus uniaxialen Zugversuchen gewonnenen Spannungsverläufe gemäß kompressiblem bzw. inkompressiblem Neo-Hooke weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Gleiches gilt für die daraus ermittelten Schermoduli (Fitbereiche s. Anhang, Kap. 13.8.1) für Zug bei 26 °C mit der kleineren Dehnrate und den Zug bei 40/60 °C sowie den Gleichgewichtswert für 26 °C. Für den Zug bei 60 °C und das Gleichgewicht bei 26 °C war dies zu erwarten, da ungealtertes PU9010 gemäß seiner Poisson-Zahl in diesen Fällen inkompressibel ist (Werte der Poisson-Zahl um 0,5, s. Kap. 6.1.3.4). Für den Zug bei 26 °C mit der kleineren Dehnrate und den Zug bei 40 °C deuten die Werte der Poisson-Zahl (im Mittel 0,47 bzw. 0,48) auf leicht kompressibles Verhalten hin, aber offenbar hat dies noch keine Auswirkungen auf die ermittelten Modulwerte. Der effektive Schermodul bei 26 °C für die höhere Dehnrate ergibt hingegen die oben abgeleitete Tendenz für die Vernachlässigung der Kompressibilität (Unterschätzung des Schermoduls). Dies ist im Einklang mit den in Kap. 6.1.3.4 ermittelten Poisson-Zahl (um 0,45), gemäß der ungealtertes PU9010 für Zug bei 26 °C mit der höheren Dehnrate unter allen Temperatur-Raten-Kombinationen die höchste Kompressibilität aufweist.

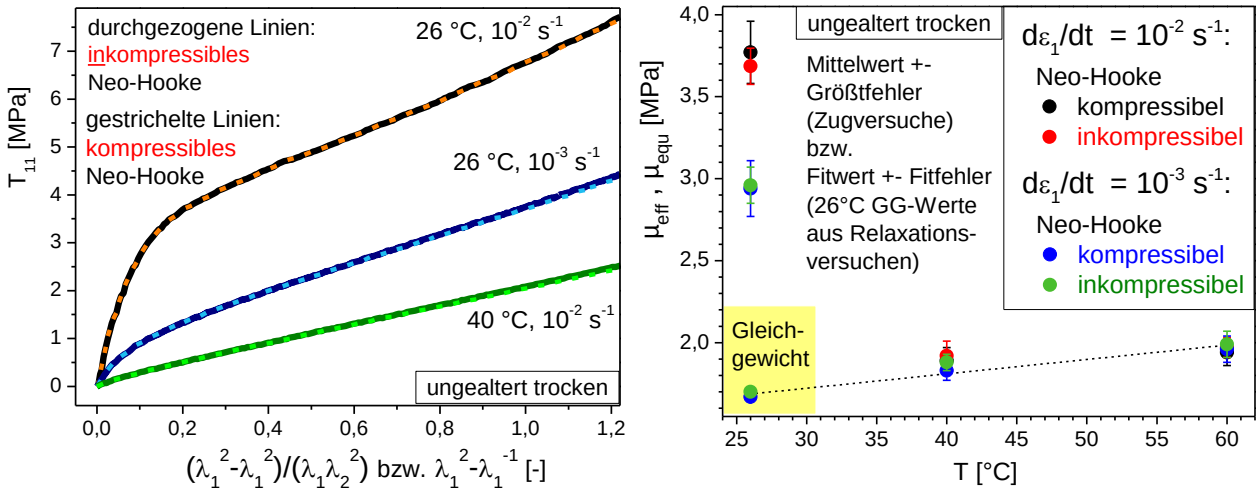


Abb. 13.7: Zugversuche an ungealtertem PU9010: Auftragung der wahren Spannung gemäß kompressiblem bzw. inkompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (links) und daraus ermittelte Werte des effektiven Schermoduls bzw. des Gleichgewichtsschermoduls als Funktion der Temperatur (rechts)

Analoge Betrachtungen können für *Körapur im trockenen Referenzzustand* anhand Abb. 13.8 angestellt werden. Bei den dort gezeigten Spannungs-Dehnungs-Kurven (Messung bei 60 °C) ist im Fall der höchsten Dehnrate der Effekt durch die Vernachlässigung der Kompressibilität (Mittelwerte der effektiven Poisson-Zahl zwischen 0,46 und 0,49, s. Kap. 6.2.3.4) sichtbar, nämlich die Unterschätzung der Spannung bzw. der Steifigkeit[414]. Analog dazu ist der effektive Schermodul (Abb. 13.8 rechts, Fitgrenzen s. Anhang, Kap. 13.8.1) bei Vernachlässigung der Kompressibilität tendenziell zu klein; für Messungen bei 60 °C mit der größten Dehnrate ist der so verursachte Fehler besonders deutlich (Unterschätzung des Moduls im Mittel um ca. 2,5 MPa, d. h. um ca. 6 %).

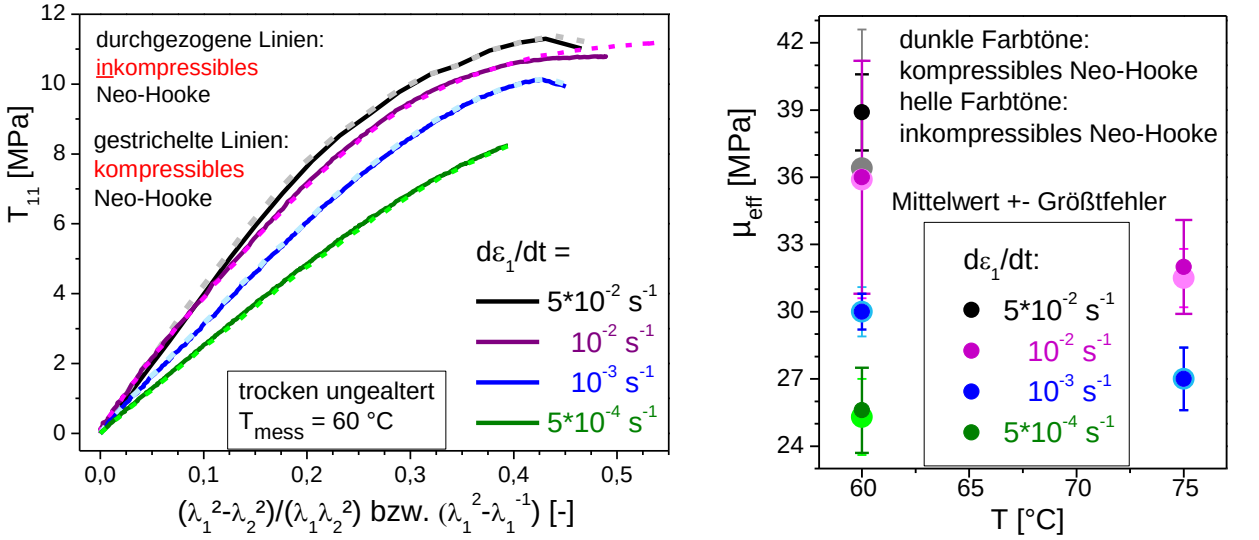


Abb. 13.8: Zugversuche an ungealtertem Körapur: Auftragung der wahren Spannung gemäß kompressiblem bzw. inkompressiblem Neo-Hookeschem Gesetz (links) und Werte des effektiven Schermoduls als Funktion der Temperatur (rechts)

[414] Die Abweichungen bei Deformationen kurz vor Bruch sind nicht interpretierbar, da das Neo-Hookesche Gesetz dann – allein schon wegen der dann virulenten Materialschädigung, s. Kap. 6.2.3.3 – nicht gültig ist.

13.6 Spannungsrelaxationsversuch: Herleitung der Lösung des Wiechert-Modells

Die Spannungsantwort des Wiechert-Körpers setzt sich stets additiv aus der Gleichgewichtsspannung (Beitrag der Gleichgewichtsfeder) und den Nichtgleichgewichtsspannungen der einzelnen Maxwell-Elemente zusammen. Deswegen wird zunächst die Lösung eines einzigen Maxwell-Elements *i* betrachtet. Die Gesamtdehnung ist die Summe aus Feder- und Dämpferdehnung, und die Gesamtspannung ist gleich der Feder- bzw. der Dämpferspannung (vgl. Gl. 5.34):

$$\sigma_i(t) = \sigma_{i,Feder}(t) = \sigma_{i,Dämpfer}(t)\,,\ \varepsilon_i(t) = \varepsilon_{i,Feder}(t) + \varepsilon_{i,Dämpfer}(t) \ \Rightarrow\ \dot{\varepsilon}_i(t) = \dot{\varepsilon}_{i,Feder}(t) + \dot{\varepsilon}_{i,Dämpfer}(t)$$

Hieraus folgt, mit den Grundgleichungen für Feder und Dämpfer (Gl. 5.48), die Bewegungsgleichung des Maxwell-Elements:

$$\dot{\varepsilon}_i(t) = \dot{\varepsilon}_{i,Feder}(t) + \dot{\varepsilon}_{i,Dämpfer}(t) = \frac{\sigma_i(t)}{\eta_i} + \frac{\dot{\sigma}_i(t)}{M_i} \ \Leftrightarrow\ \dot{\sigma}_i(t) + \frac{1}{\tau_i}\sigma_i(t) = M_i \cdot \dot{\varepsilon}_i(t) \qquad \text{mit} \quad \tau_i = \frac{\eta_i}{M_i}$$

Die homogene Lösung dieser DGL hat die Form

$$\sigma_{i,h}(t) = A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Für einen Zugversuch mit konstanter Dehnrate *r* (Druckscherversuch mit konstanter Scherrate analog) ist die rechte Seite der Bewegungsgleichung des Maxwell-Elements konstant, weswegen für die partikuläre Lösung $\sigma_{i,inh,Zug}(t) = C_{i,Zug} = konst.$ angesetzt, und die Bewegungsgleichung ergibt:

$$\frac{C_{i,Zug}}{\tau_i} = M_i \cdot r \ \Leftrightarrow\ C_{i,Zug} = M_i \cdot r \cdot \tau_i = \sigma_{i,inh,Zug}(t) = konst.$$

Die noch nicht bestimmte Konstante A_i der homogenen Lösung wird mithilfe der Anfangsbedingung ermittelt, dass zu Beginn des Zugversuchs die Probe spannungsfrei ist[415]:

$$\sigma_{i,Zug}(t=0) = \sigma_{i,h,Zug}(t=0) + \sigma_{i,inh,Zug}(t=0) = A_{i,Zug} \exp\left(-\frac{0}{\tau_i}\right) + M_i \cdot r \cdot \tau_i = 0 \ \Rightarrow\ A_{i,Zug} = -r \cdot \tau_i$$

Die Lösung des Maxwell-Modells für den Zugversuch mit konstanter Dehnrate lautet somit:

$$\sigma_{i,Zug}(t) = \sigma_{i,h,Zug}(t) + \sigma_{i,inh,Zug}(t) = -M_i \cdot r \cdot \tau_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + M_i \cdot r \cdot \tau_i = M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right)$$

[415] Real liegt, genau genommen, keine Spannungsfreiheit bei Versuchsstart vor, da bei den Zug- und Druckscherversuchen die Proben mit einer kleinen Vorkraft eingebaut wurden. Die beim Versuchsstart somit vorliegende Spannung (und zugehörige Dehnung bzw. Scherung) wird genullt, d. h. die ermittelten Spannungsdaten (und zugehörige Dehnungs- und Scherungsdaten) besitzen, analog zu den hier hergeleiteten Gleichungen, zu Versuchsstart den Wert 0.

Daraus folgt als Lösung des Wiechert-Modells für den Zugversuch mit konstanter Dehnrate (Summe aus Gleichgewichtsbeitrag $\sigma_{equ,Zug}(t) = M_o \cdot r \cdot t$ und den Beiträgen aller Maxwell-Elemente *i*):

$$\sigma_{Wiechert,Zug}(t) = \sigma_{equ,Zug}(t) + \sum_{i=1}^{n} \sigma_{i,Zug}(t) = M_o \cdot r \cdot t + \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right)$$

Für eine Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung ist die rechte Seite der Bewegungsgleichung des Maxwells-Elements gleich null, d. h. die Bewegungsgleichung hat nur eine homogene Lösung. Die Anfangsbedingung im Fall eines zeitlich linearen Anfahrvorgangs ist die Spannungsgleichheit zum Zeitpunkt t_1, zu dem der Anfahrvorgang zu Ende ist und die Spannungsrelaxationsphase beginnt. Hieraus kann die Konstante A_i der homogenen Lösung ermittelt werden:

$$\sigma_{i,\mathrm{Relax}}(t_1) = \sigma_{i,Zug}(t_1) \;\Leftrightarrow\; A_{i,\mathrm{Relax}} \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) = M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow\; A_{i,\mathrm{Relax}} = M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(\exp\left(\frac{t_1}{\tau_i}\right) - 1\right)$$

Insgesamt ergibt sich folglich für die Spannungsrelaxationsphase eines einzelnen Maxwell-Elements nach vorangegangenem Zug mit konstanter Dehnrate:

$$\sigma_{i,\mathrm{Relax}}(t) = A_{i,\mathrm{Relax}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) = M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(\exp\left(\frac{t_1}{\tau_i}\right) - 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) = M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(\exp\left(\frac{t_1 - t}{\tau_i}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right)$$

Die Lösung des Wiechert-Modells für den analogen Belastungsfall ergibt sich, wie oben erwähnt, als Summe des Gleichgewichtsbeitrags und den Beiträgen aller Maxwell-Elemente. Mit der ab t_1 konstanten Gleichgewichtsspannung $\sigma_{equ,\mathrm{Relax}}(t) = M_o \cdot r \cdot t_1$ lautet die Lösung also:

$$\sigma_{Wiechert,\mathrm{Relax}}(t) = \sigma_{equ,\mathrm{Relax}}(t) + \sum_{i=1}^{n} \sigma_i(t) = M_o \cdot r \cdot t_1 + \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot r \cdot \tau_i \left(\exp\left(\frac{t_1 - t}{\tau_i}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right)$$

13.7 Druckscherversuch: Oberflächenbehandlung der Aluminiumsubstrate

Das Vorgehen bei der Oberflächenbehandlung der Aluminiumsubstrate ist aus [206] übernommen. Die einzelnen Schritte finden bei Raumtemperatur statt und sind wie folgt:

1. Abwischen mit fusselfreiem, mit Aceton (97 % pract.) getränktem Tuch
2. 15 min Ultraschallbad in Aceton (97 % pract.)
3. 15 min in 1-molare Natronlauge
   (hier: *Natronlauge 1 mol/L*, Grüssing GmbH, Art.-Nr. 22195)
4. 15 min Spülen unter fließendem Leitungswasser
5. Abspritzen mit destilliertem Wasser
6. 2 – 3 min in 20%iger Salpetersäure
   (hier: *Salpetersäure 20 %, rein*, Carl Roth GmbH, Art.-Nr. 4337.5)
7. Eintauchen in destilliertes Wasser & erneutes Herausziehen:
   insg. 5 mal mit je frischem destilliertem Wasser
8. Abspritzen mit destilliertem Wasser
9. Abspritzen mit hochreinem Aceton (99 %)

13.8 Zug- und Druckscherversuch: Fitbereiche zur Ermittlung des Schermoduls

Nachfolgend zusammengetragene Fitbereiche entsprechen dem maximalen Werteintervall, in welchem der Fit für den Schermodul gültig ist, d. h. in welchem das Fitresiduum keinen Trend aufweist. Der für einen gegebenen Probenzustand angegebene Fitbereich ist ein Mittel für die zugehörigen Proben; der genaue Bereich wird für jede Probe einzeln anhand des Fitresiduums optimiert.

13.8.1 Uniaxialer Zugversuch

Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich die Fitbereiche zur Ermittlung des Schermoduls auf die kompressible Version des Neo-Hookeschen Gesetzes.

PU9010 – trocken (ungealtert oder rückgetrocknet):

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]	Neo-Hooke inkompressibel: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_1)^{-1})$ [-]	Neo-Hooke inkompressibel: ε_1 [-]
26	10^{-3}	0,40 – 1,20	0,14 – 0,40	0,40 – 1,20	0,14 – 0,40
	10^{-2}	0,40 – 1,20	0,14 – 0,40		
40	10^{-3}	0,27 – 1,20	0,09 – 0,38	0,40 – 1,20	0,14 – 0,40
	10^{-2}	0,40 – 1,20	0,14 – 0,38		
60	10^{-3}	0,06 – Bruch	0,02 – Bruch	0,07 – 1,20 bzw. Bruch	0,02 – Bruch
	10^{-2}	0,06 – 1,40 bzw. Bruch	0,02 – 0,42		

PU9010 – 1 Woche bei 60 °C 29 % r. F. bzw. 67 % r. F., beide Dehnraten:

T [°C]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
26	0,40 – 1,20	0,14 – 0,40

PU9010 - ≥ 7 d 60 °C 100 % r. F., beide Dehnraten:

T [°C]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]	Neo-Hooke inkompressibel: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_1)^{-1})$ [-]	Neo-Hooke inkompressibel: ε_1 [-]
26	0,20 – 1,20	0,07 – 0,40	0,14 – 1,20	0,05 – 0,38
40	0,16 – 1,20 bzw. Bruch	0,05 – 0,38 bzw. Bruch	0,16 – 1,20 bzw. Bruch	0,05 – 0,38 bzw. Bruch
60	0,06 – Bruch	0,02 – Bruch	0,07 – Bruch	0,02 – Bruch

Körapur – trocken (ungealtert oder rückgetrocknet):

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
60	10^{-3}	0,006 – 0,14	0,002 – 0,05
	10^{-2}	0,05 – 0,15	0,018 – 0,05
	$5 \cdot 10^{-4}$	0,02 – 0,16	0,006 – 0,05
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,05 – 0,20	0,01 – 0,07
75	10^{-3}	0,02 – 0,15	0,007 - 0,05
	10^{-2}	0,02 – 0,15	0,007 - 0,05

Körapur – 1 Woche bei 60 °C 29 % r. F.:

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
60	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04 – 0,15	0,01 – 0,05
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,07 – 0,19	0,02 – 0,07

Körapur – 1 Woche bei 60 °C 67 % r. F.:

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
60	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04 – 0,13	0,01 – 0,04
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,05 – 0,18	0,02 – 0,06

Körapur – 7 d und 1 Monat 60 °C 100 % r. F.:

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
60	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04 – 0,20	0,01 – 0,07
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,04 – 0,20	0,01 – 0,07

Körapur – ≥ 2 Monate 60 °C 100 % r. F.:

T [°C]	Dehnrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: $((\lambda_1)^2 - (\lambda_2)^2)/(\lambda_1 \cdot \lambda_2^2)$ [-]	Fitbereich Schermodul: ε_1 [-]
60	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04 – 0,30	0,01 – 0,10
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,04 – 0,40	0,01 – 0,13

13.8.2 Druckscherversuch

PU9010 – ungealtert trocken:

Scherrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: γ [-]		
	26 °C	40 °C	60 °C
10^{-4}	0,08 – 0,15	0,02 – 0,15	0,03 – 0,15
10^{-3}	/	0,05 – 0,15	0,03 – 0,15

PU9010 – gelagert bei 60 °C und 29 % r. F. oder 67% r. F. – Messung nur bei 26 °C:

Scherrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: γ [-]	
	29 % r. F.	67 % r. F.
10^{-4}	0,04 – 0,15	0,04 – 0,15
10^{-3}	0,08 – 0,15	0,06 – 0,15

PU9010 – gelagert bei 60 °C und 100 % r. F., Messung bei 40 °C und 60 °C:

Scherrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: γ [-]	
	40 °C	60 °C
10^{-4}	0,02 – 0,15	0,01 – 0,15
10^{-3}		

PU9010 – gelagert bei 60 °C und 100 % r. F., Messung bei 26 °C:

Scherrate [s^{-1}]	Fitbereich Schermodul: γ [-]	
	5 Tage Lagerung	≥ 3 Wochen Lagerung
10^{-4}	0,04 – 0,15	0,04 – 0,15
10^{-3}	0,07 – 0,15	

Körapur – ungealtert nach NVtL, Messung bei 60 °C, beide Scherraten:

Fitbereich Schermodul: γ [-]	0,016 – 0,045

Körapur – gelagert bei 60 °C und 29/67/100 % r. F., Messung bei 60 °C, beide Scherraten:

Alterungsdauer [Monat]	Fitbereich Schermodul: γ [-]
< 7 Monate	0,019 – 0,048
≥ 7 Monate	0,016 – 0,048

13.9 Druckscherversuch: Darstellung der einzelnen Spannungs-Scherungs-Kurven von Körapur während der Alterung bei 60 °C, 29/67/100 % r. F. (Kap. 10.2.2)

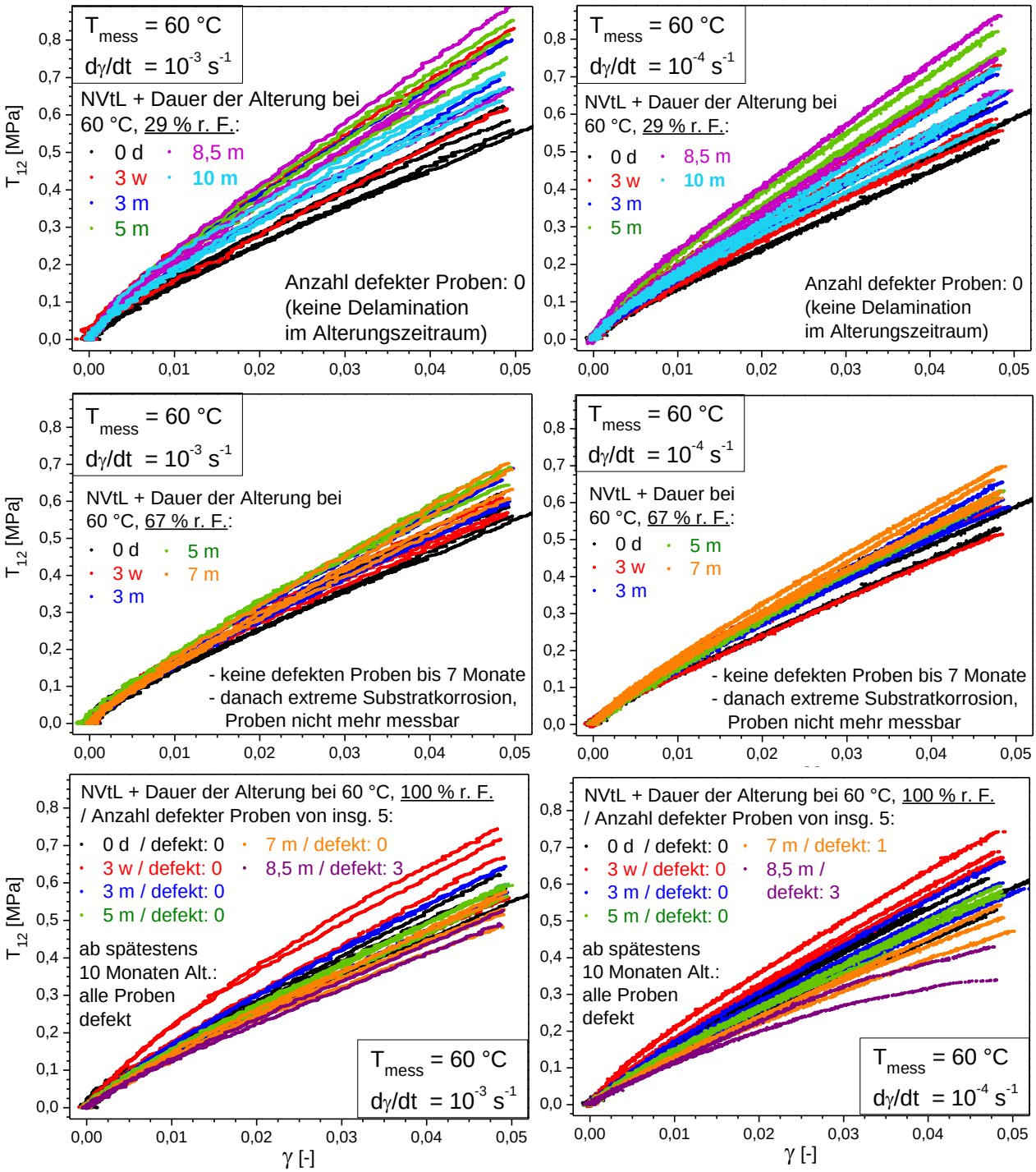


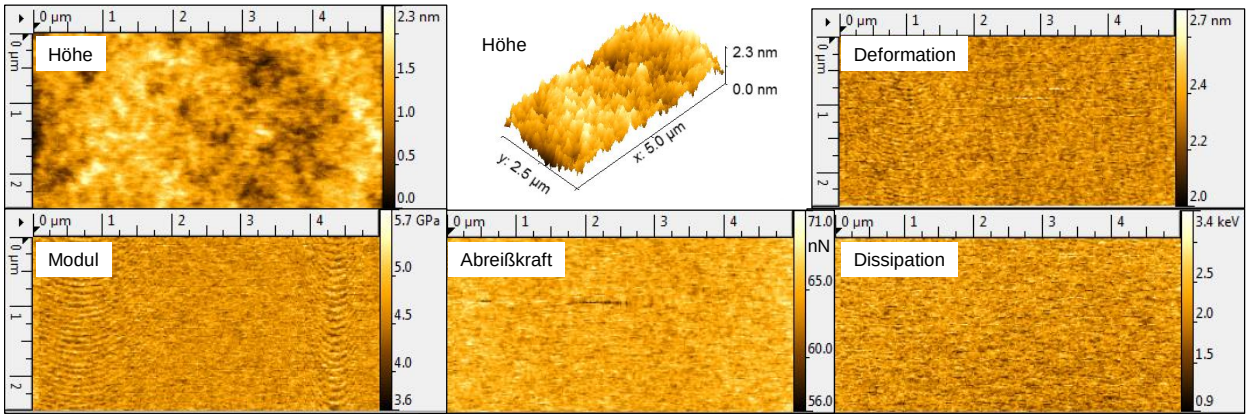
Abb. 13.9: Spannungs-Scherungs-Kurven von Körapur-AlMg3-Klebungen während der Langzeitalterung bei 60 °C, 29 % r. F. (oben), 67 % r. F. (Mitte) und 100 % r. F. (unten) ausgehend vom trocken nachvernetzten Zustand für einfache Scherung bei 60 °C mit einer Scherrate von 10^{-3} s^{-1} (links) bzw. 10^{-4} s^{-1} (rechts). Zur optimalen Vergleichbarkeit der Kurven sind alle Graphen gleich skaliert.

13.10 PeakForce QNM: Signalkarten und Häufigkeitsdichten

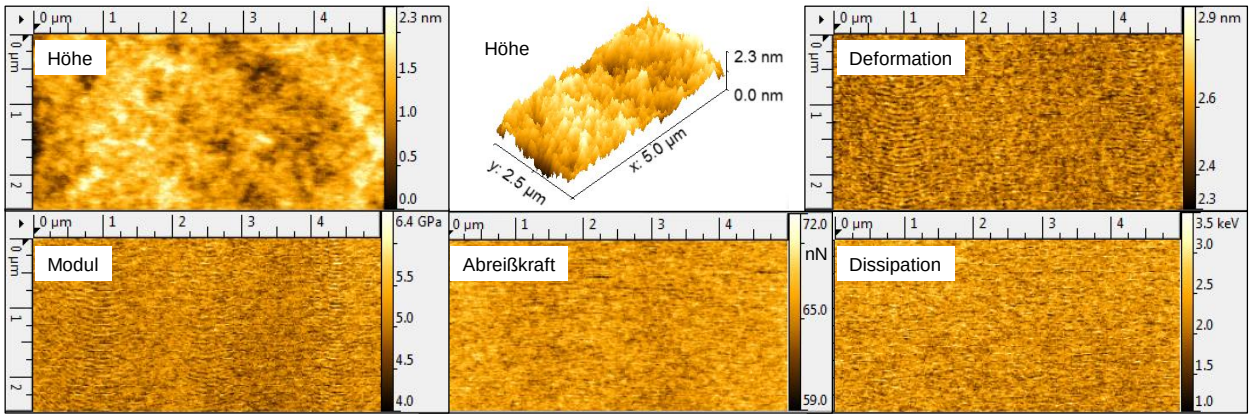
13.10.1 PU9010

13.10.1.1 Messungen zu Kap. 6.1.4: trockener Referenzzustand von PU9010, Sonde #1

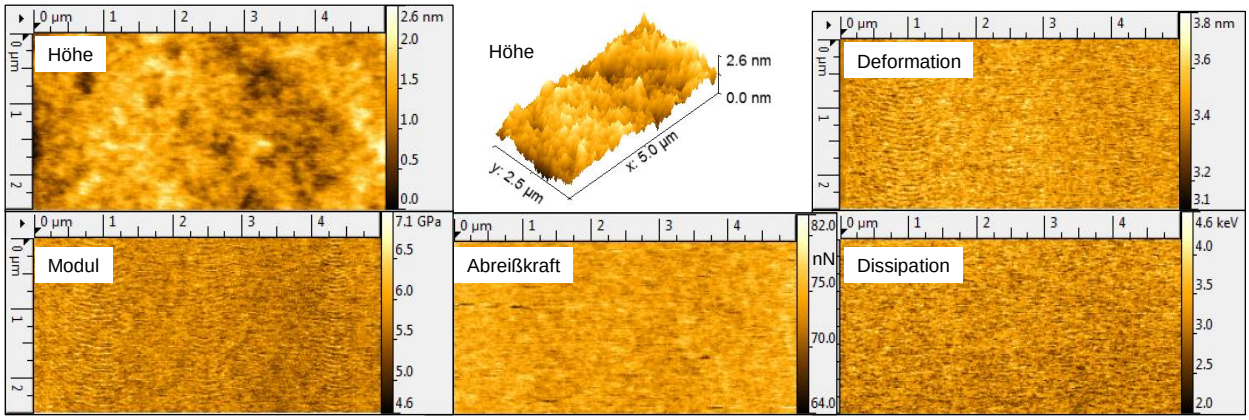
Messtag a), Signalkarten (nur 1 Messstelle): 1) PeakForce 190 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



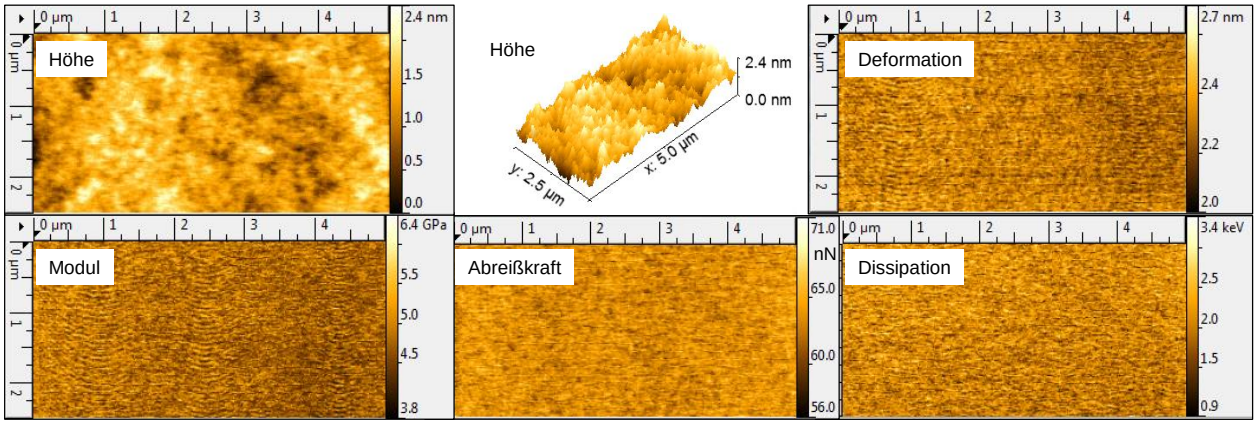
Messtag a), Signalkarten (nur 1 Messstelle): 2) PeakForce 213 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



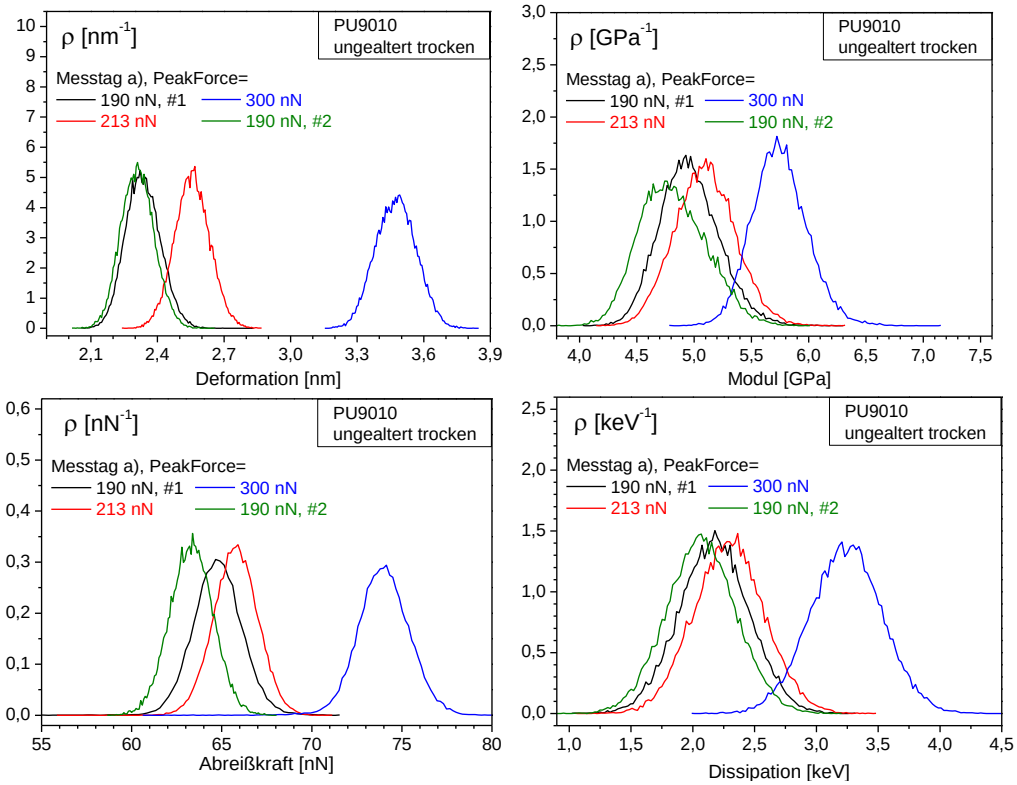
Messtag a), Signalkarten (nur 1 Messstelle): 3) PeakForce 300 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



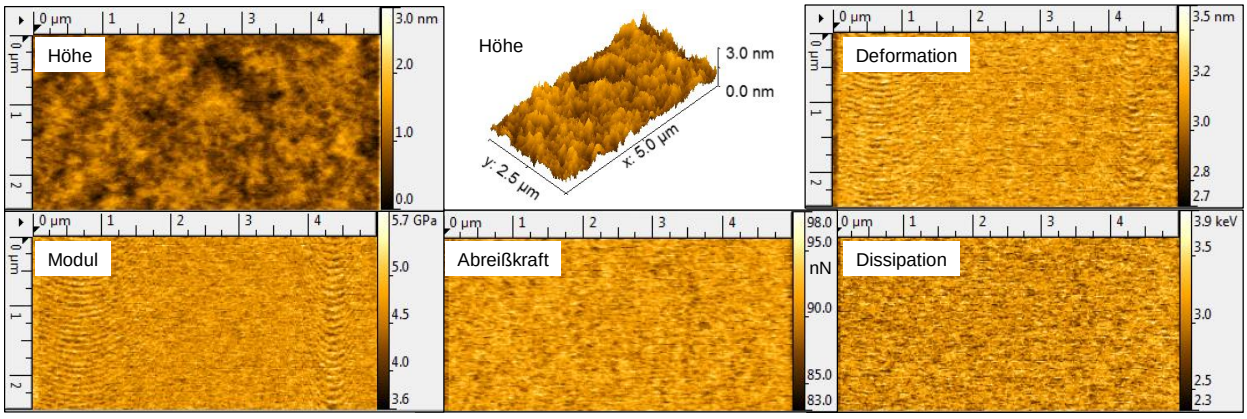
Messtag a), Signalkarten (nur 1 Messstelle): 4) PeakForce 190 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



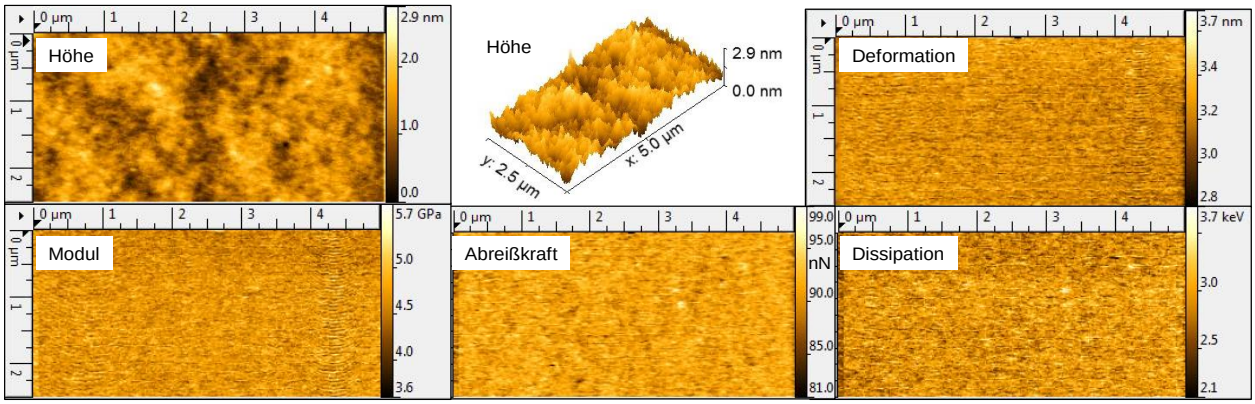
Messtag a), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



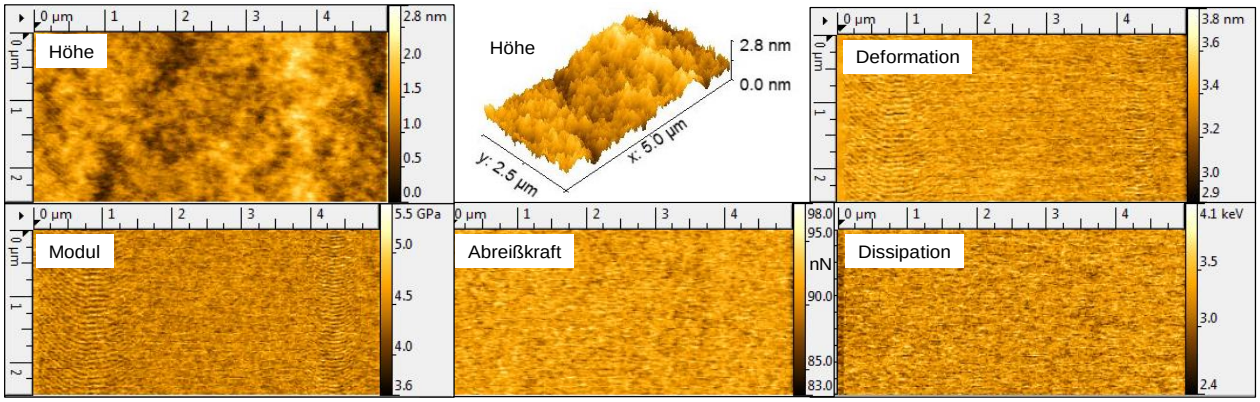
Messtag b), PeakForce 180 nN, 1. Messstelle (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



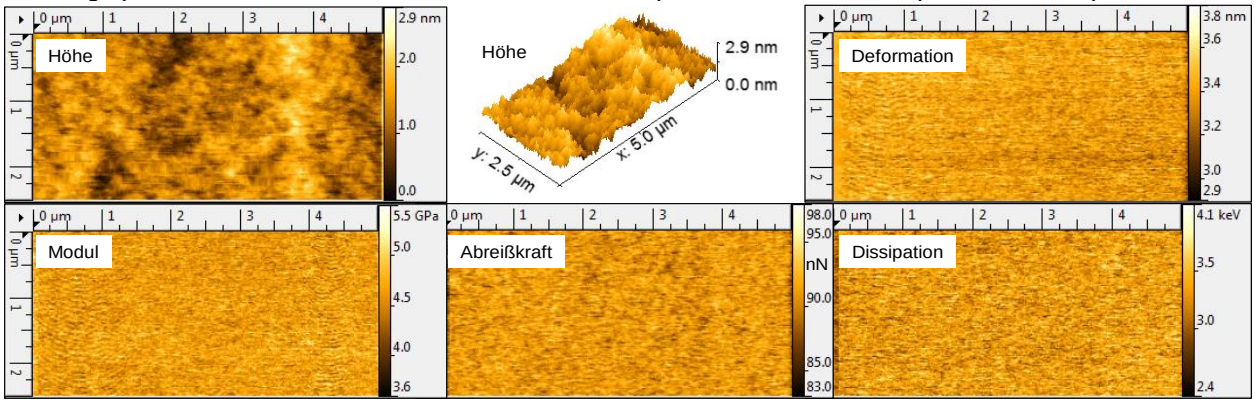
Messtag b), PeakForce 180 nN, 2. Messstelle (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



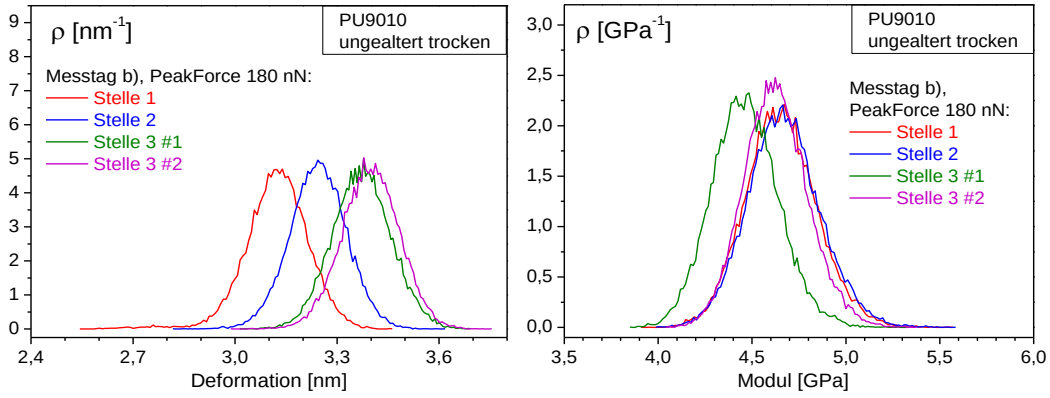
Messtag b), PeakForce 180 nN, 3. Messstelle Scan #1 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

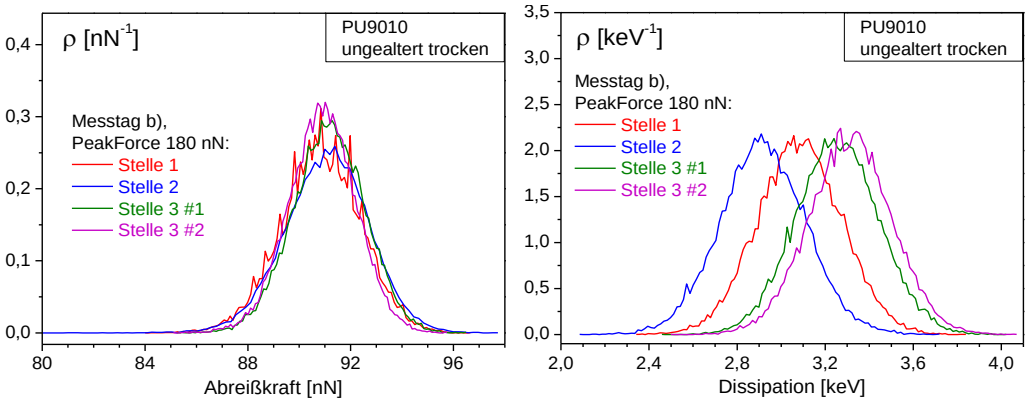


Messtag b), PeakForce 180 nN, 3. Messstelle Scan #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

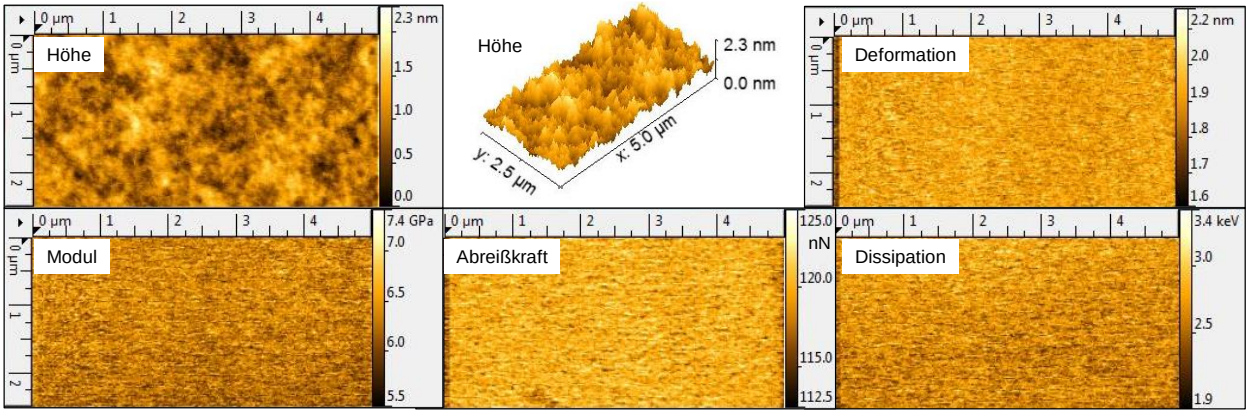


Messtag b), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

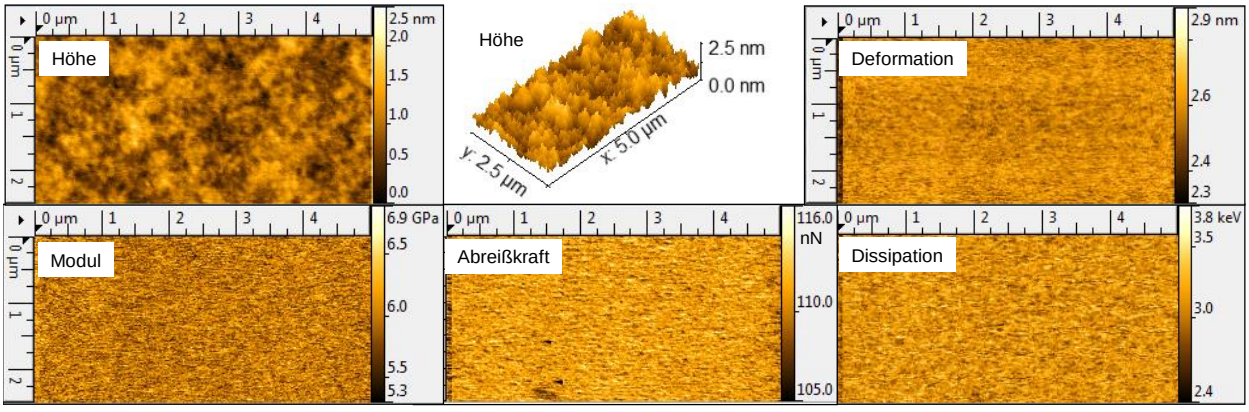




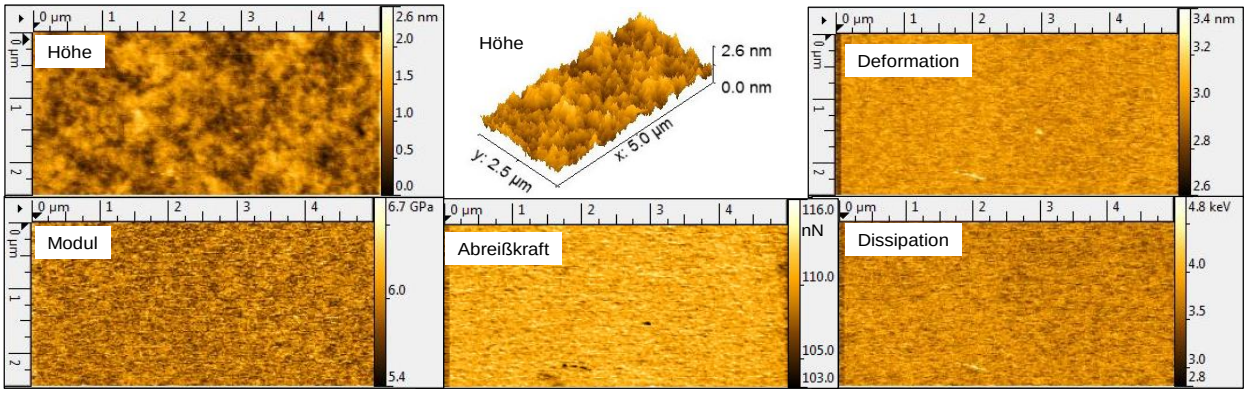
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 1) PeakForce 150 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



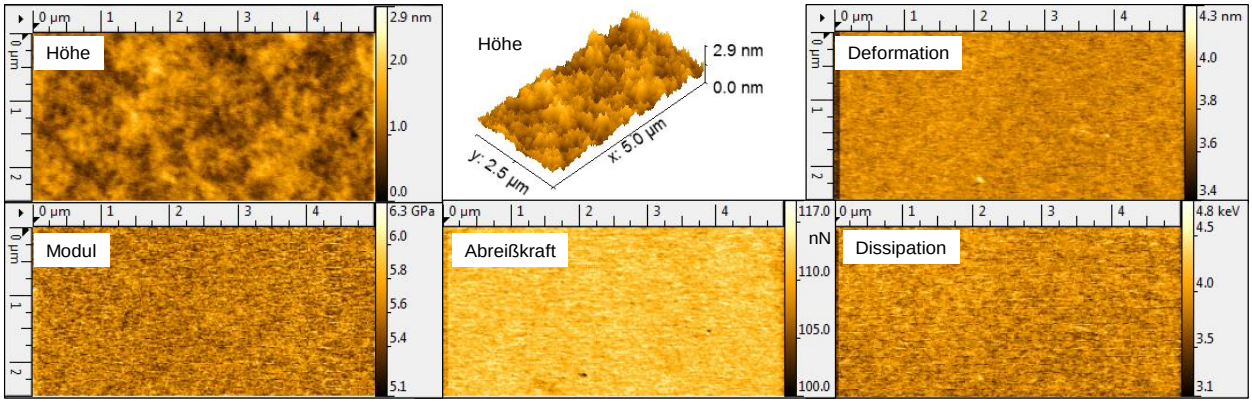
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 2) PeakForce 200 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



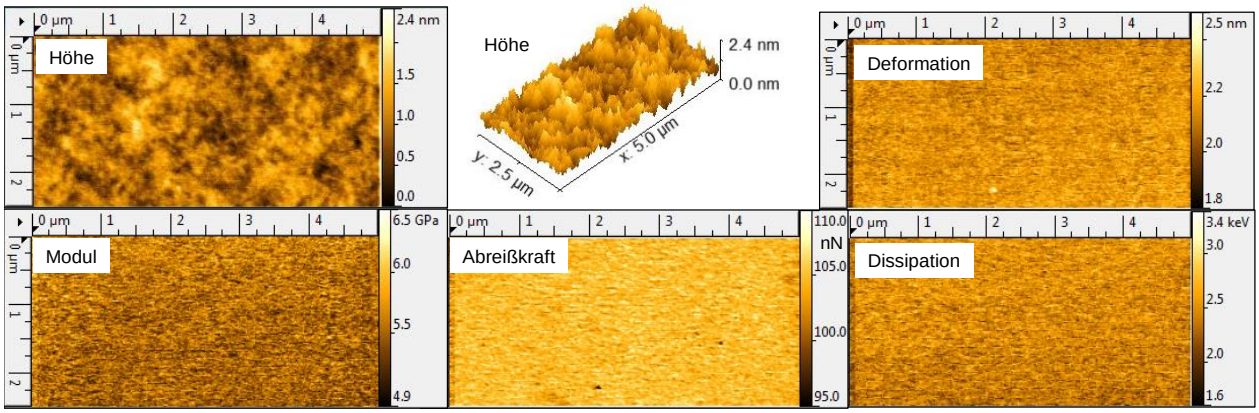
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle 1: 3) PeakForce 250 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



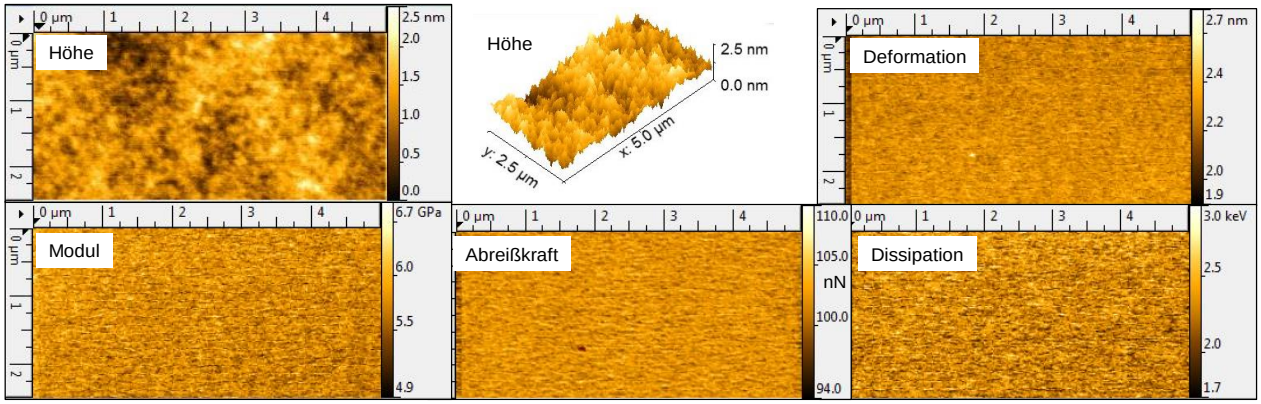
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 4) PeakForce 300 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



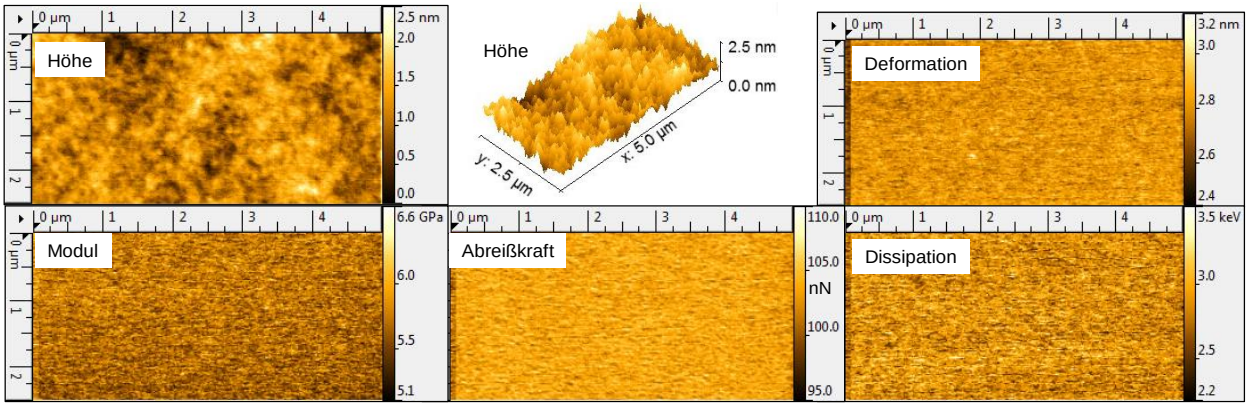
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 5) PeakForce 150 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



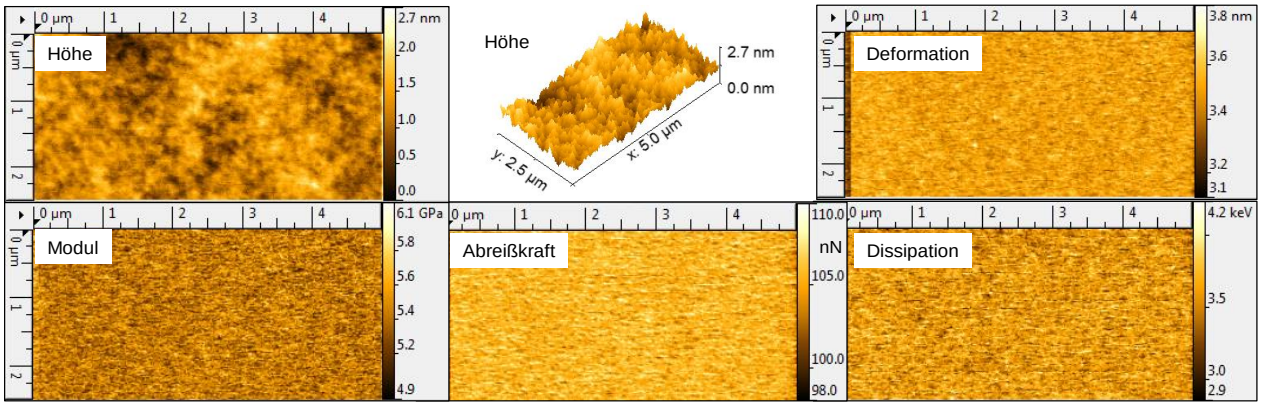
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 1) PeakForce 150 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



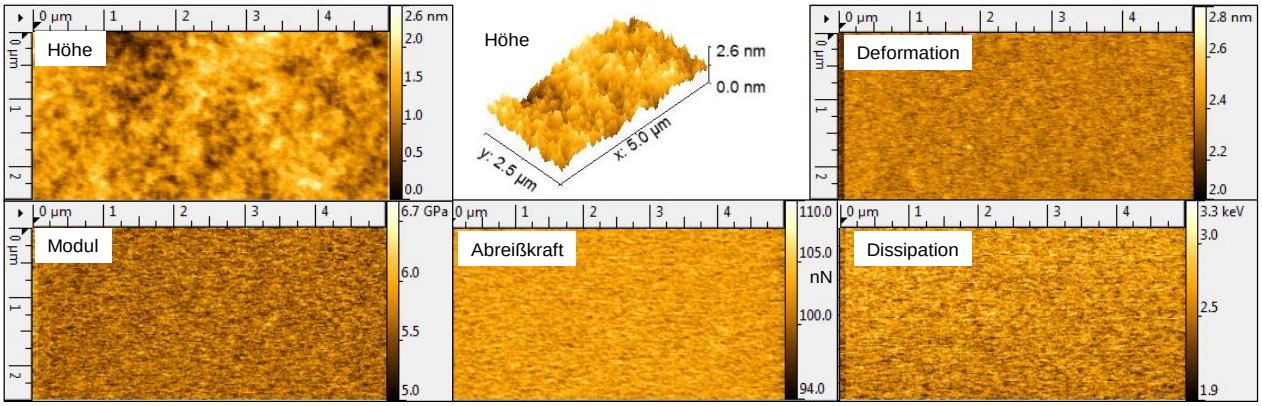
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 2) PeakForce 200 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



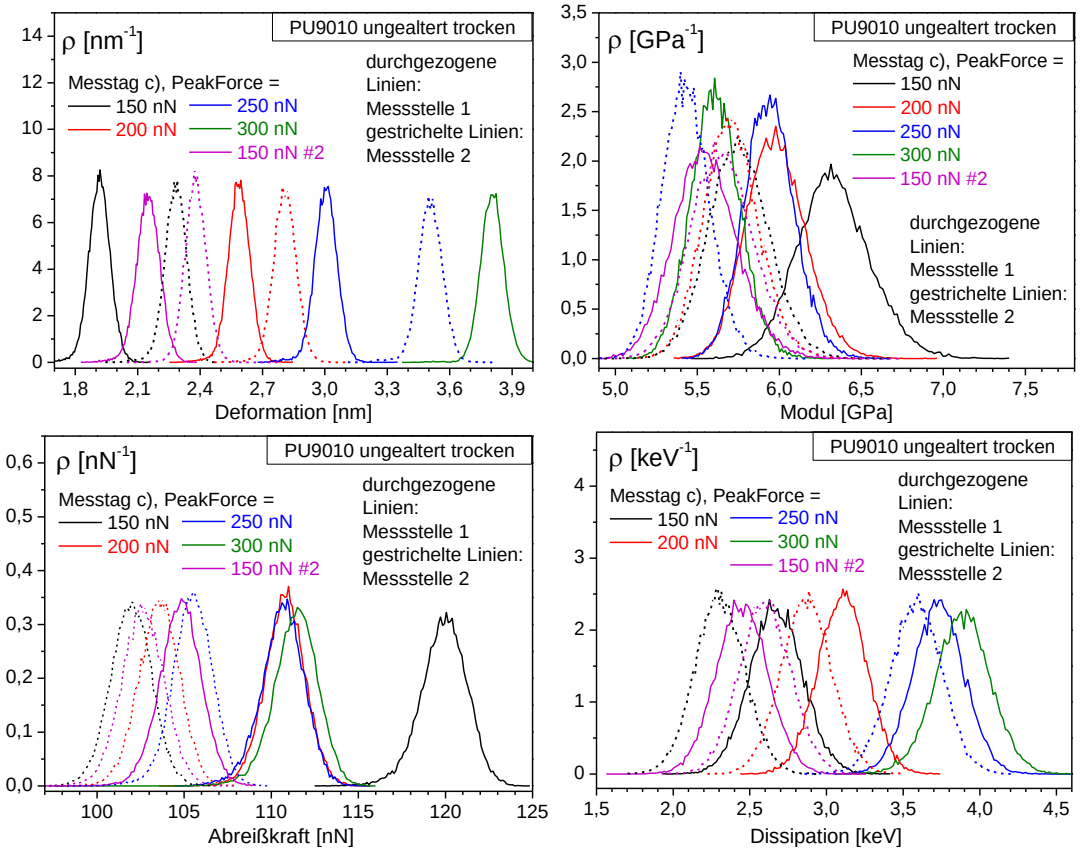
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 3) PeakForce 250 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 4) PeakForce 150 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

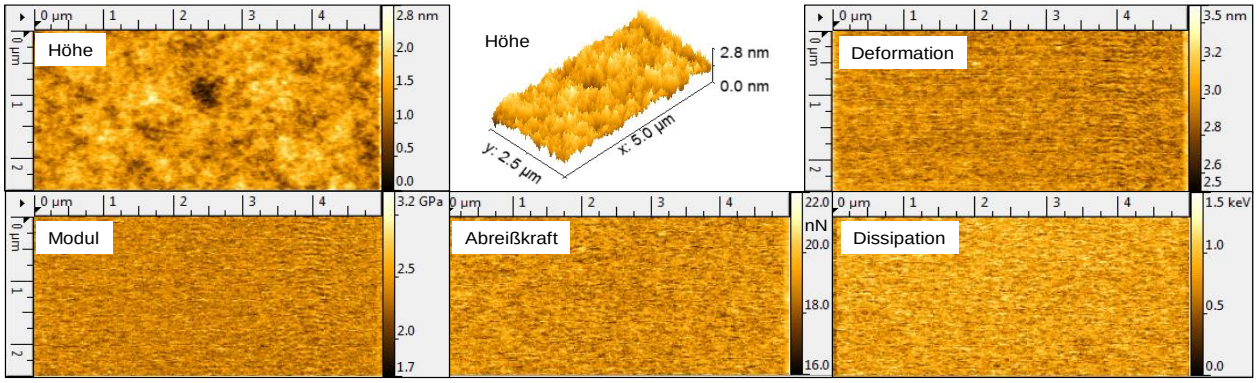


Messtag c), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

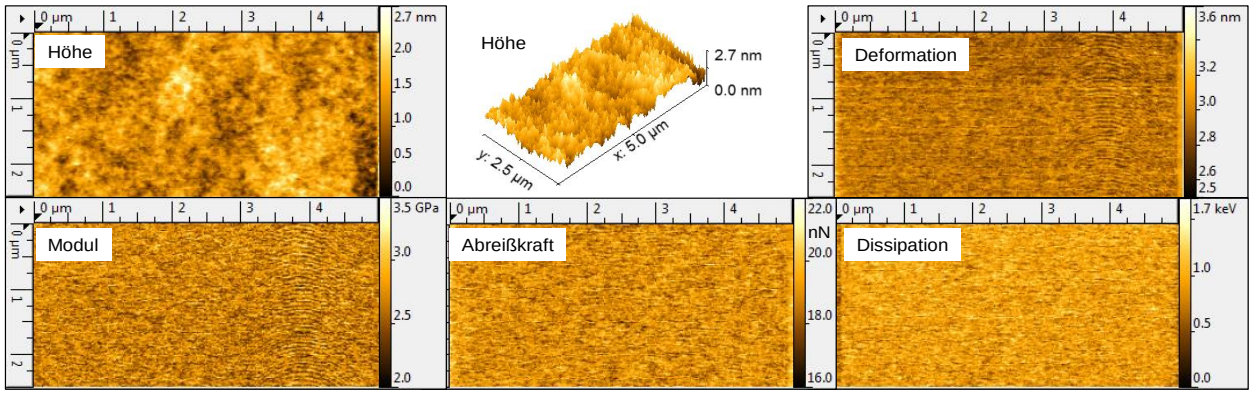


13.10.1.2 Messungen zu Kap. 8.1.4 und 9.1.4: trockene Referenz von PU9010, Sonde #2

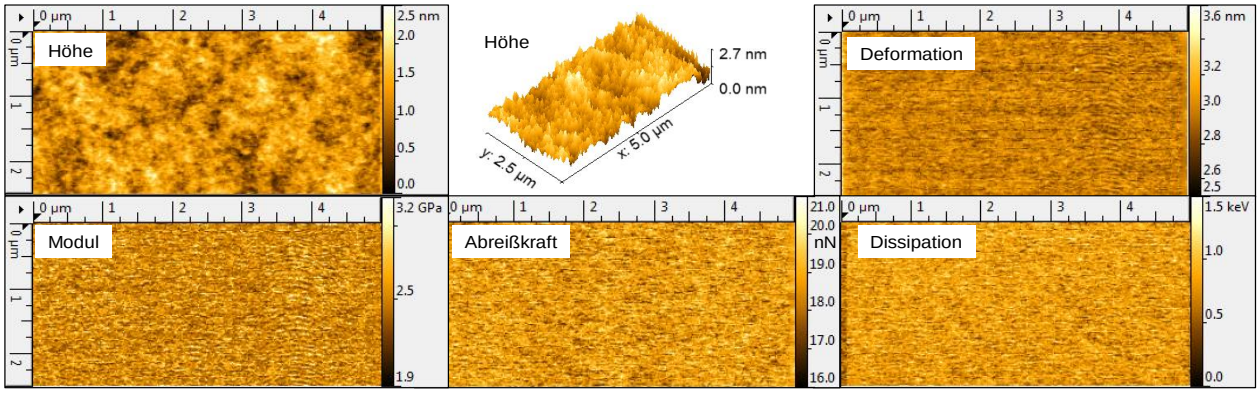
Messtag d), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



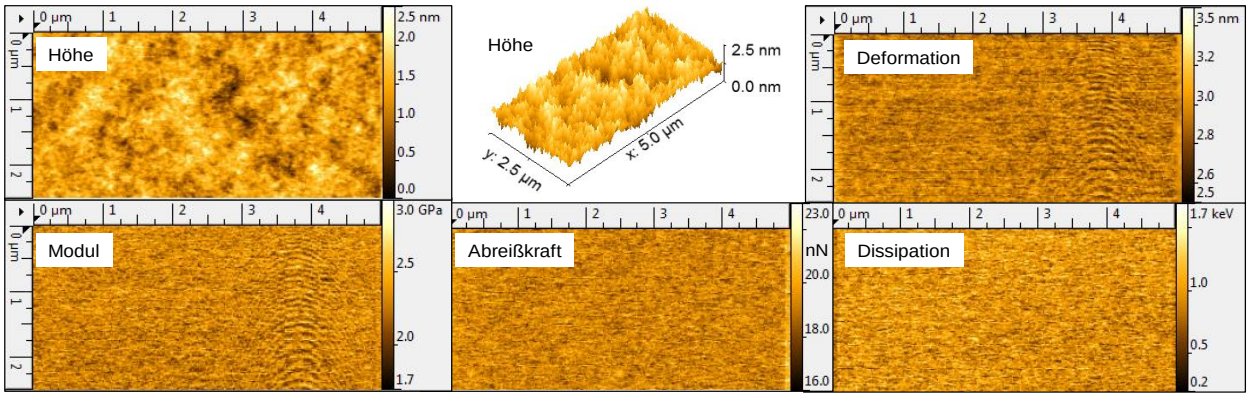
Messtag d), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



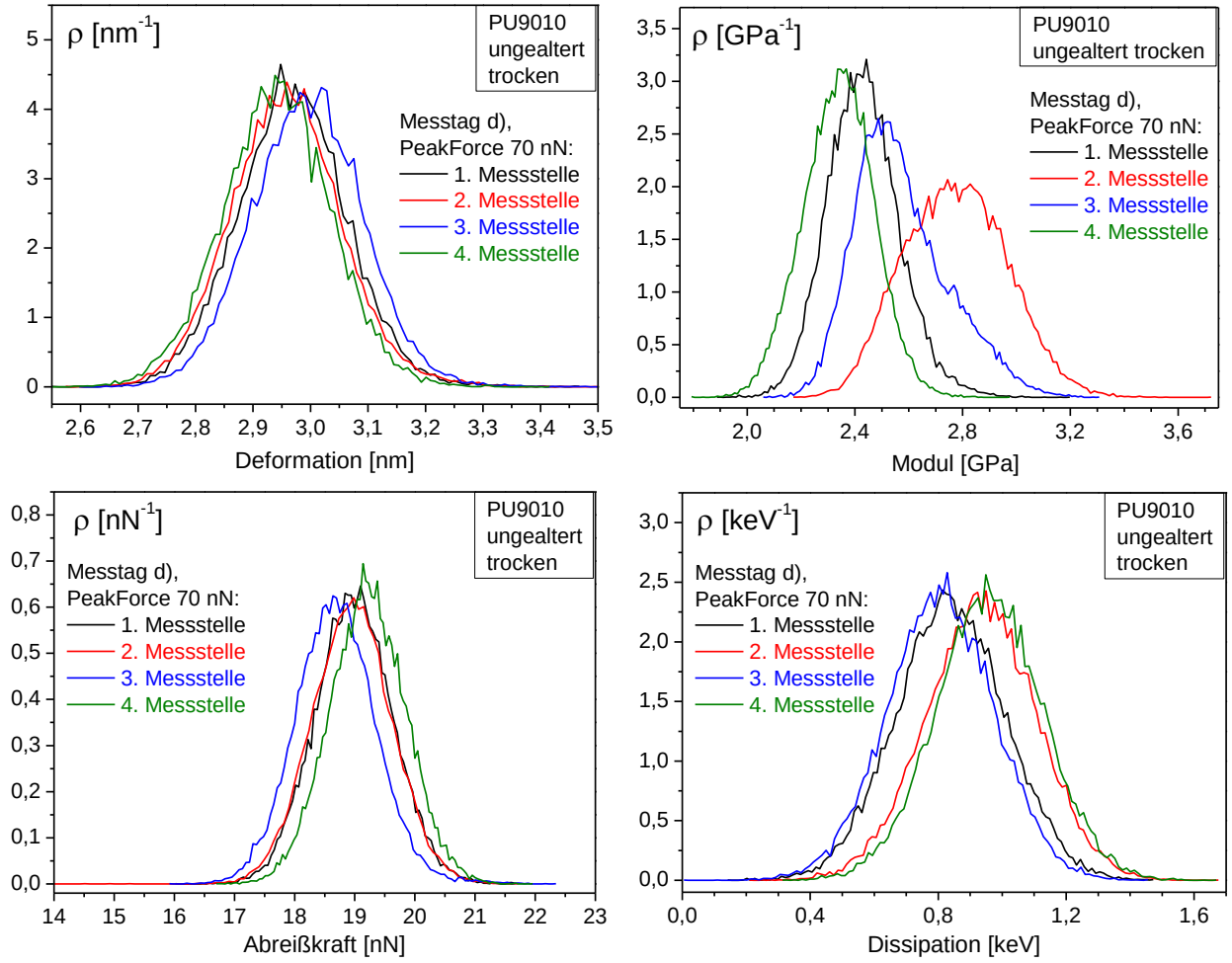
Messtag d), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Signalkarten von 4. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

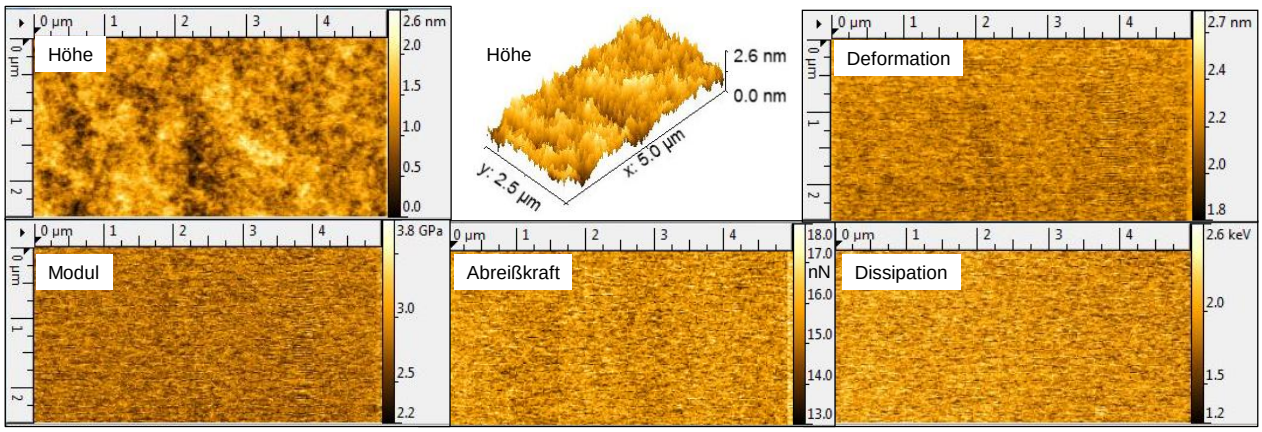


Messtag d), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

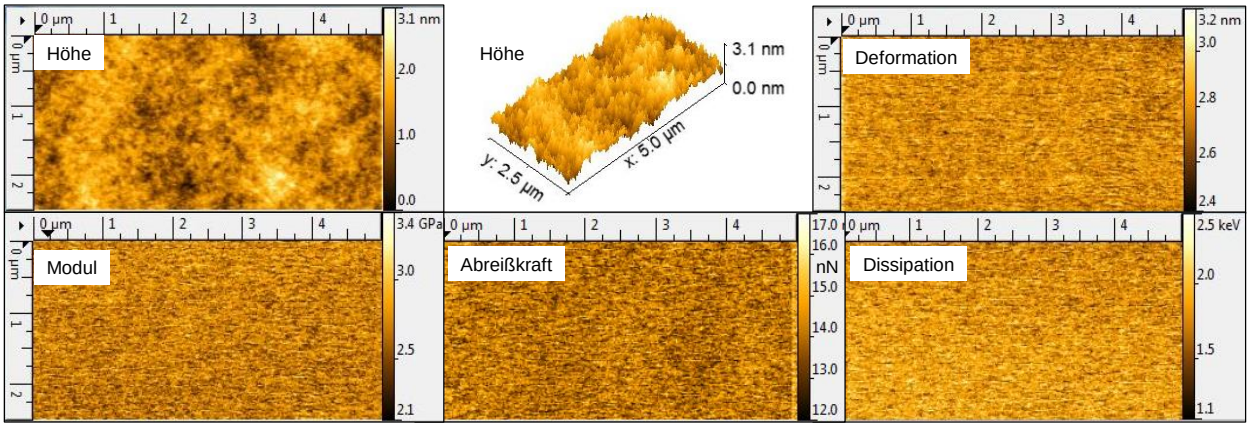


13.10.1.3 Messungen zu Kap. 8.1.4: feuchtes PU9010 nach 2 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., Sonde #2

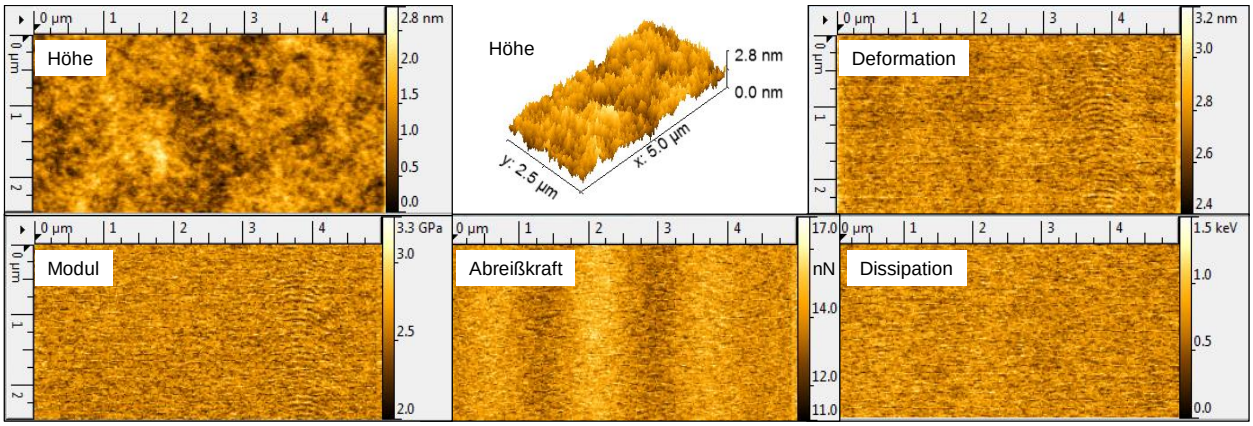
Messtag d), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



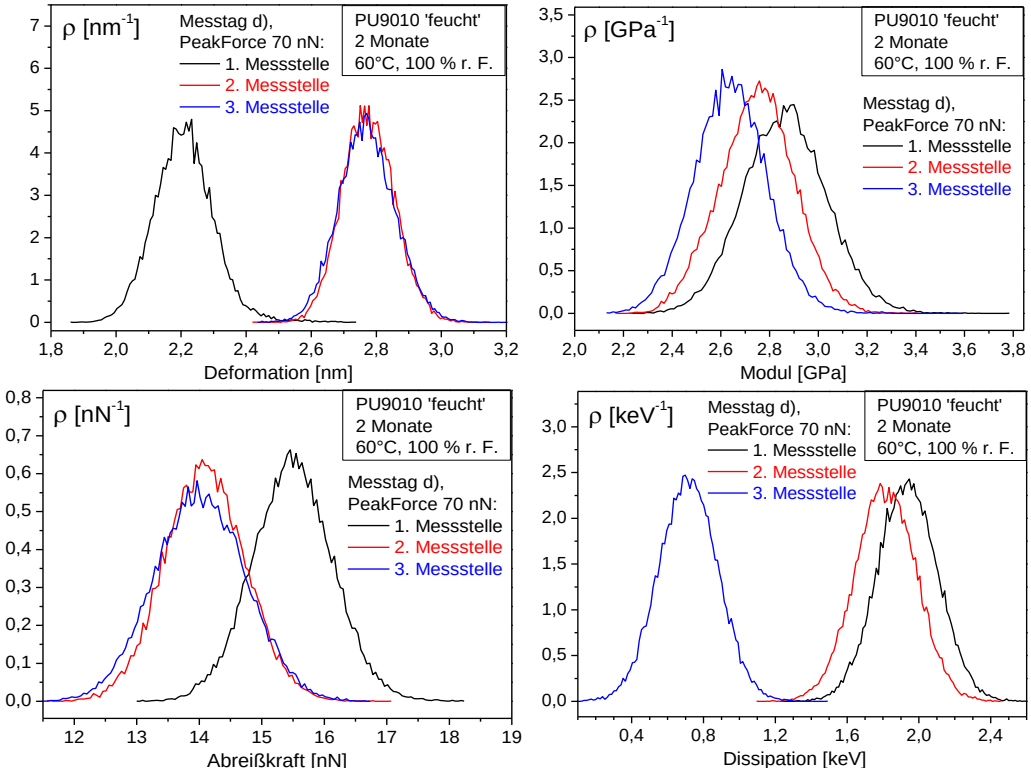
Messtag d), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



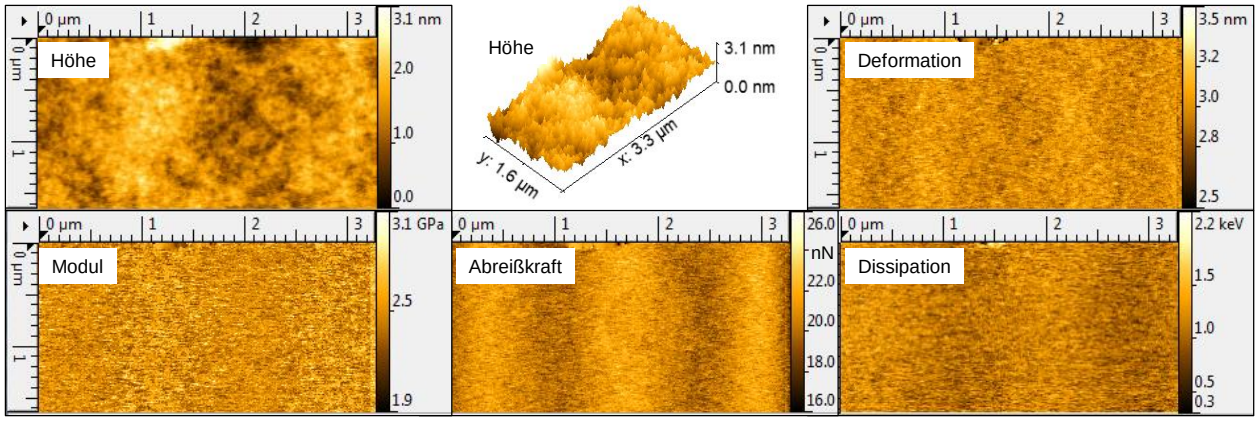
Messtag d), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



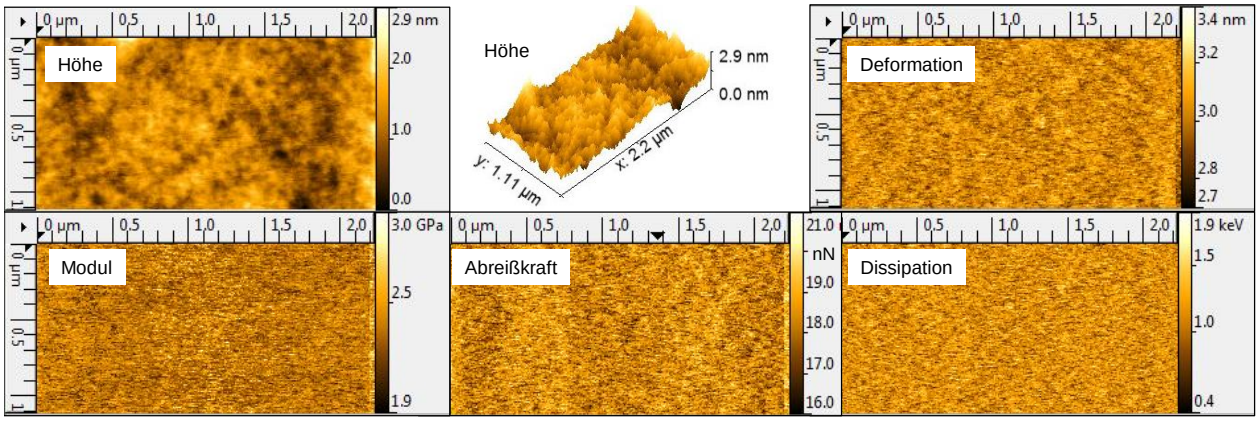
13.10.1.4 Messungen zu Kap. 9.1.4: PU9010 nach 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #2

Anm.: Wegen der bei diesem Materialzustand auftretenden Poren (s. Kap. 9.1.4) besitzen die Scanbereiche der nachfolgend gezeigten Signalkarten und Häufigkeitsdichten nur etwa die Hälfte des sonst übliche Größe von 5 x 2,5 µm^2 (jeweils größtmöglicher Scanbereich ohne Poren).

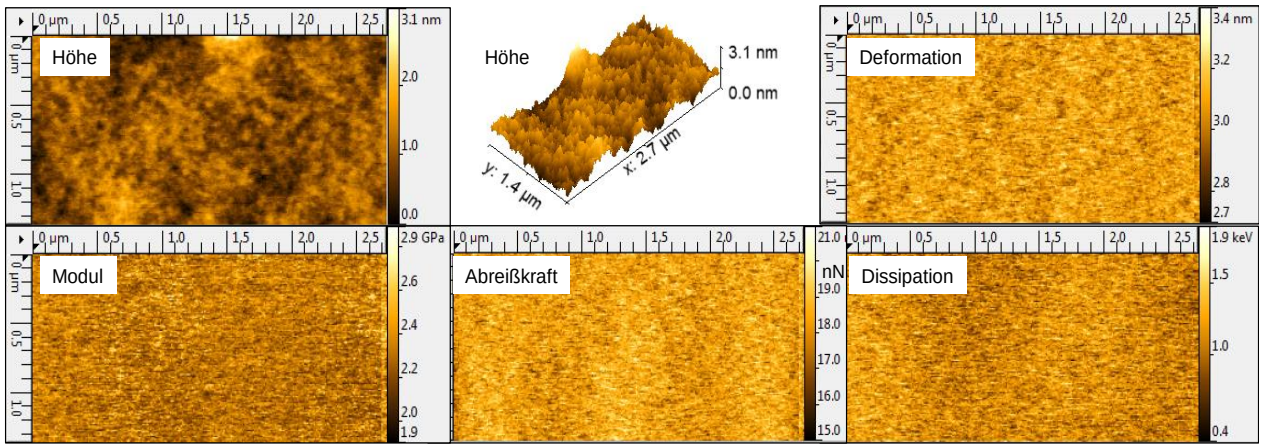
Messtag d), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



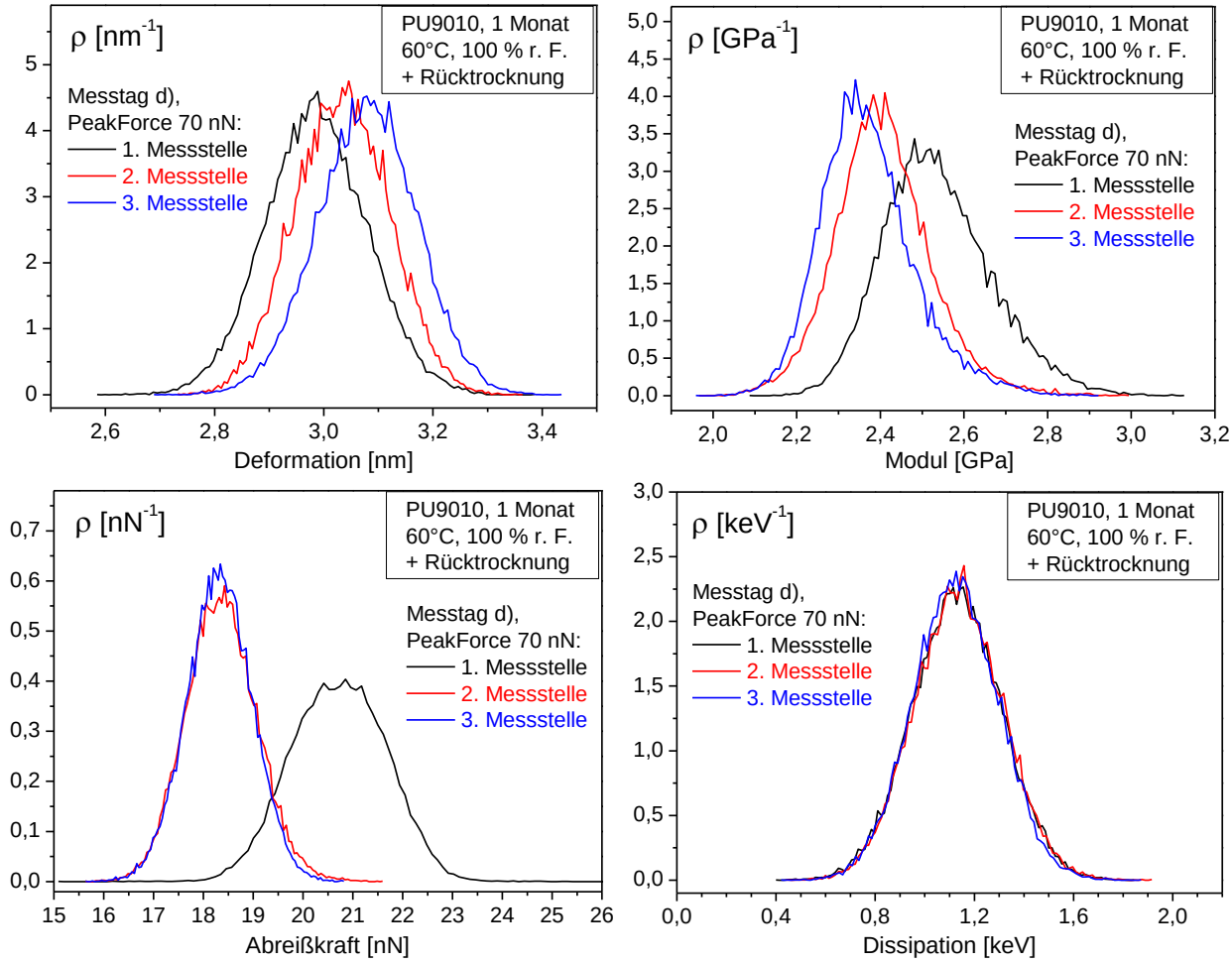
Messtag d), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

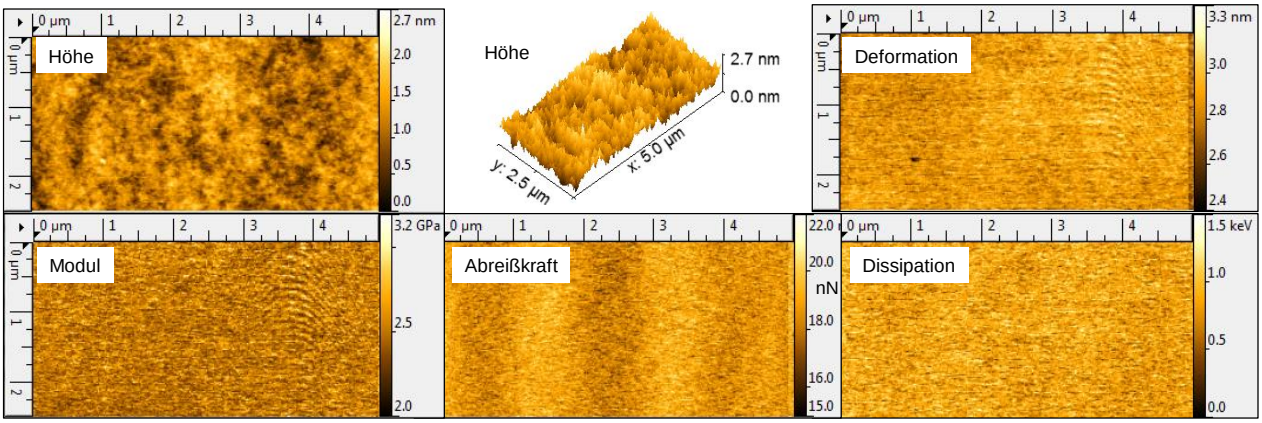


Messtag d), Häufigkeitsdichten (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

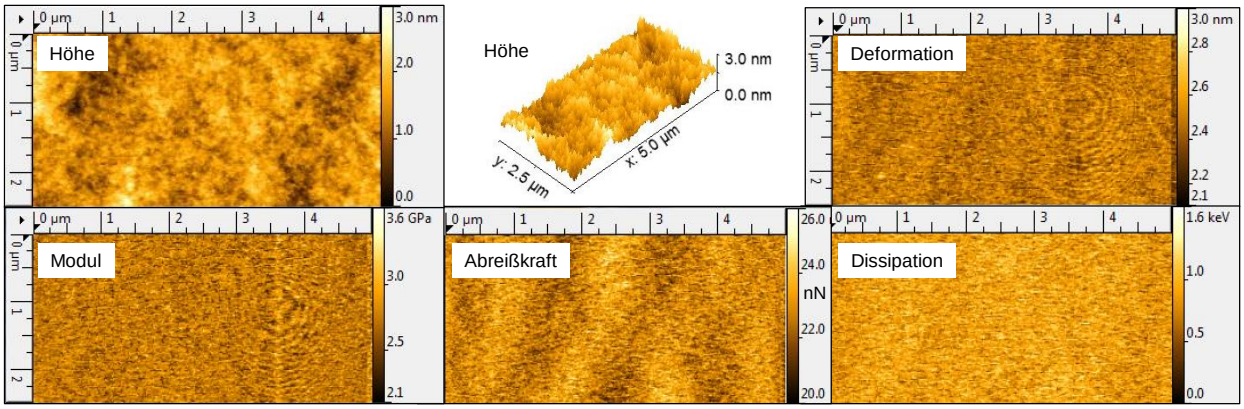


13.10.1.5 Messungen zu Kap. 9.1.4: PU9010 nach 6 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #2

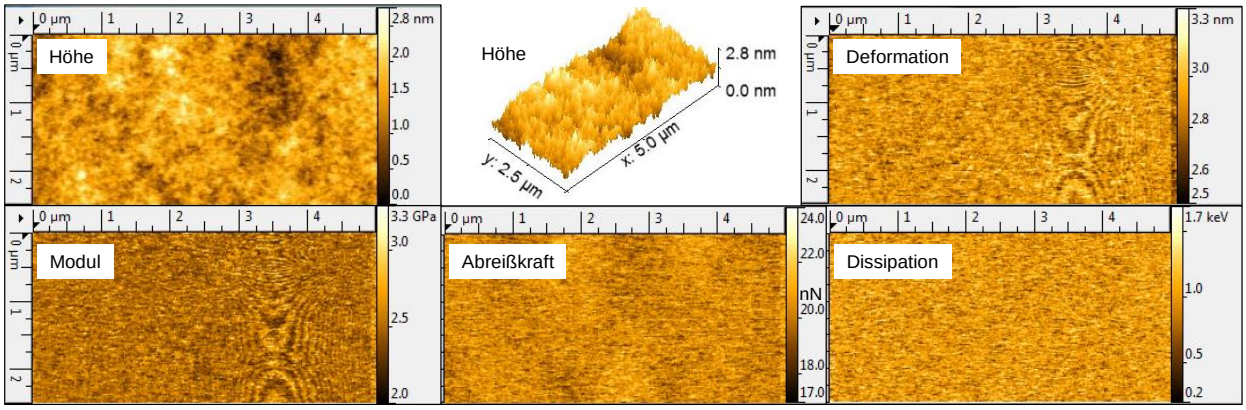
Messtag d), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



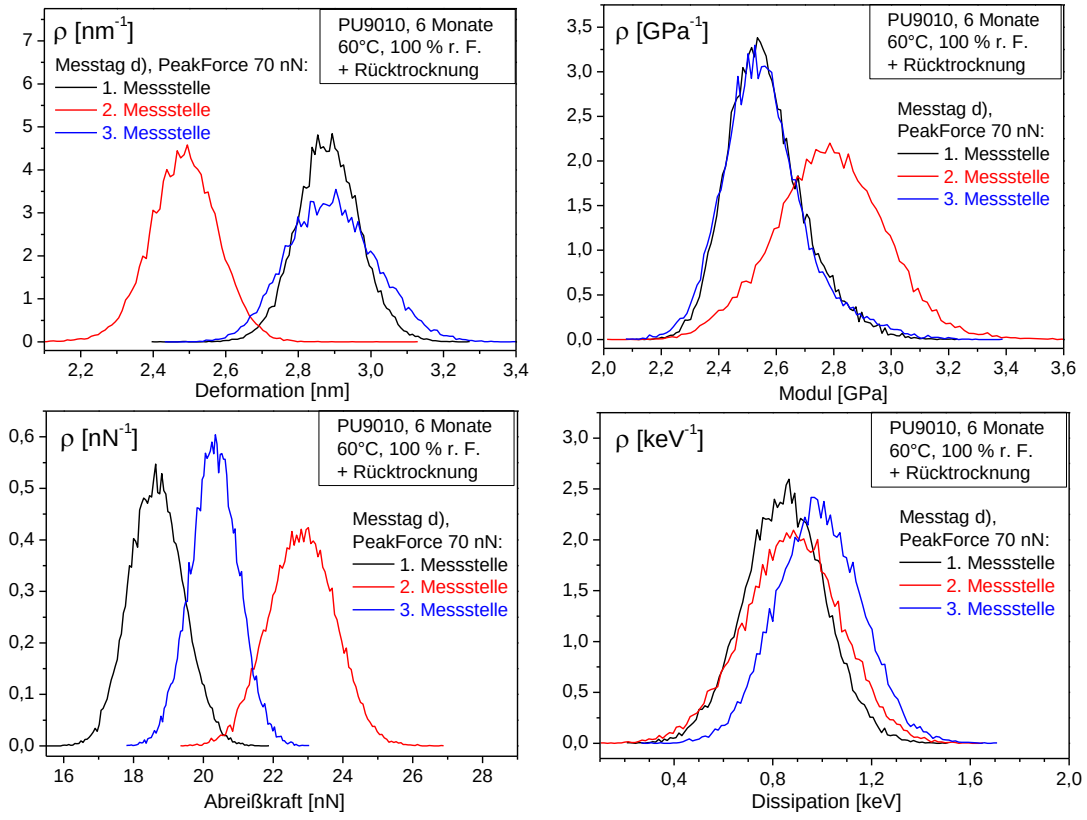
Messtag d), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

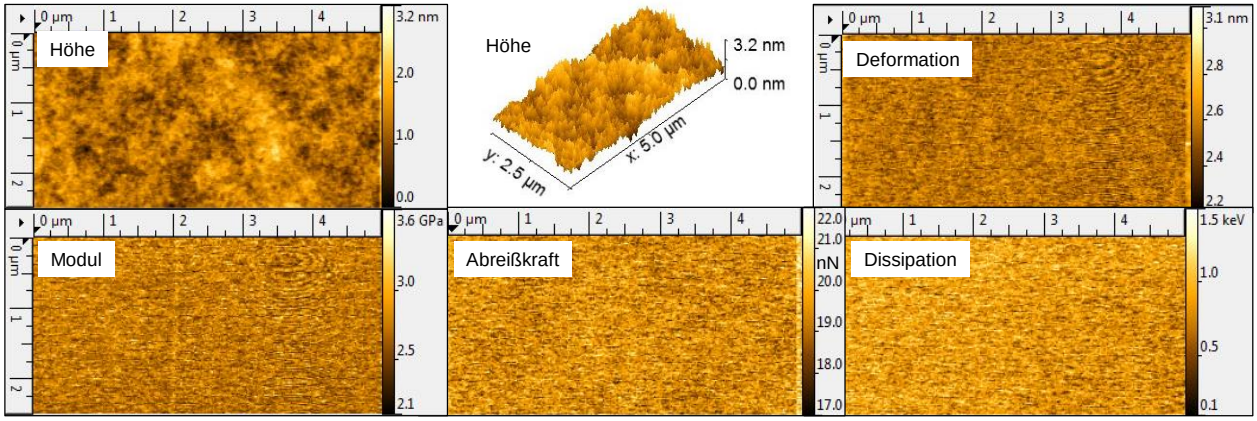


Messtag d), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

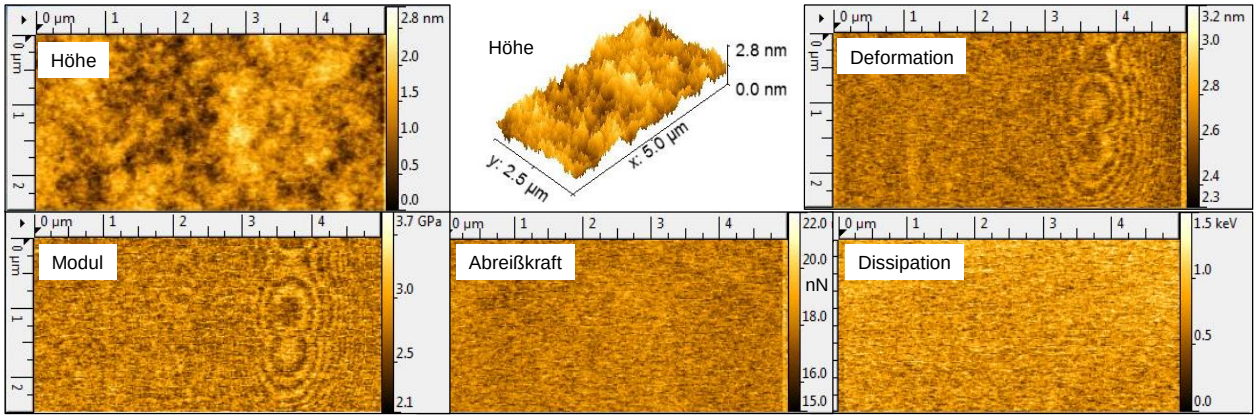


13.10.1.6 Messungen zu Kap. 9.1.4: PU9010 nach 10 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #2

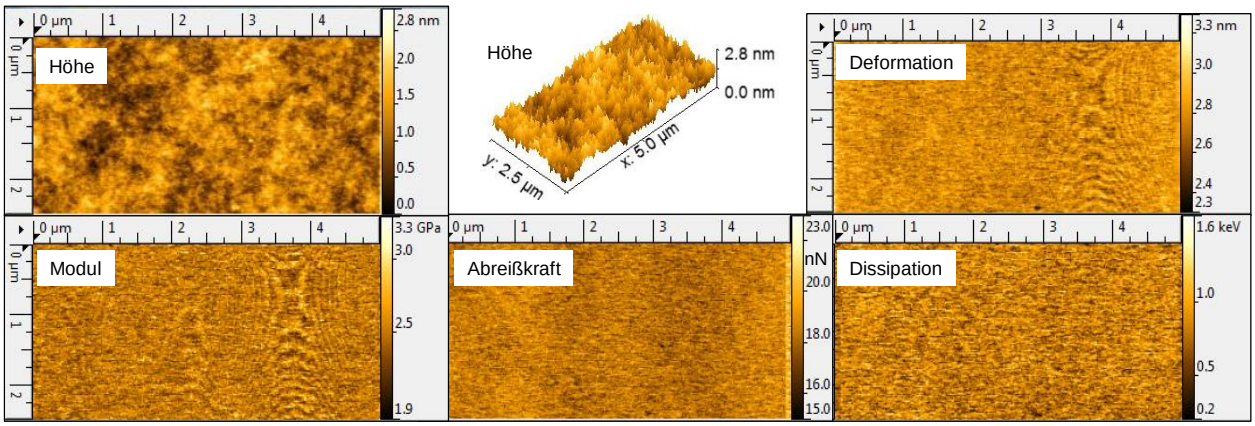
Messtag d), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



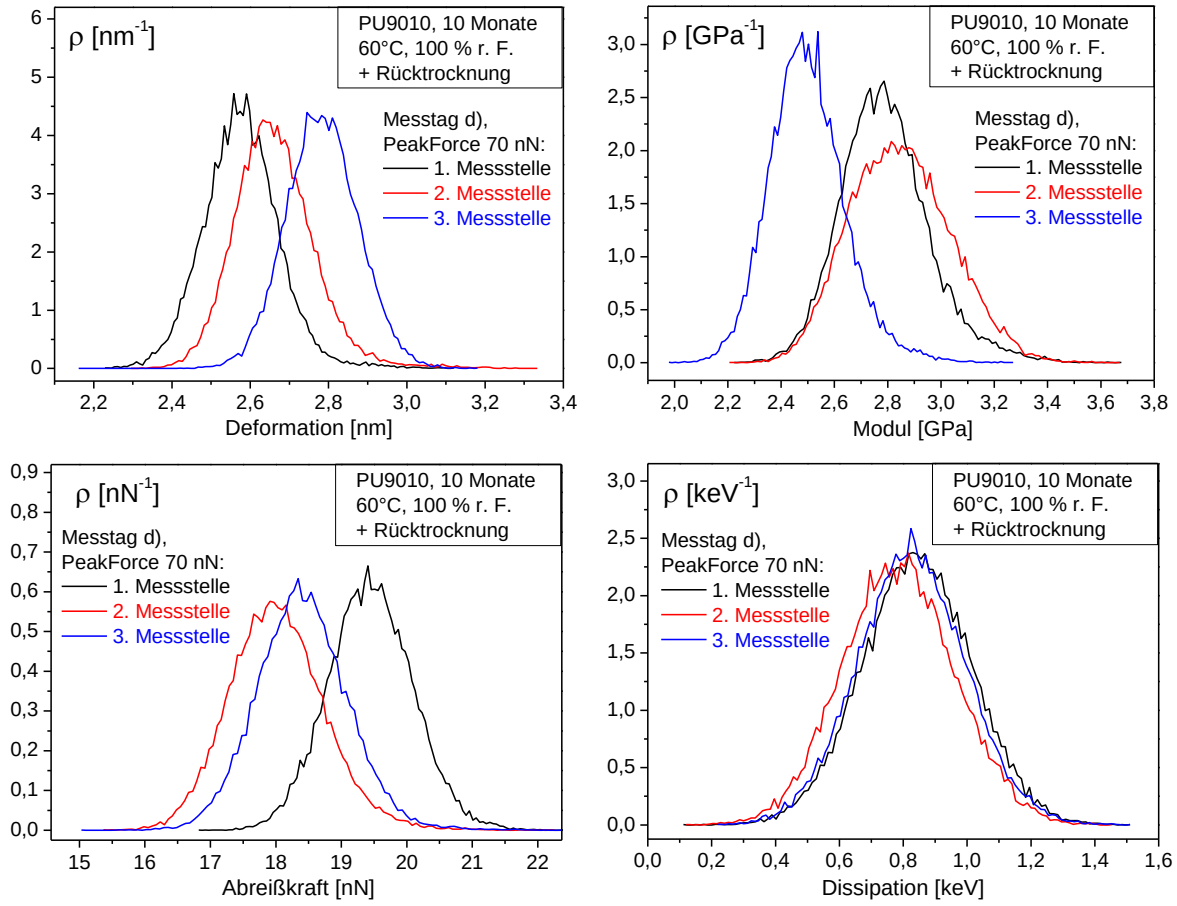
Messtag d), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 70 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag d), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

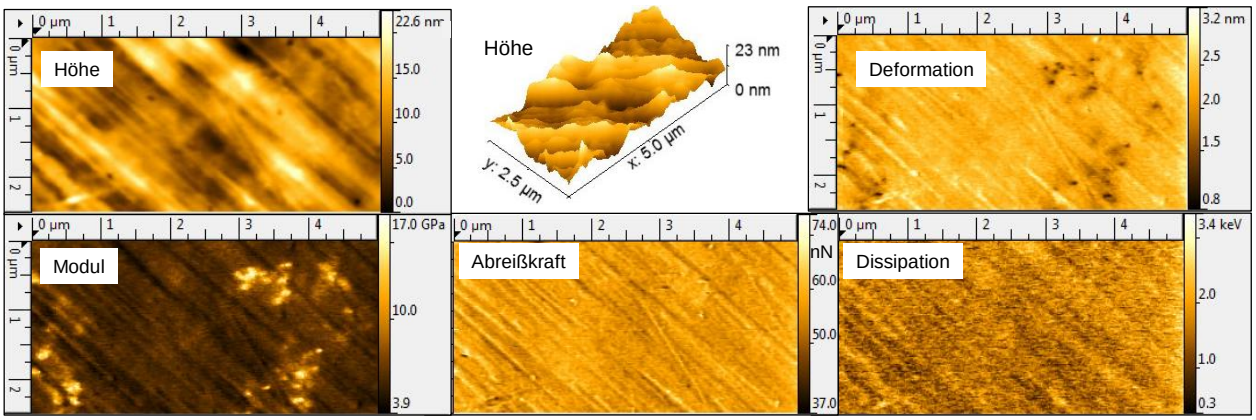


13.10.2 Körapur

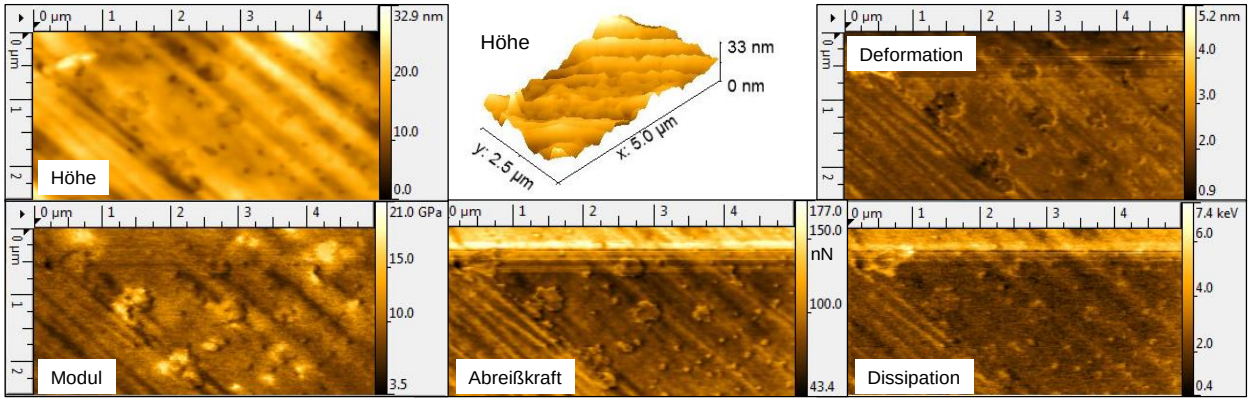
13.10.2.1 Messungen zu Kap. 6.2.4: trockener Referenzzustand von Körapur, Sonde #1

Bei den nachfolgend gezeigten Modulkarten wurden in einigen Fällen die höchsten Werte entfernt (ab etwa 17 – 20 GPa), um die sonstigen Kontraste besser farblich auflösen zu können.

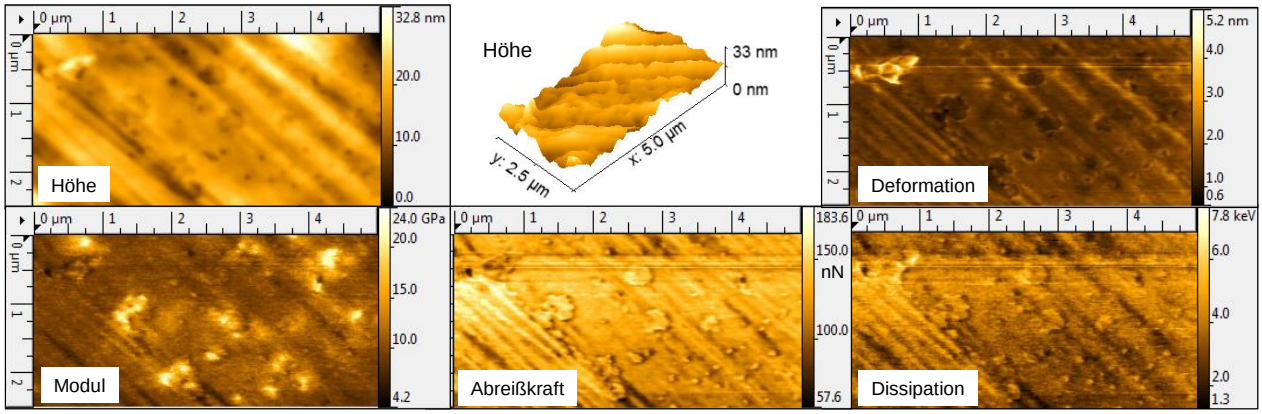
Messtag a), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 213 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)



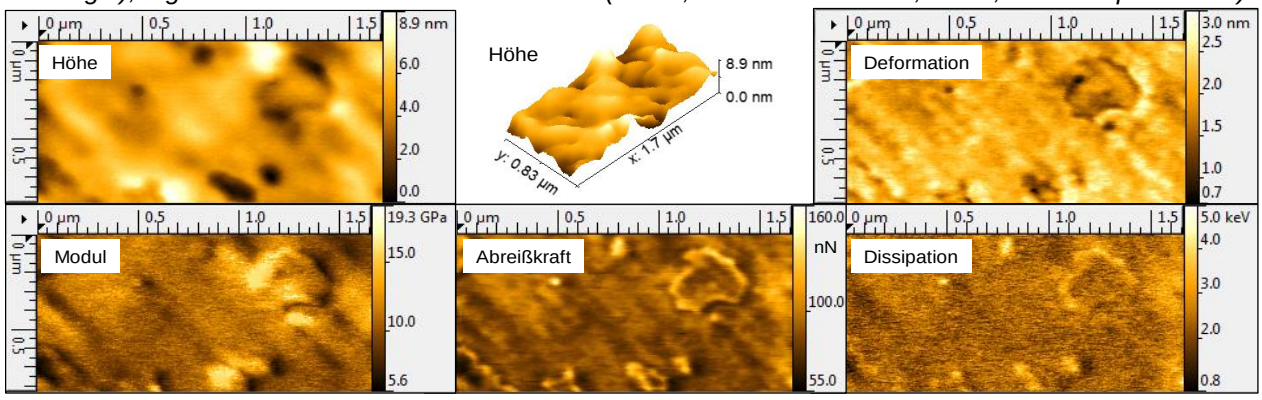
Messtag a), Signalkarten von 2. Messstelle Scan #1 (PeakForce 213 nN, 1 kHz, Oszillationsampl. 150 nm)



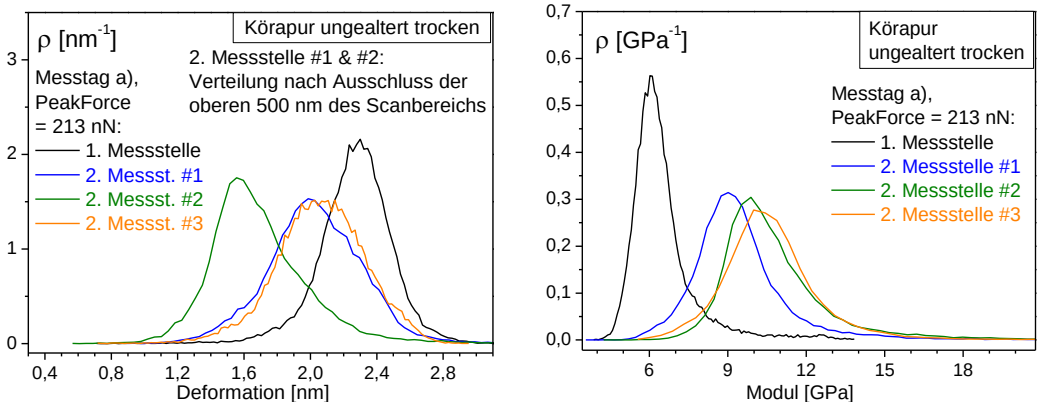
Messtag a), Signalkarten von 2. Messstelle Scan #2 (PeakForce 213 nN, 1 kHz, Oszillationsampl. 150 nm)

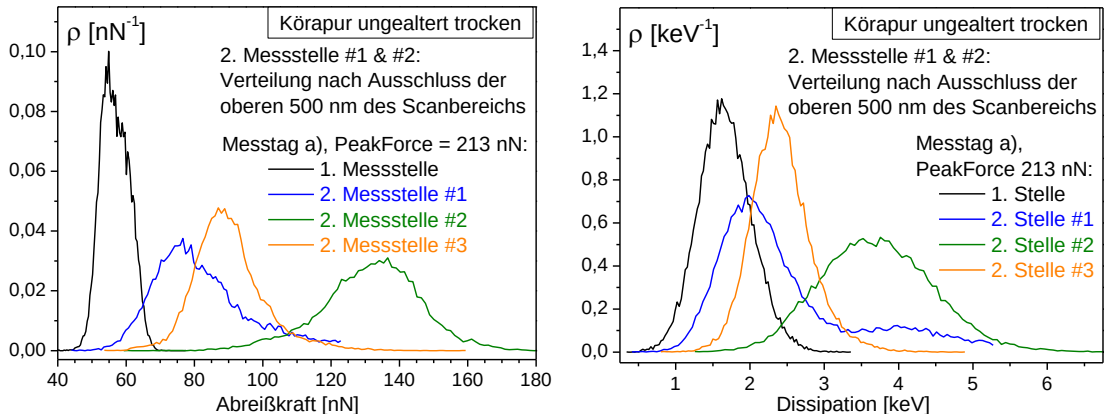


Messtag a), Signalkarten von 2. Messstelle Scan #3 (Zoom, PeakForce 213 nN, 1 kHz, Oszill.ampl. 150 nm)

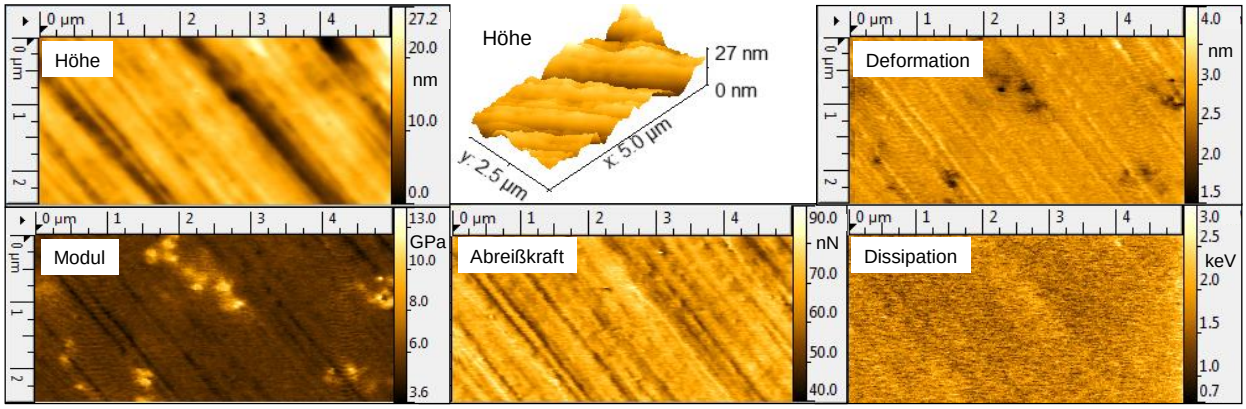


Messtag a), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 150 nm)

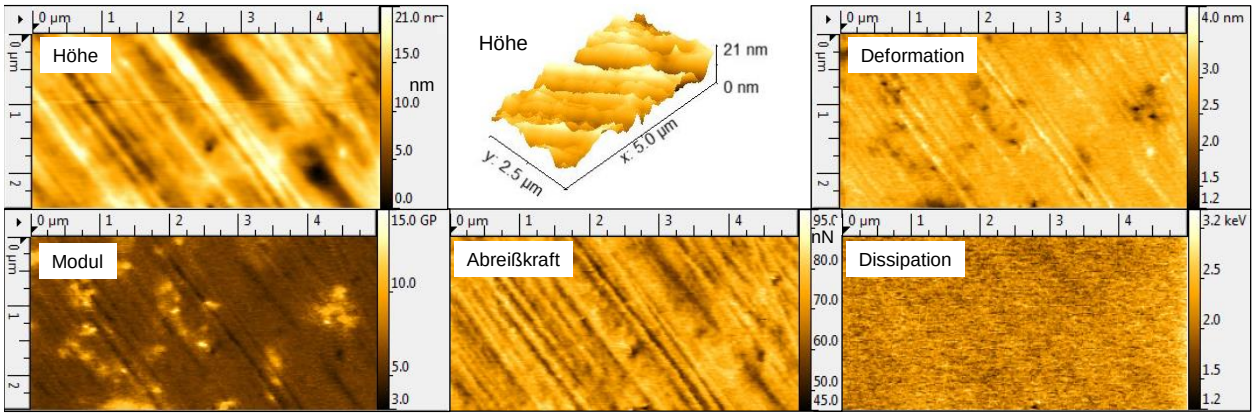




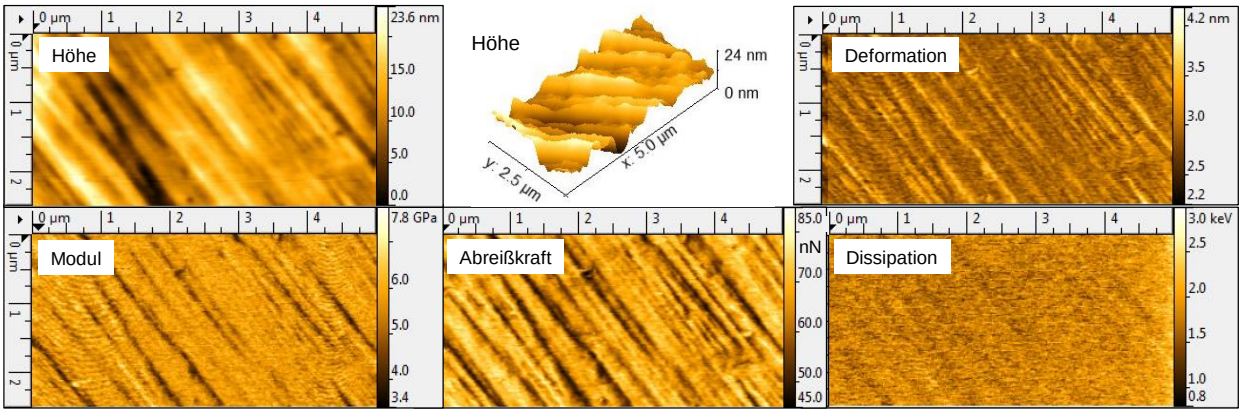
Messtag b), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 200 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



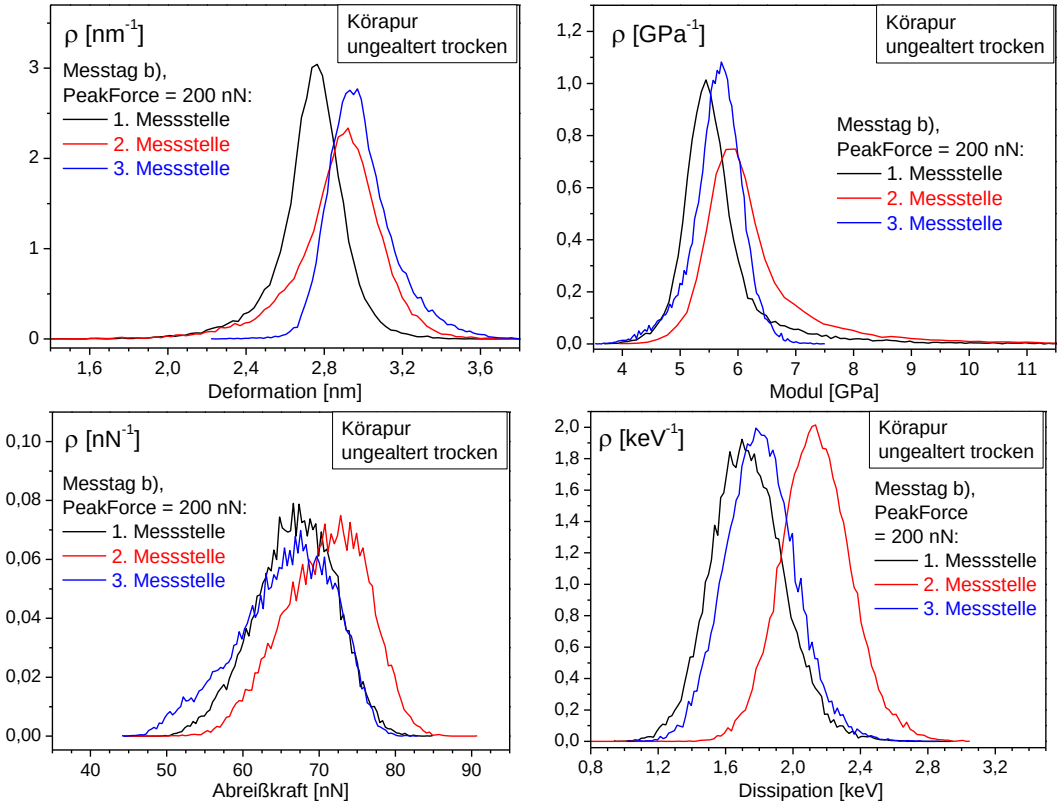
Messtag b), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 200 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



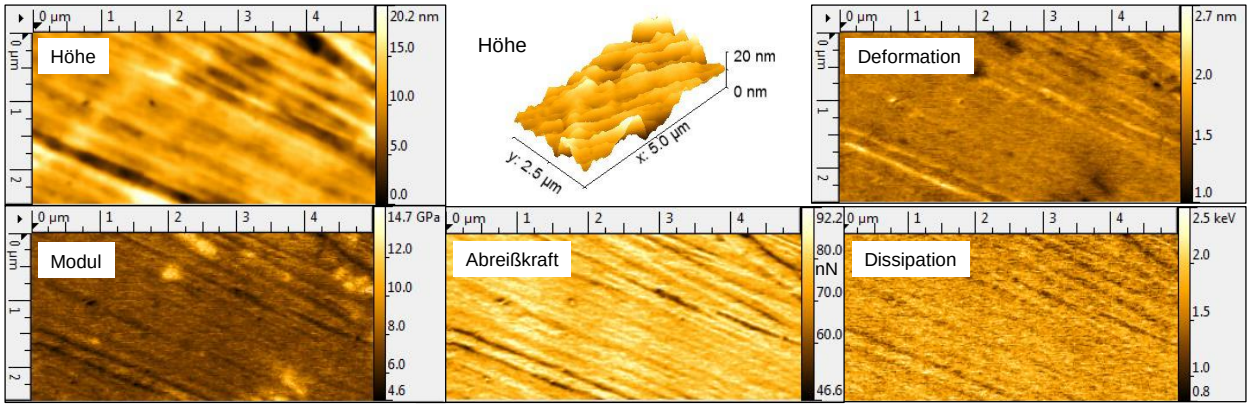
Messtag b), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 200 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



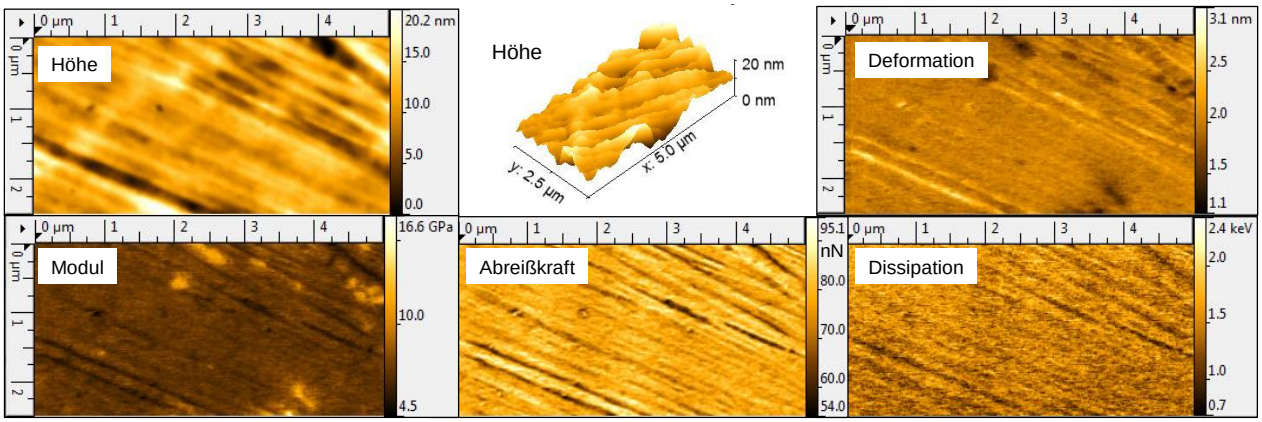
Messtag b), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



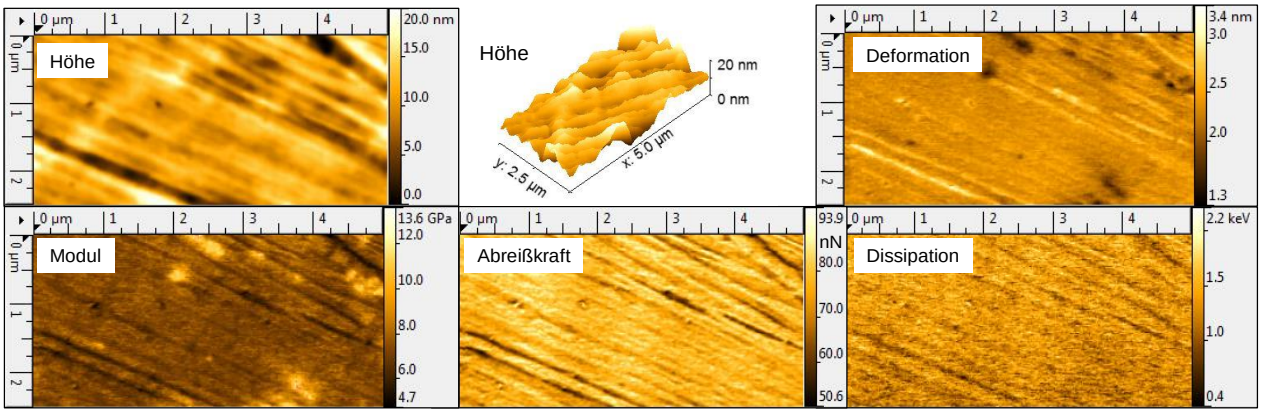
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 1) PeakForce 150 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



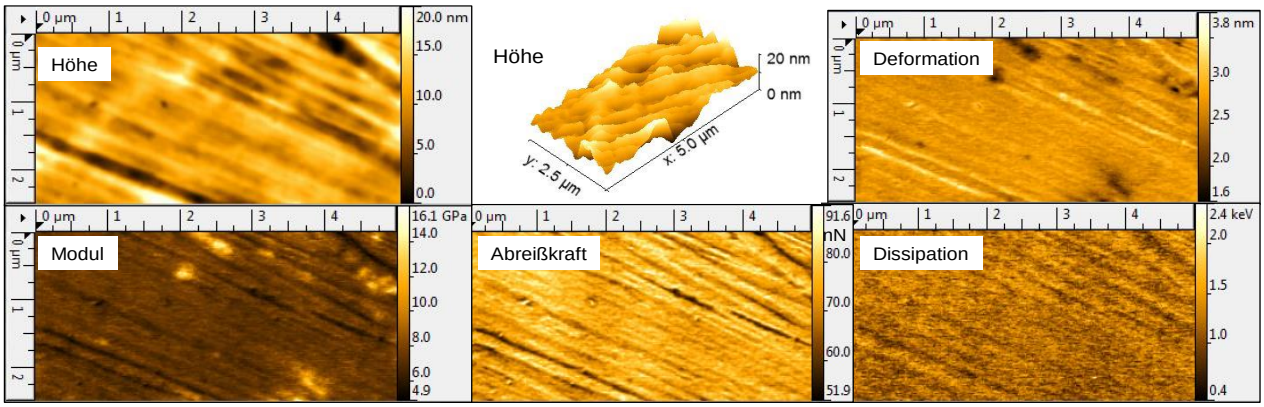
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 2) PeakForce 200 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



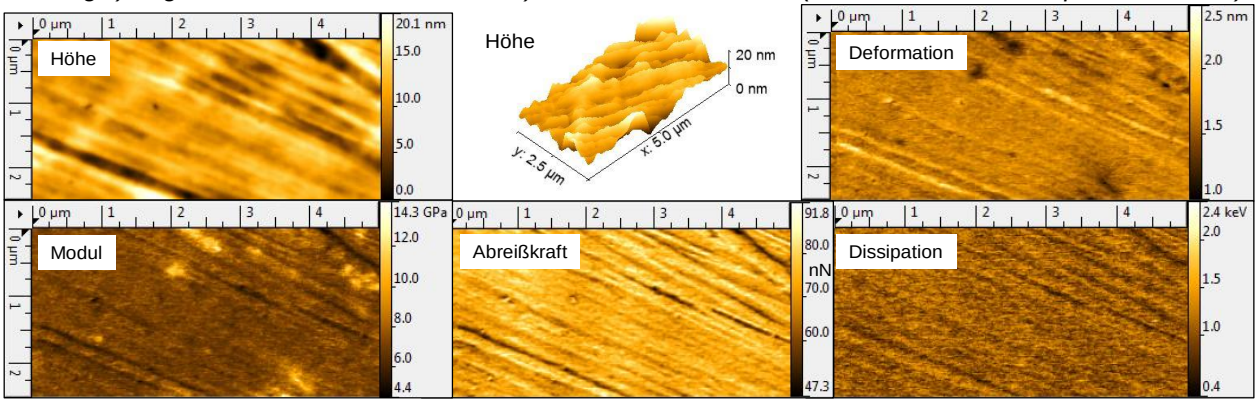
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 3) PeakForce 250 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



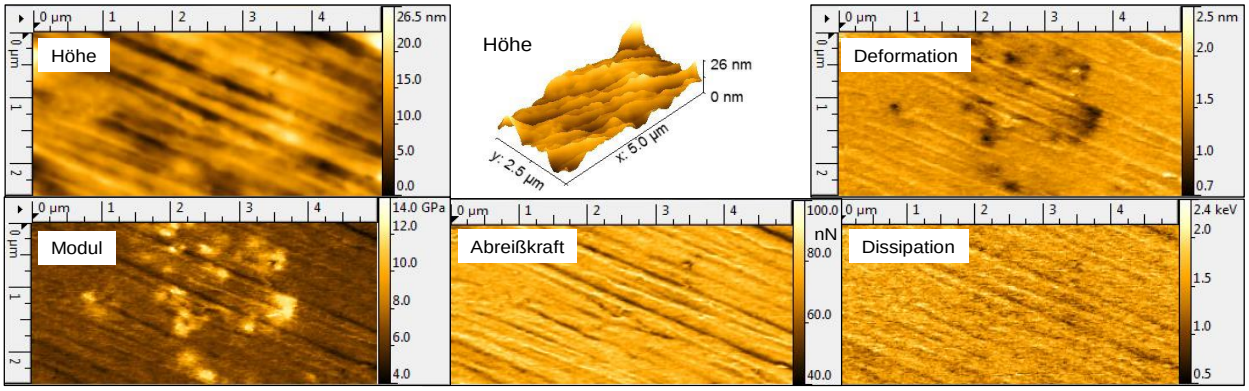
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 4) PeakForce 300 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



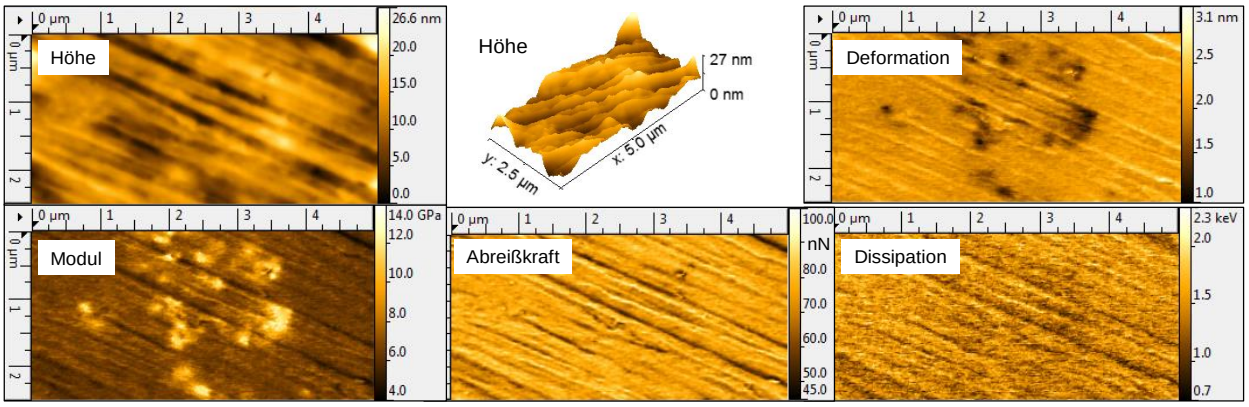
Messtag c), Signalkarten von 1. Messstelle: 5) PeakForce 150 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



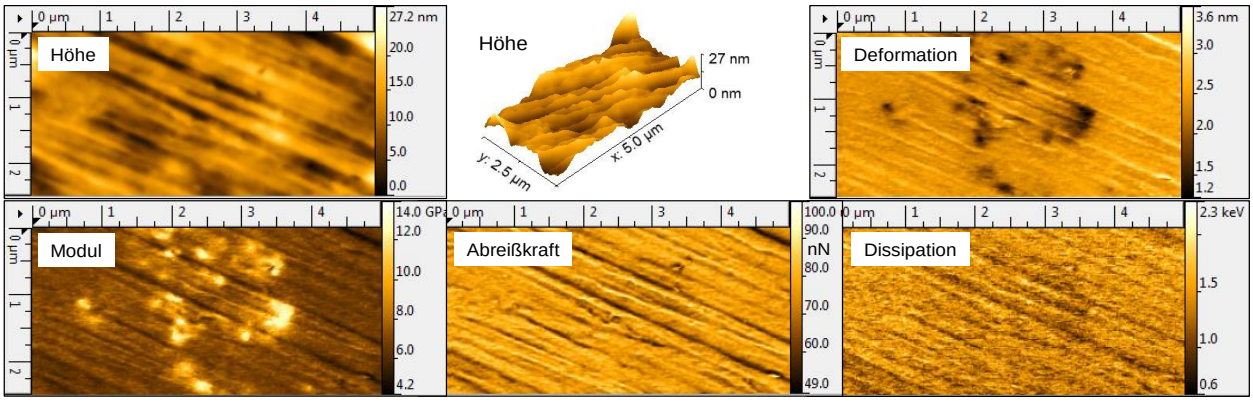
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 1) PeakForce 150 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



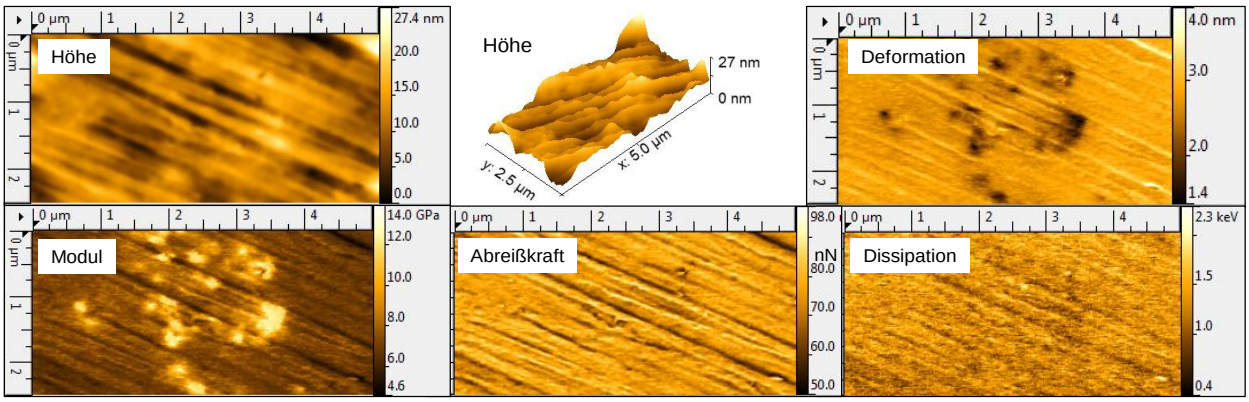
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 2) PeakForce 200 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



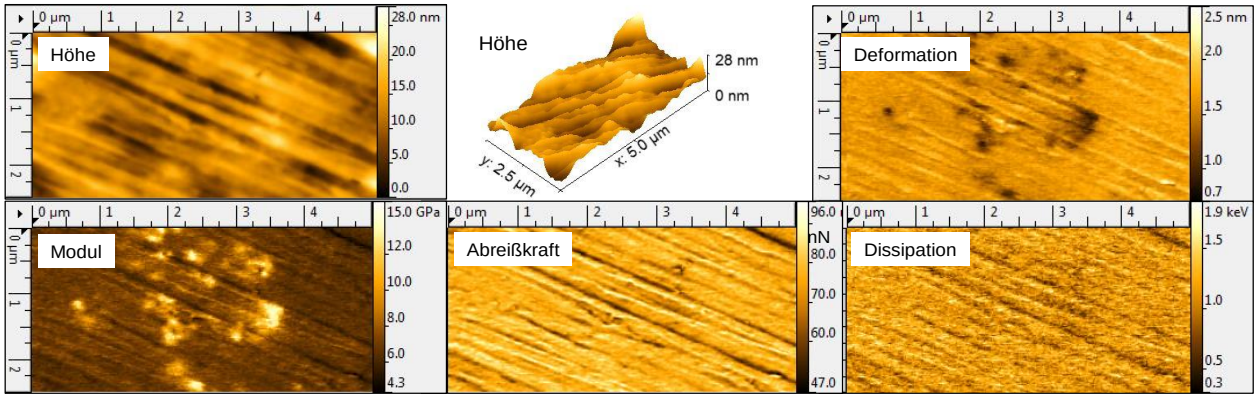
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 3) PeakForce 250 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



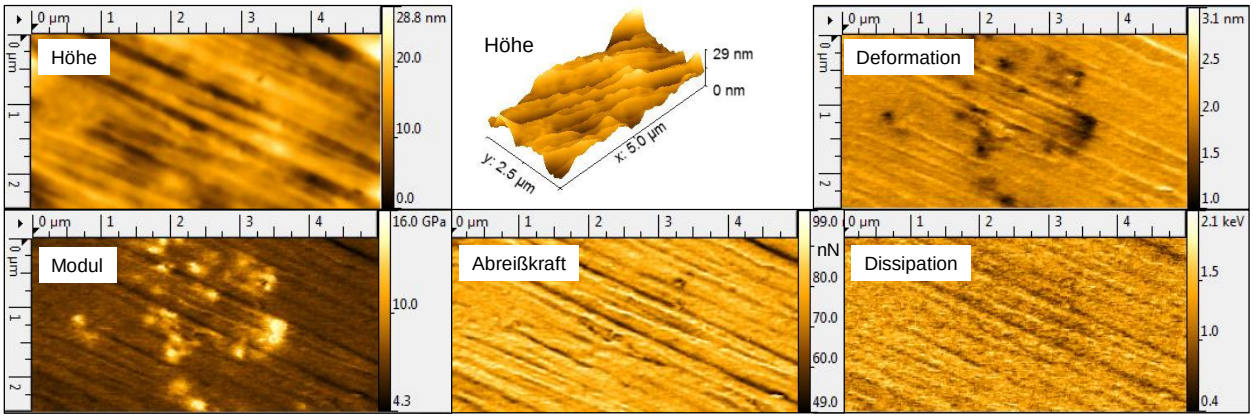
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 4) PeakForce 300 nN (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



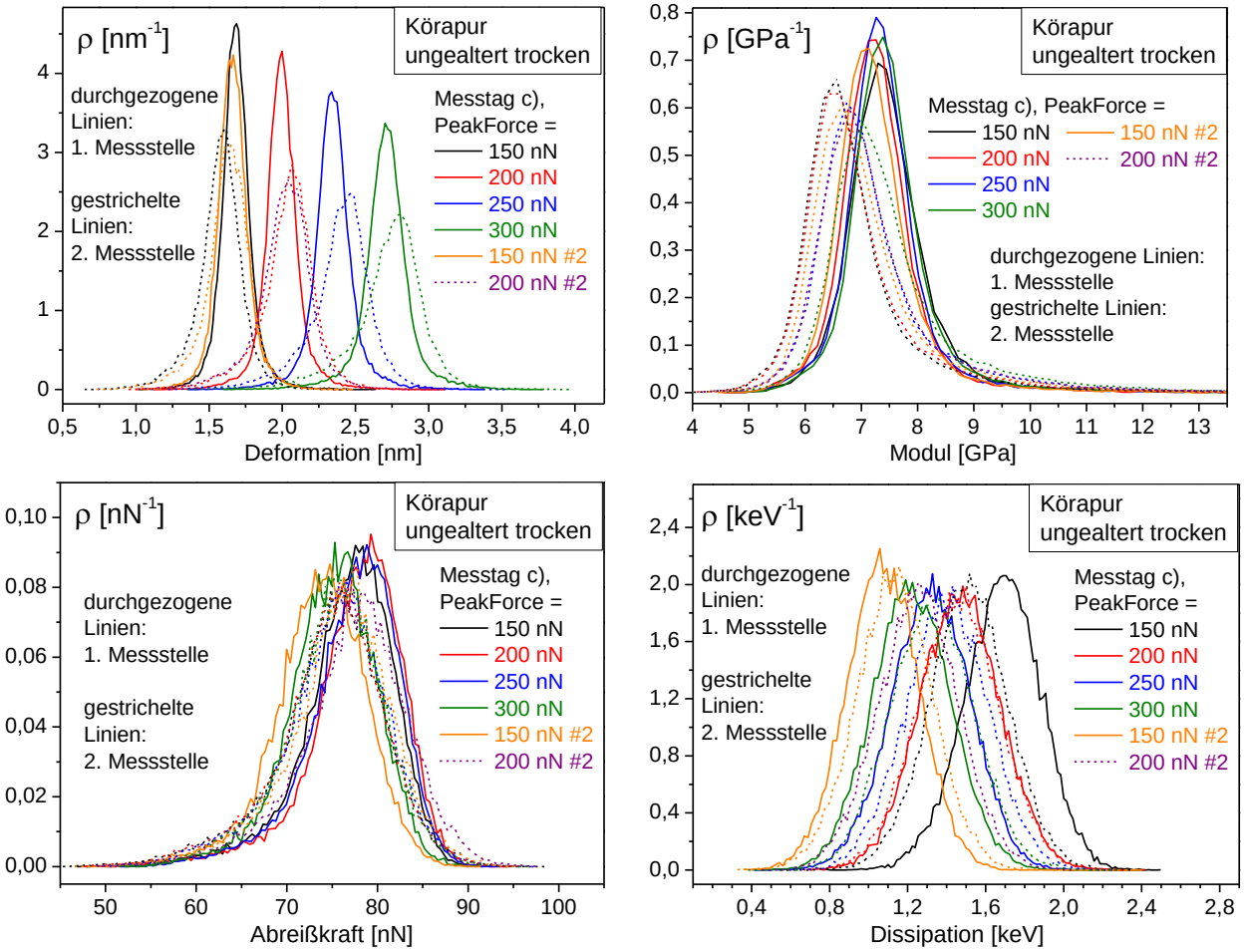
Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 5) PeakForce 150 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag c), Signalkarten von 2. Messstelle: 6) PeakForce 200 nN #2 (1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



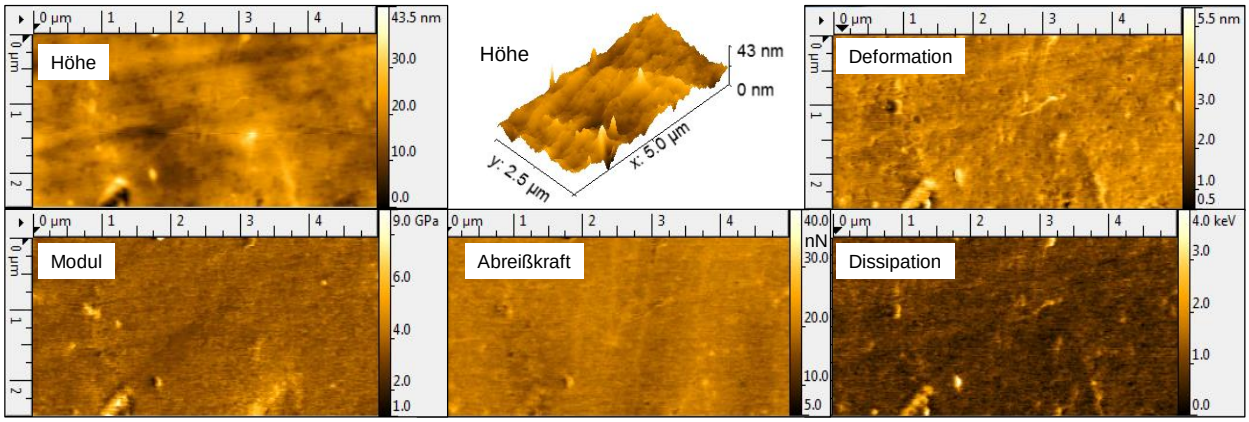
Messtag c), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



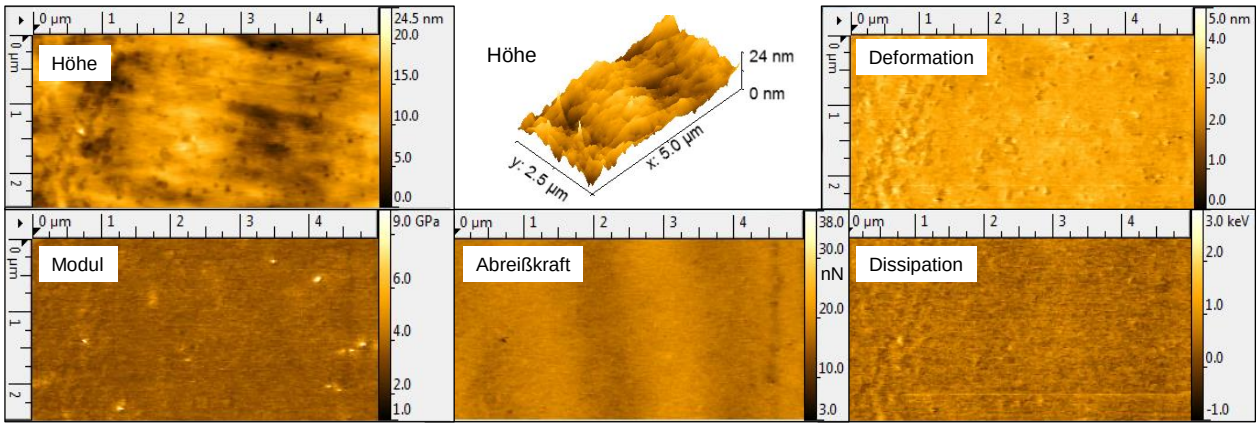
13.10.2.2 Messungen zu Kap. 8.2.4 und 9.2.4: trockener Referenzzustand von Körapur, Sonde #3

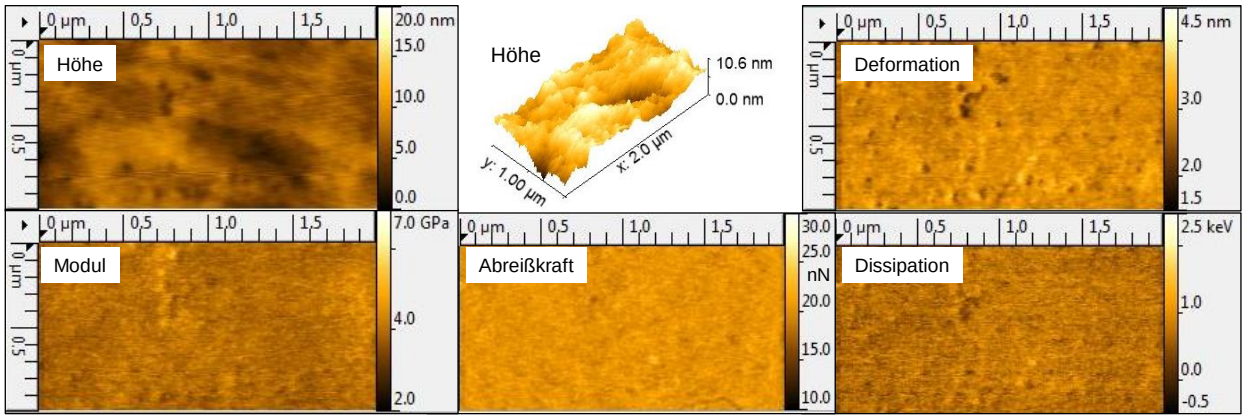
Nachfolgend werden die Signalkarten der 5 x 2,5 µm^2 großen Messstellen gezeigt (verwendet zur Erstellung der im Anschluss abgebildeten Häufigkeitsdichten) sowie Zooms (2 x 1 µm^2) innerhalb der Messstellen in einem jeweils möglichst flachen Bereich. Der Scan der 4. Messstelle erfolgte, im Gegensatz zu Stellen 1 – 3, *nach* Messung der feuchten Probe (s. Kap. 13.10.2.3), wobei unmittelbar davor bereits ein nicht erfolgreicher Scan an einer (nicht nummerierten) Messstelle erfolgt war.

Messtag e), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

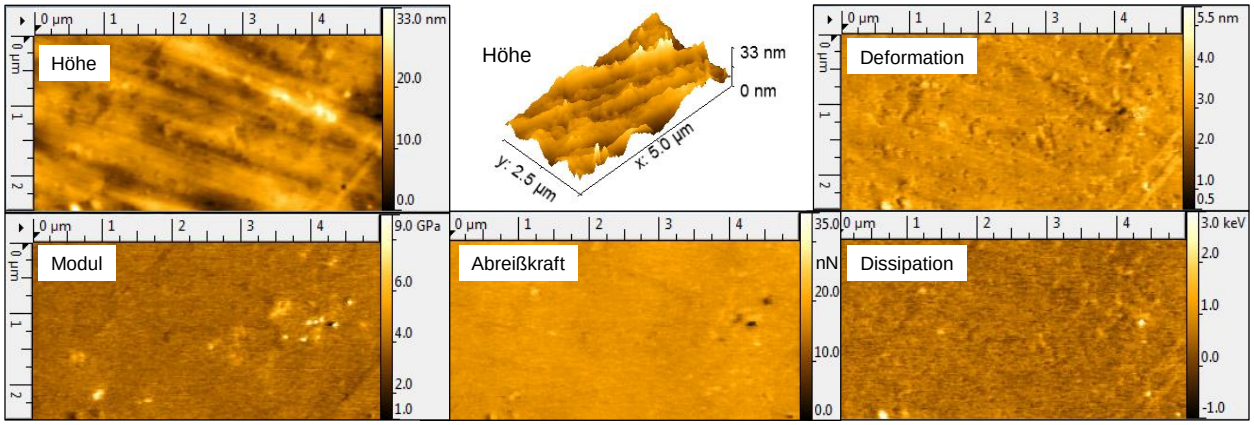


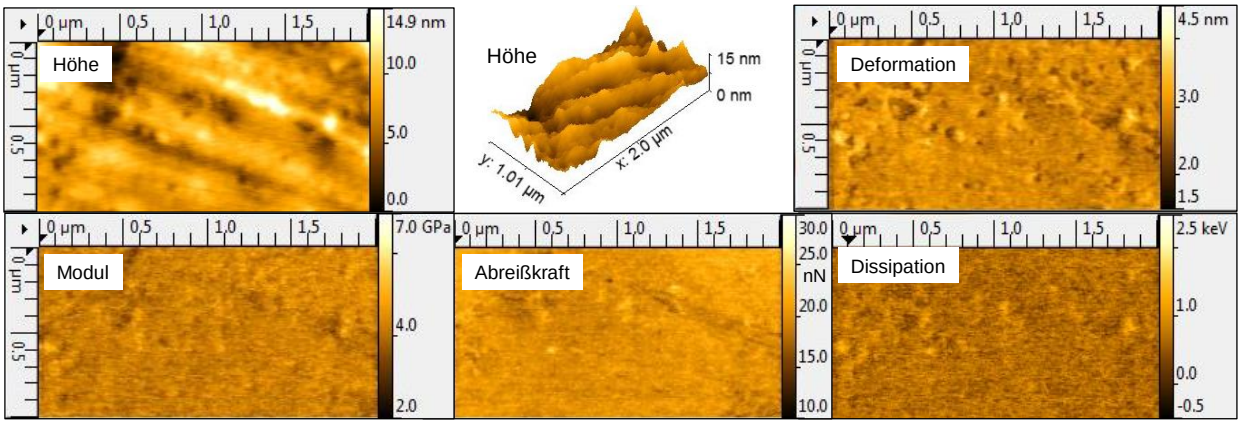
Messtag e), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



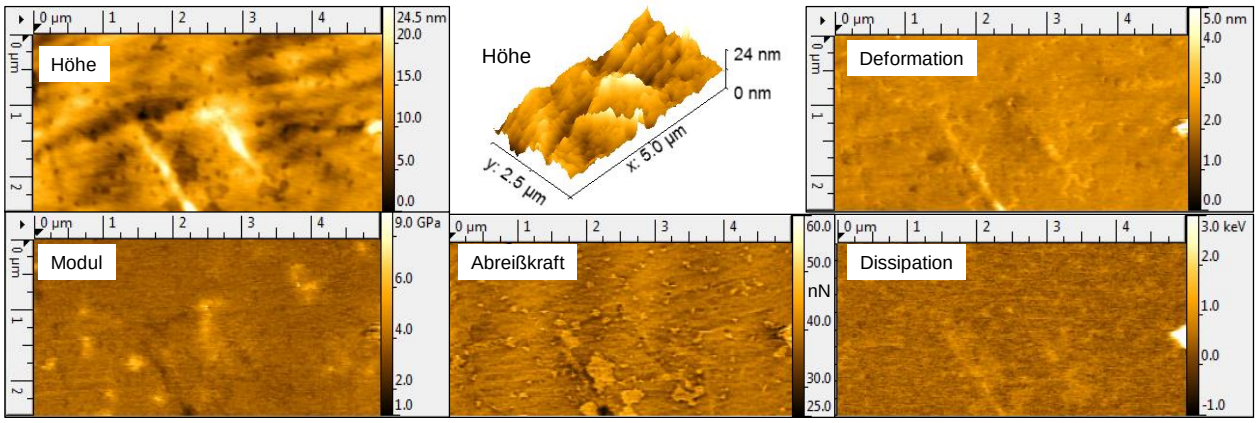


Messtag e), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

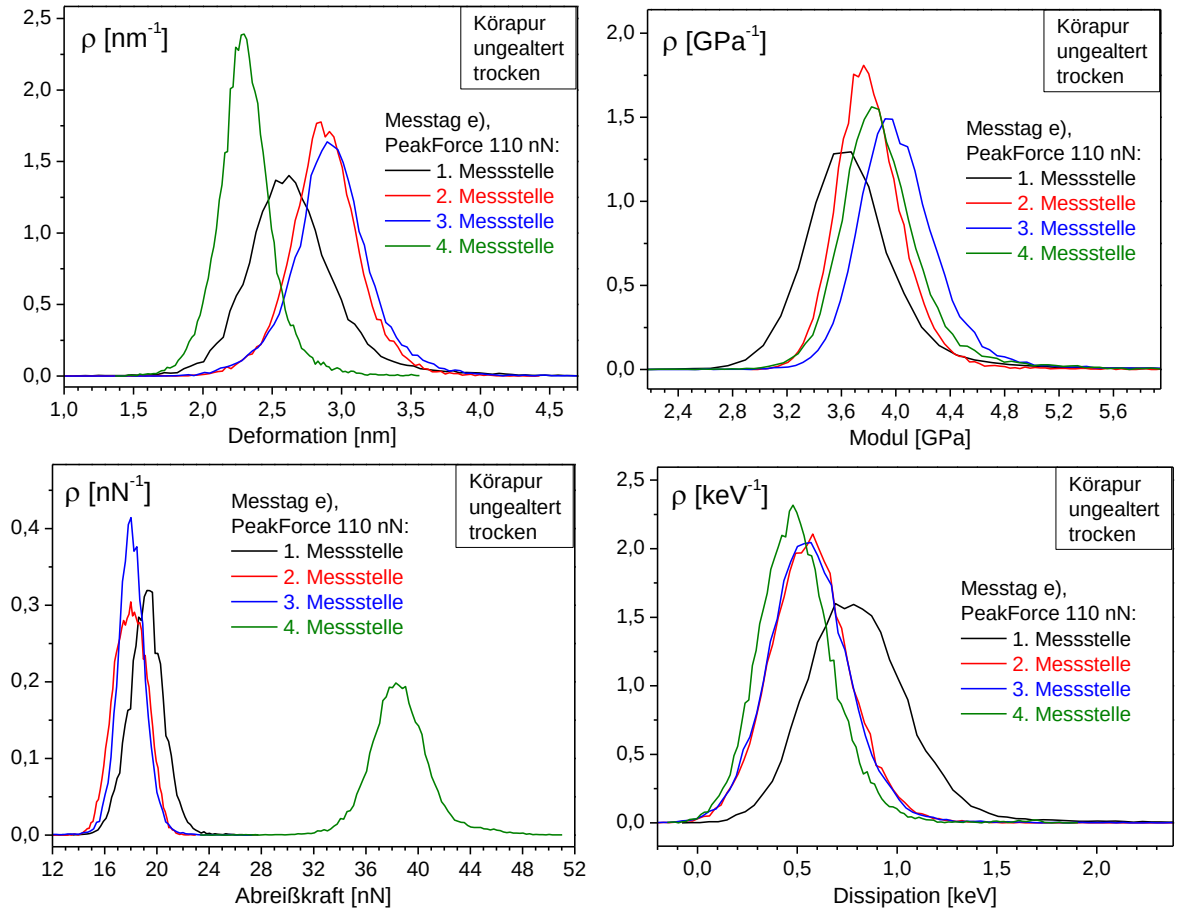




Messtag e), Signalkarten von 4. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



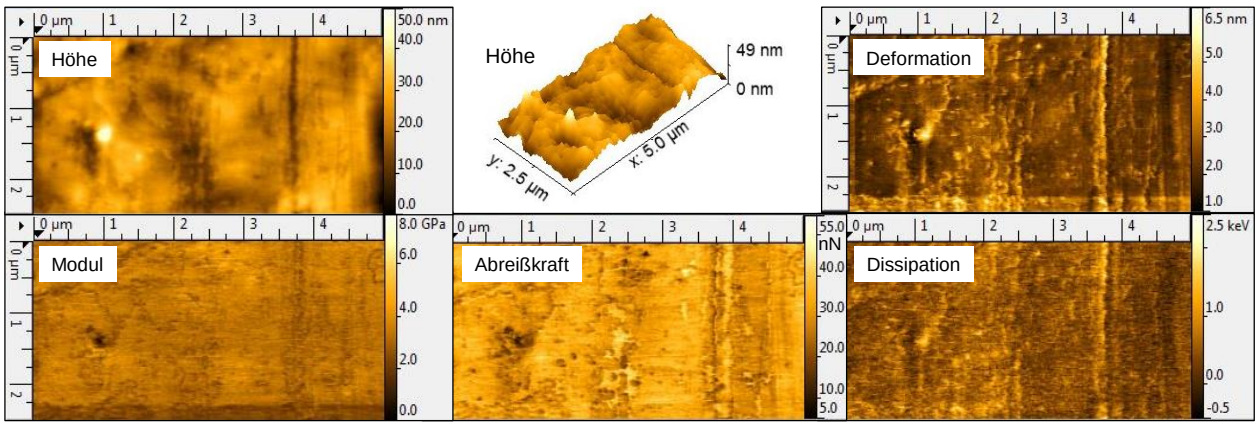
Messtag e), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

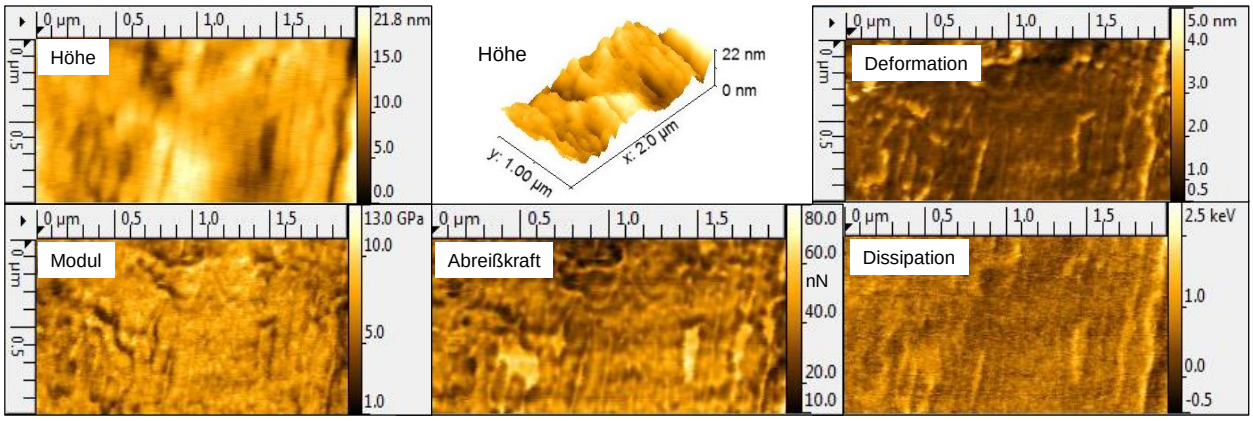


13.10.2.3 Messungen zu Kap. 8.2.4: feuchtes Körapur nach 2,5 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F., Sonde #3

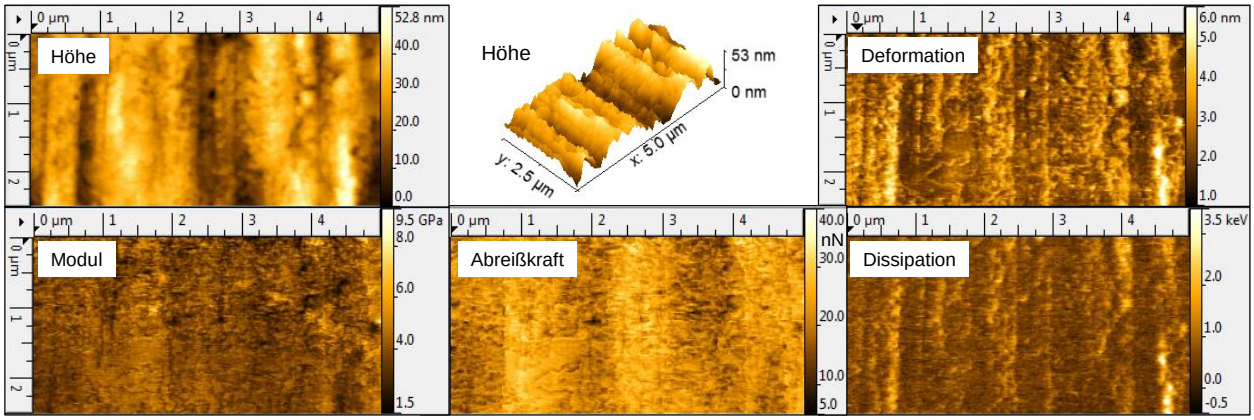
Nachfolgend werden die Signalkarten der 5 x 2,5 µm² großen Messstellen gezeigt (verwendet zur Erstellung der im Anschluss abgebildeten Häufigkeitsdichten) sowie Zooms innerhalb der Messstellen in einen jeweils möglichst flachen Bereich der Größe 2 x 1 µm².

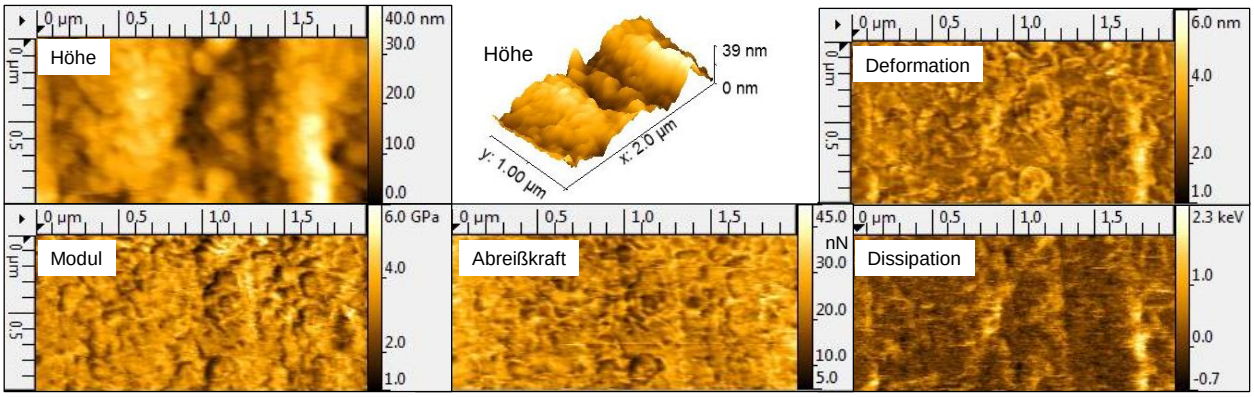
Messtag e), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



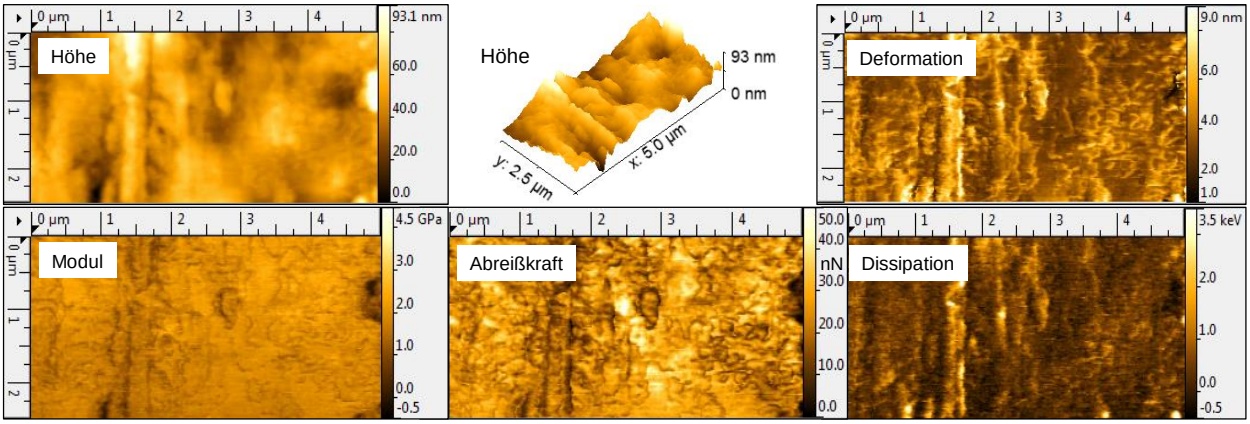


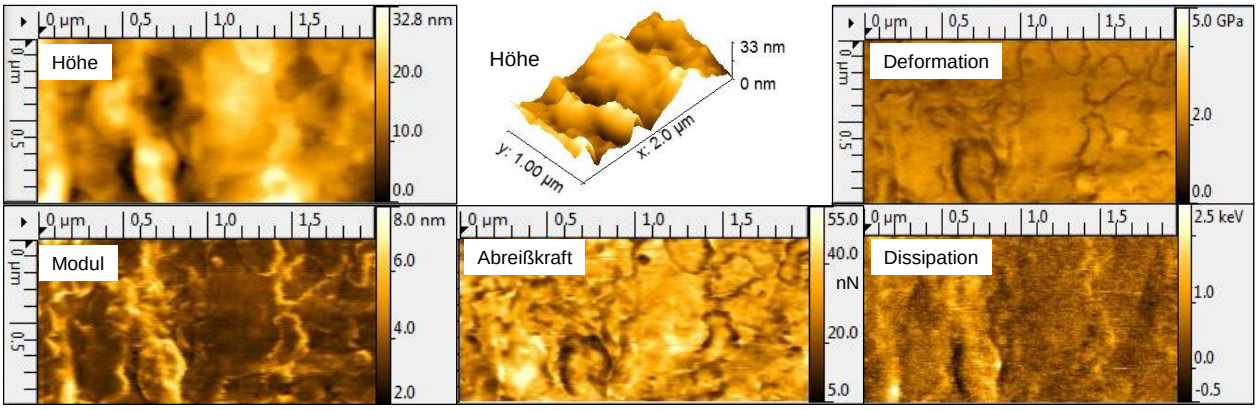
Messtag e), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



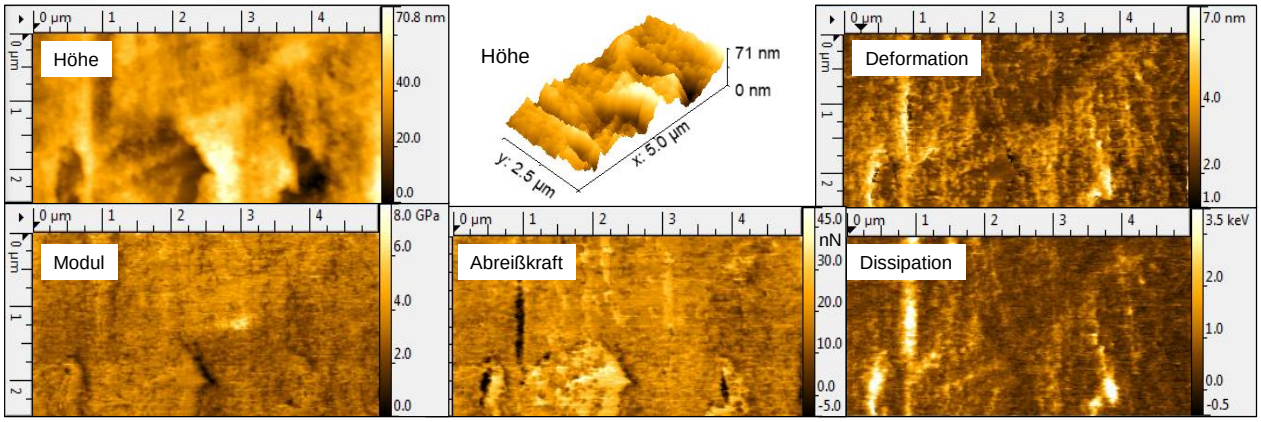


Messtag e), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

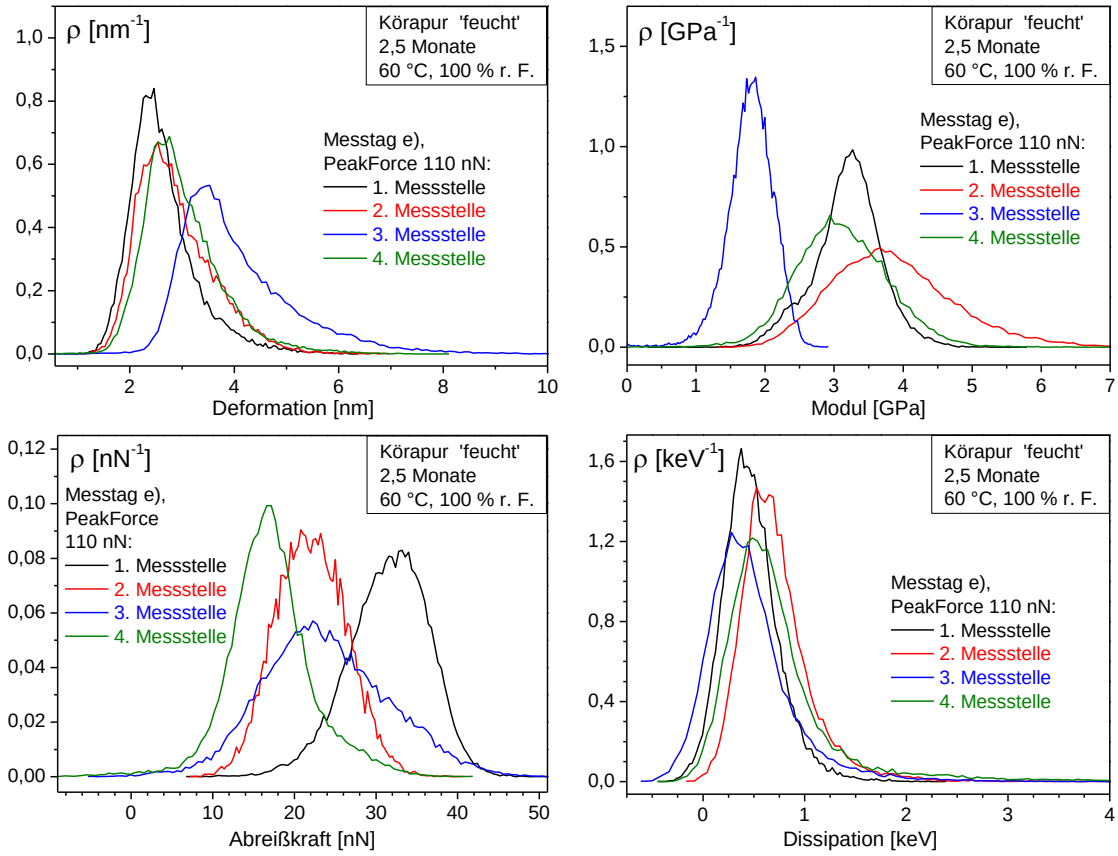




Messtag e), Signalkarten von 4. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



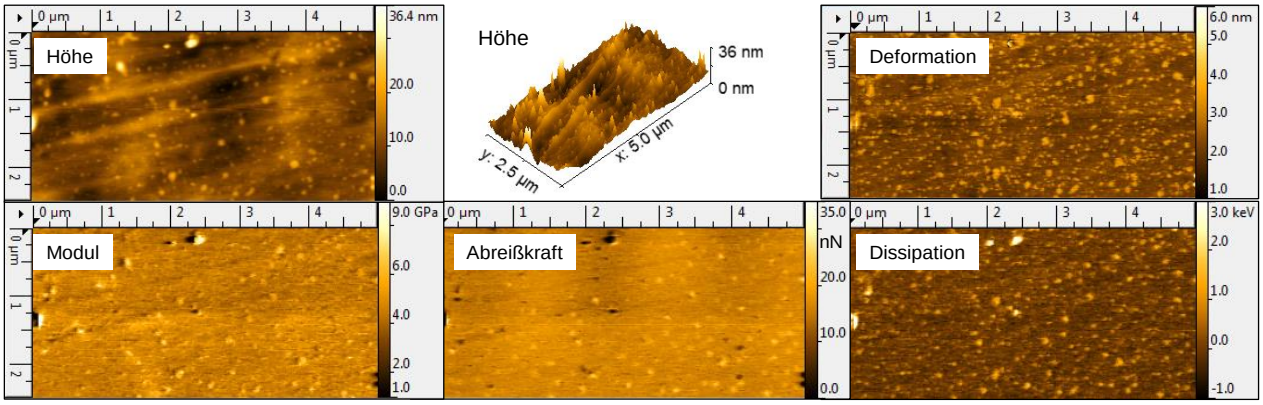
Messtag e), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



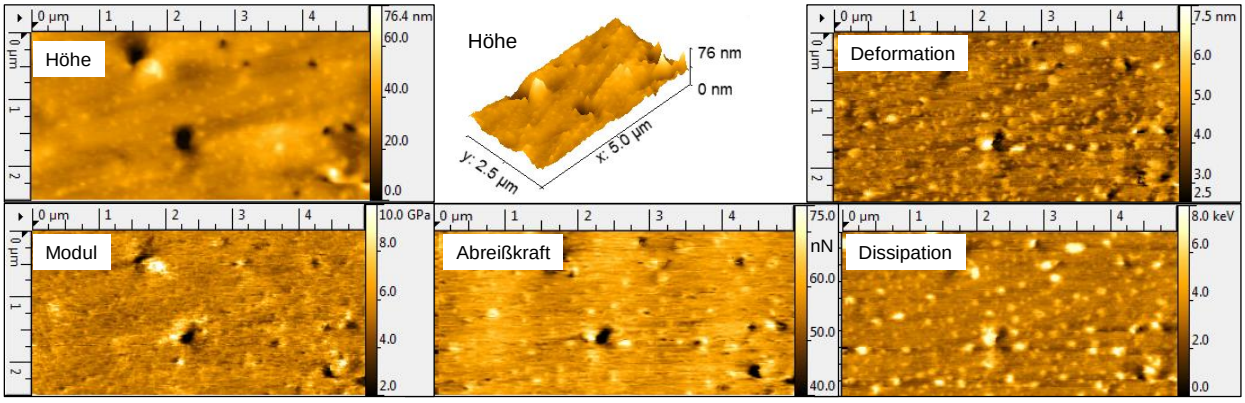
13.10.2.4 Messungen zu Kap. 9.2.4: Körapur nach 1 Monat Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #3

Die zweite Messstelle der 1 Monat gealterten Probe ergab einen Ausreißer, qualitativ in Form von nicht identifizierbaren ‚Punkten' in den Signalkarten und quantitativ in Form von stark abweichenden Häufigkeitsdichten im Vergleich zu den anderen beiden Messstellen. Die Signalkarten letzterer sind ebenfalls mit nicht zuordenbaren ‚Punkten' versehen; da diese sich jedoch nicht wesentlich auf die Häufigkeitsdichten auswirken (lediglich Hochdeformationsflanken, s. u.), wurden Stellen 1 und 3 bei der quantitativen Analyse (Kap. 9.2.4.2) berücksichtigt.

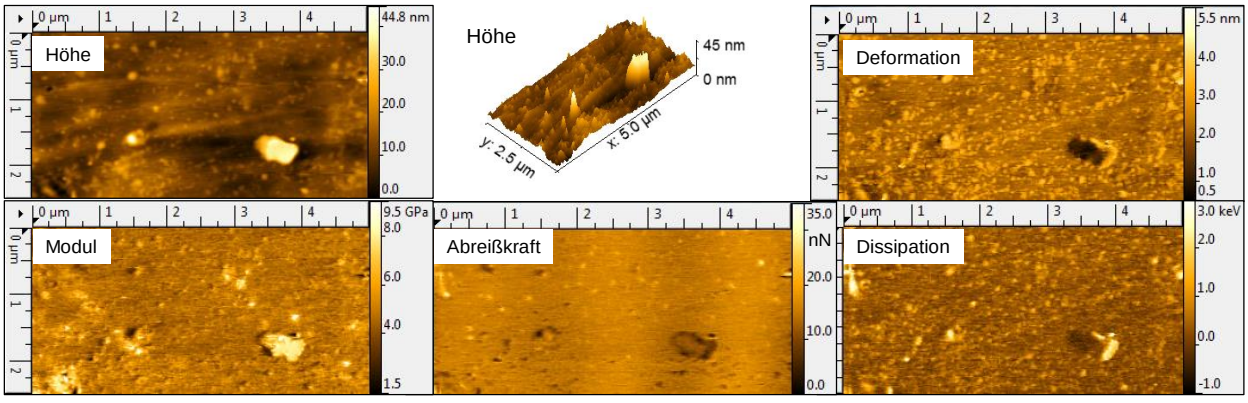
Messtag e), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



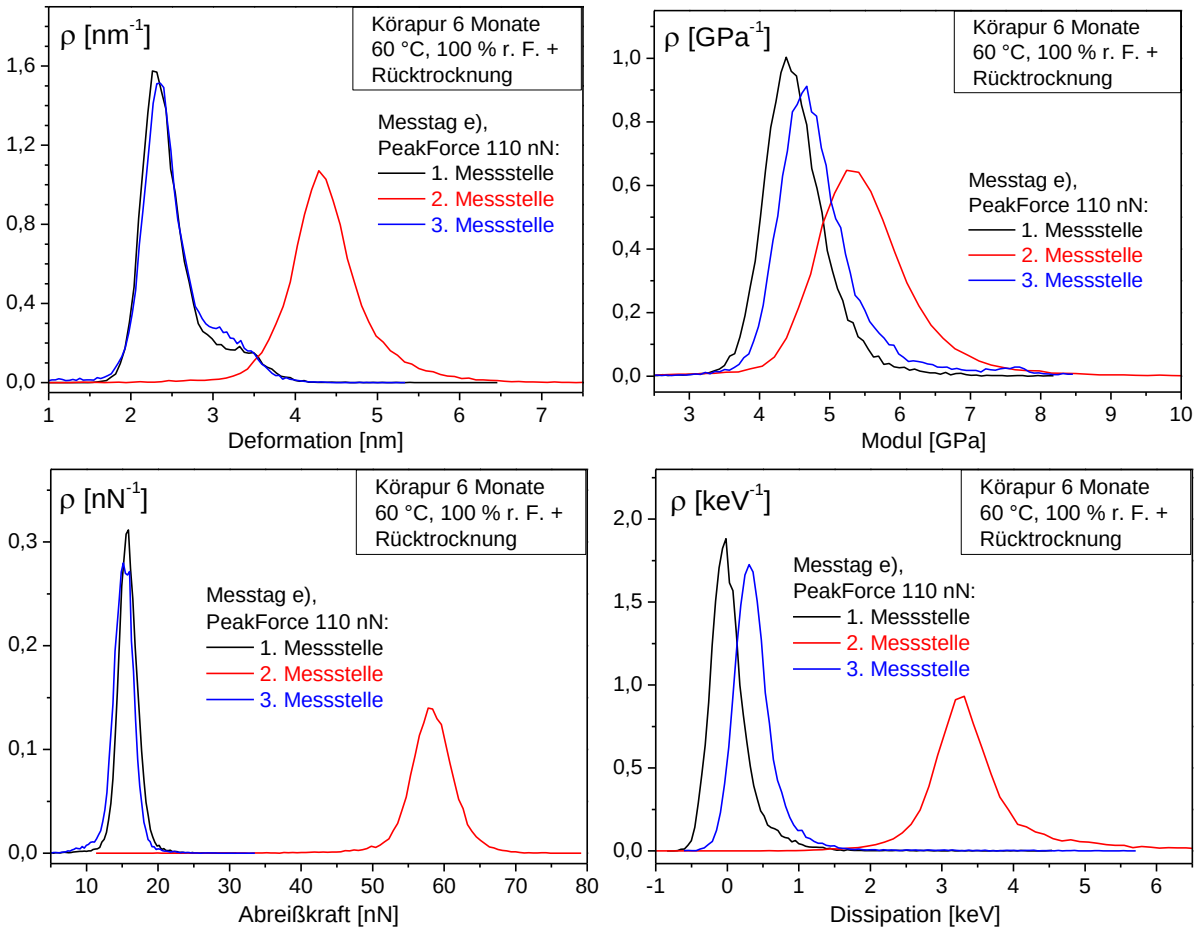
Messtag e), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag e), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



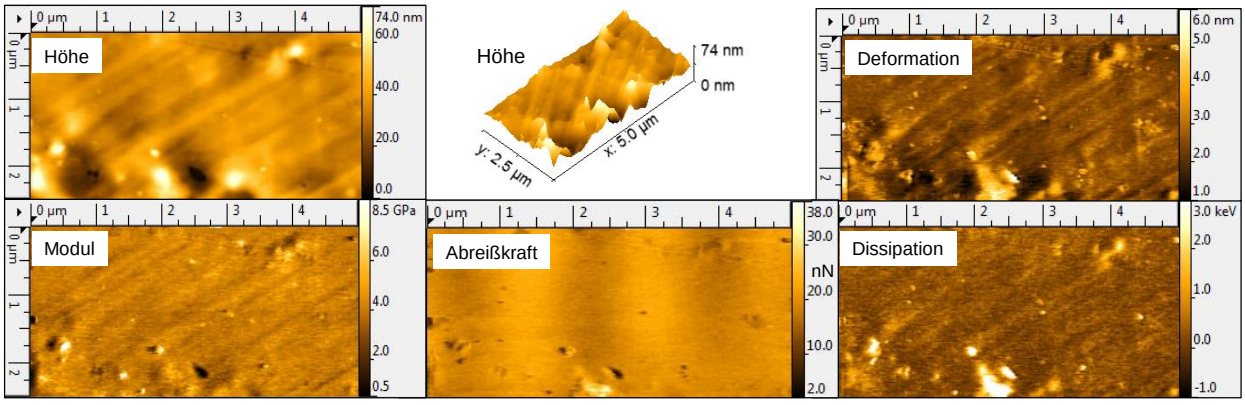
Messtag e), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

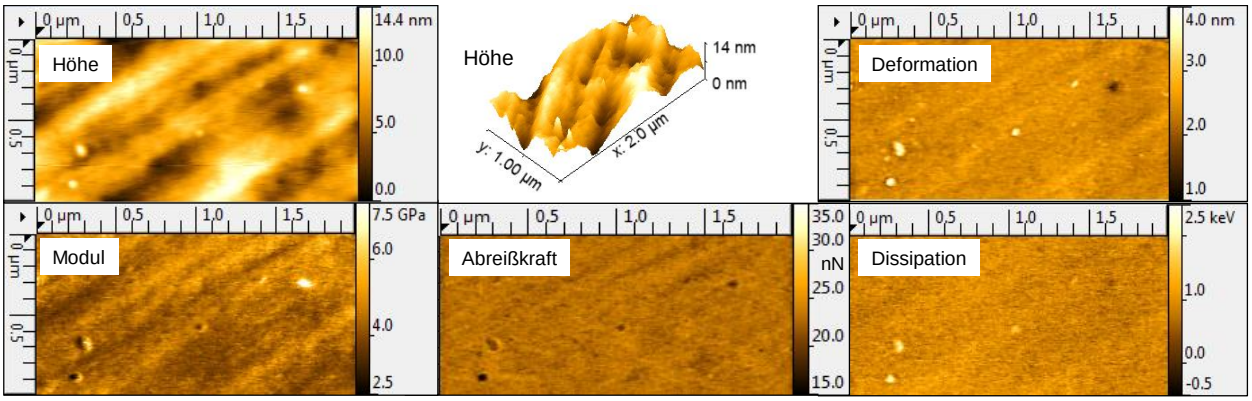


13.10.2.5 Messungen zu Kap. 9.2.4: Körapur nach 6 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #3

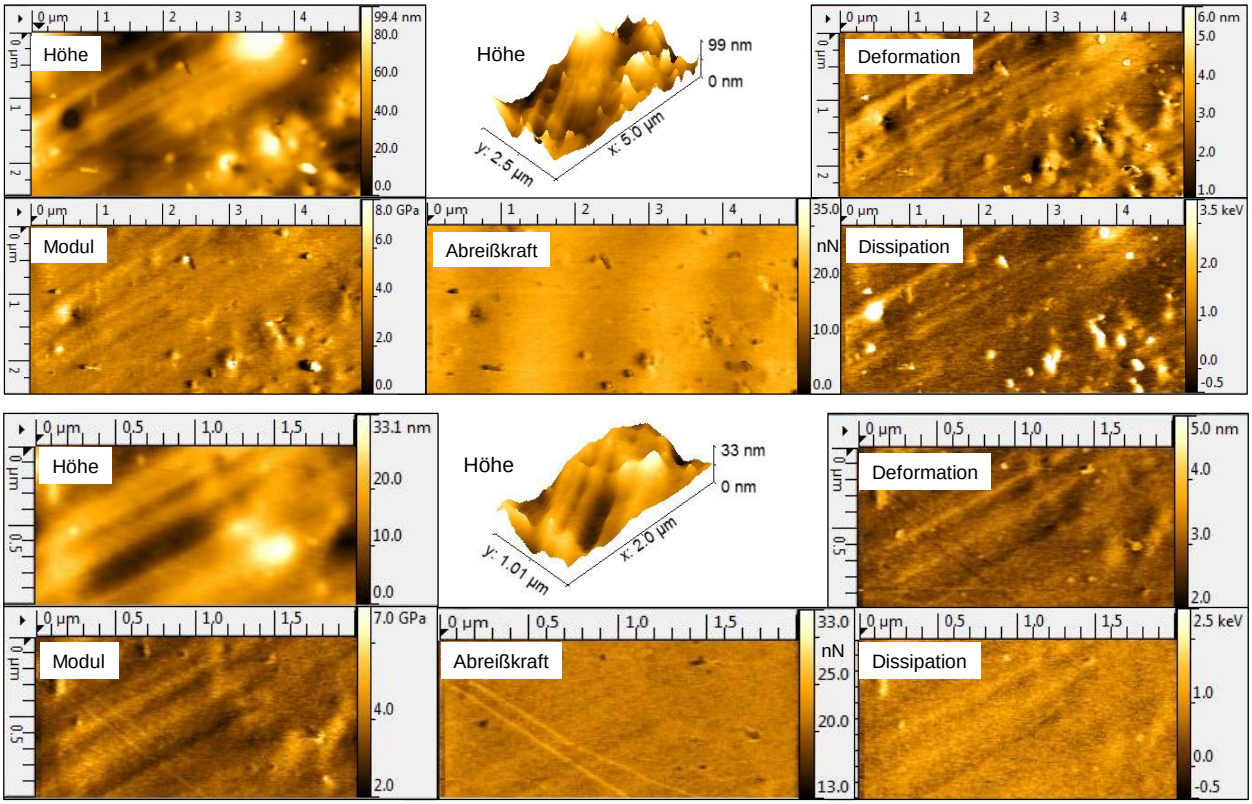
Nachfolgend werden die Signalkarten der 5 x 2,5 µm² großen Messstellen gezeigt (verwendet zur Erstellung der im Anschluss abgebildeten Häufigkeitsdichten) sowie Zooms innerhalb der Messstellen in einen jeweils möglichst flachen Bereich der Größe 2 x 1 µm².

Messtag e), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

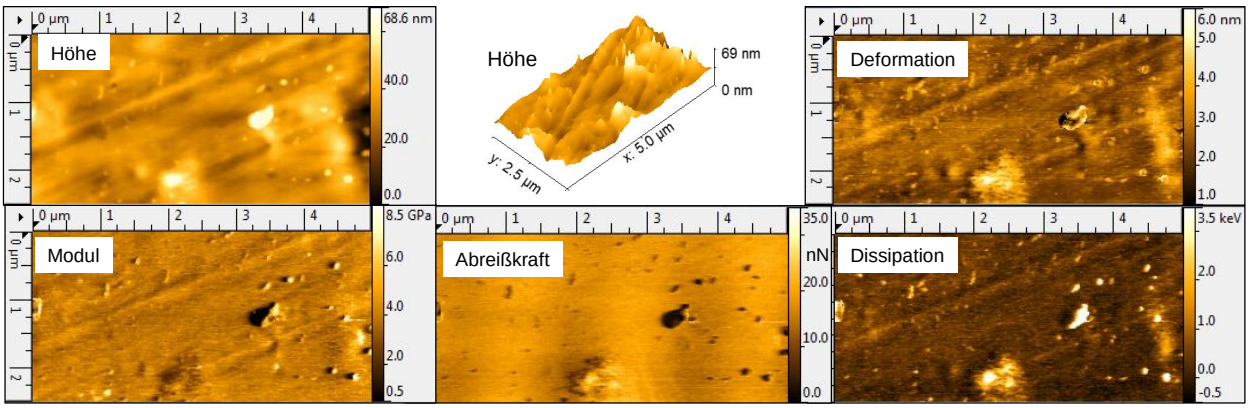


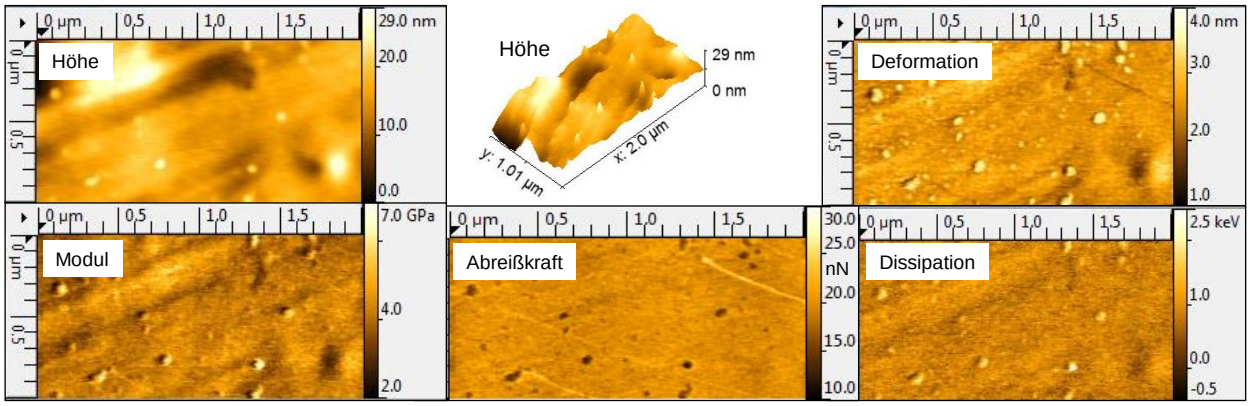


Messtag e), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

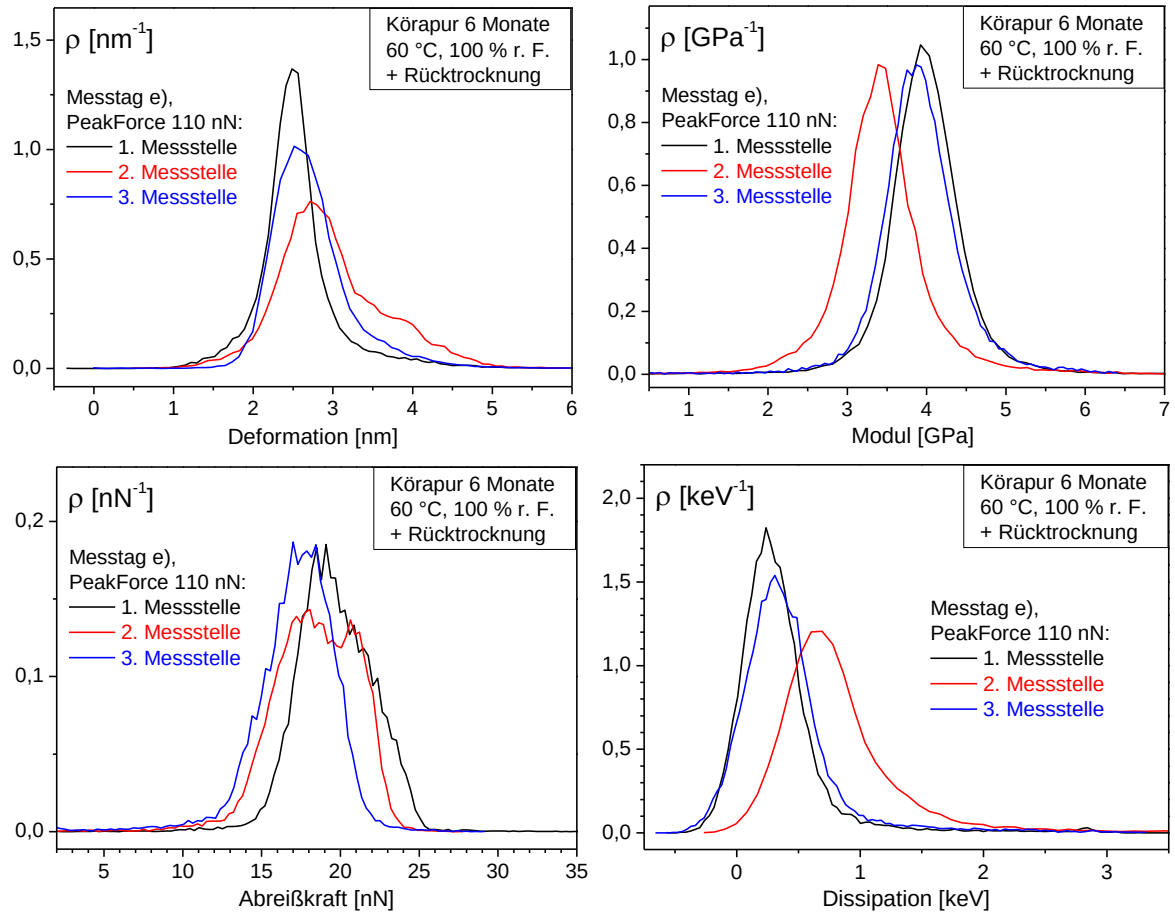


Messtag e), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)





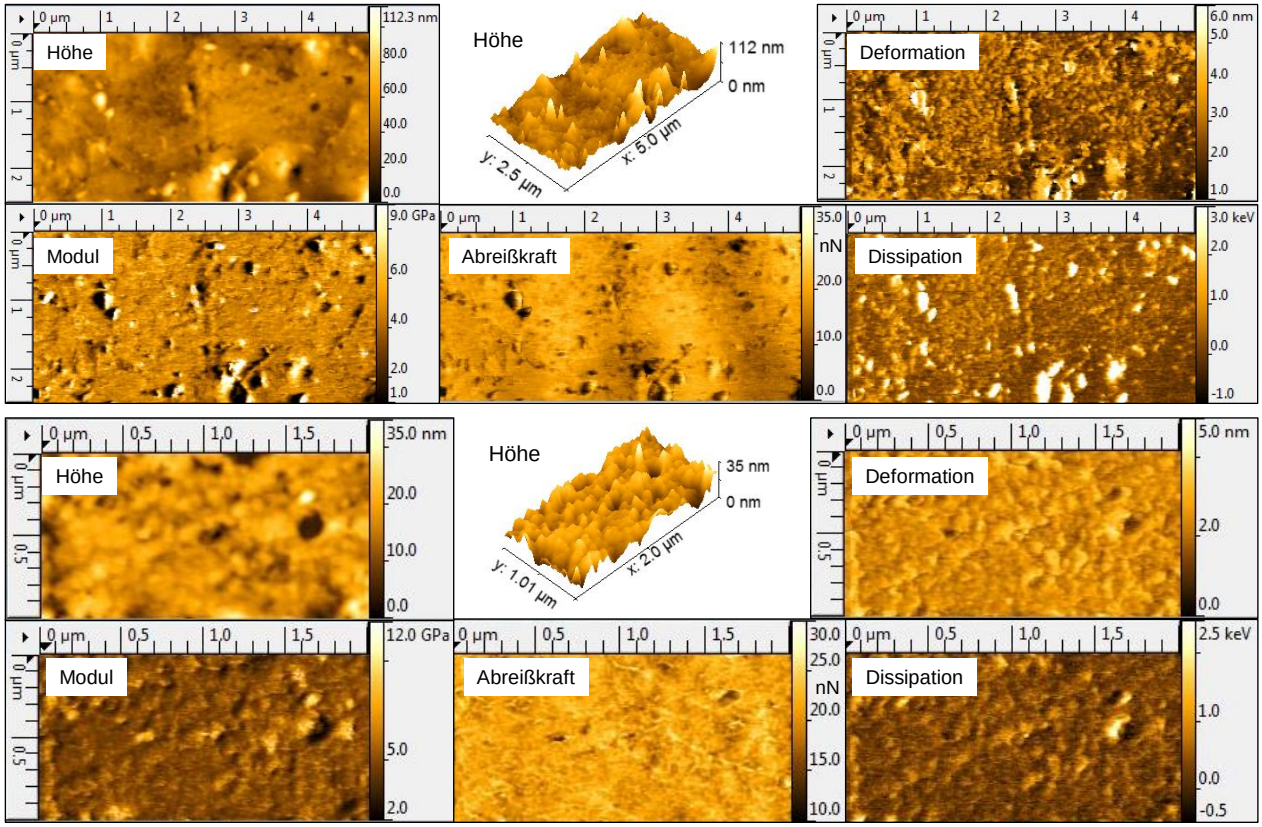
Messtag e), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



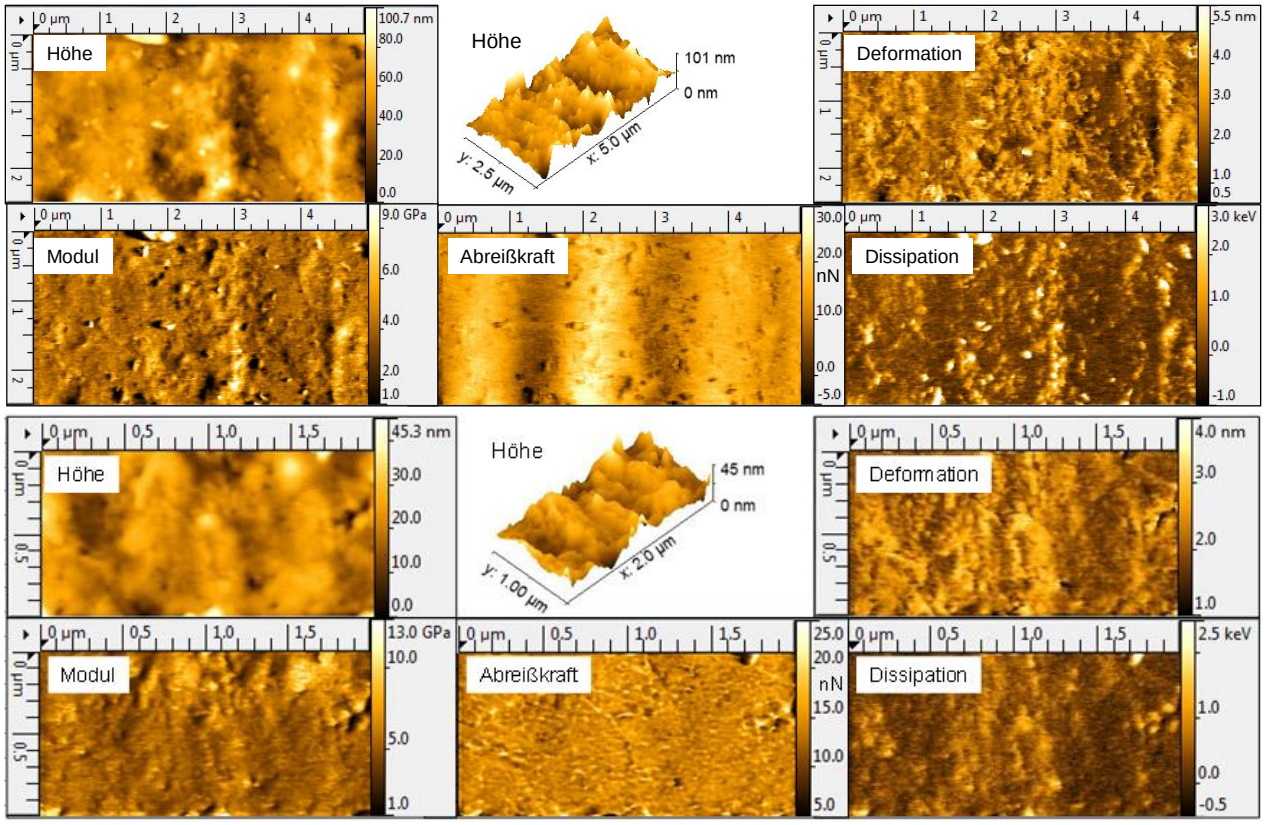
13.10.2.6 Messungen zu Kap. 9.2.4: Körapur nach 12 Monaten Alterung bei 60 °C, 100 % r. F. + Rücktrocknung, Sonde #3

Nachfolgend werden die Signalkarten der 5 x 2,5 µm² großen Messstellen gezeigt (verwendet zur Erstellung der im Anschluss abgebildeten Häufigkeitsdichten) sowie Zooms (2 x 1 µm²) innerhalb der Messstellen in einem jeweils möglichst flachen Bereich.

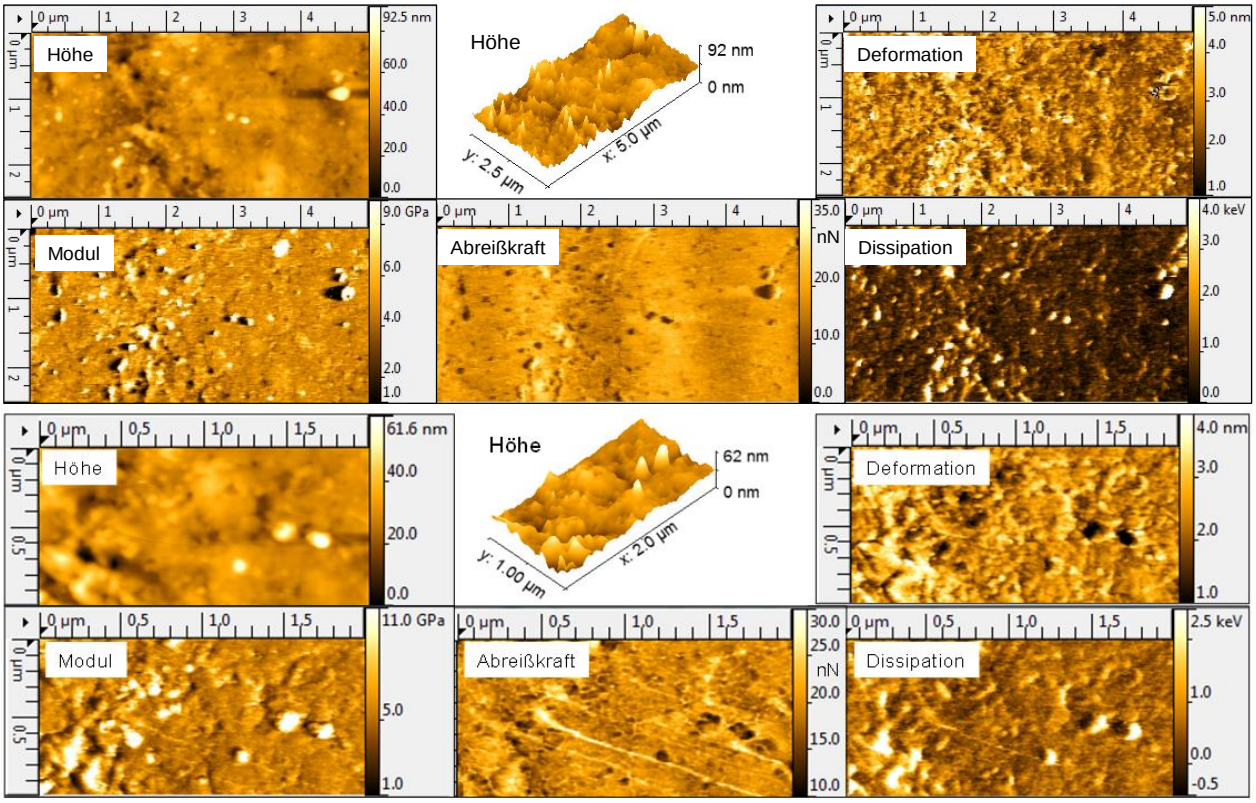
Messtag e), Signalkarten von 1. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag e), Signalkarten von 2. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag e), Signalkarten von 3. Messstelle (PeakForce 110 nN, 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)



Messtag e), Häufigkeitsdichten (von Scans der Größe 5 x 2,5 µm², 1 kHz, Oszillationsamplitude 100 nm)

