



HAL
open science

Nanocomposite: Effect of local perturbations on the properties of the material

Ravindrakumar Bactavatchalou

► **To cite this version:**

Ravindrakumar Bactavatchalou. Nanocomposite: Effect of local perturbations on the properties of the material. Material chemistry. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2007. German. NNT : . tel-00266719

HAL Id: tel-00266719

<https://theses.hal.science/tel-00266719>

Submitted on 25 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von
Ravindrakumar Bactavatchalou
Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums: 22.10.2007

Dekan: Prof. Dr. A. Schütze, Universität des Saarlandes

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Kruse, Universität des Saarlandes

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. J.K. Krüger, Université du Luxembourg

Prof. Dr. R. Pelster, Universität des Saarlandes

Prof. Dr. P. Alnot, Université Henri Poincaré Nancy I

Akad. Mitarbeiter: Dr. D. Rouxel, Université Henri Poincaré Nancy I

*À mes parents, qui m'ont toujours soutenu
et encouragé dans la voie que j'ai choisie.*

Résumé

La création de nouveaux matériaux, aux propriétés souhaitées, peut être obtenue par la combinaison de deux, trois ou plusieurs composants. L'évolution des matériaux, l'amélioration de leurs performances et l'extension de leurs fonctionnalités provoquent ainsi une augmentation de la variété des matériaux disponibles: c'est désormais l'usage qui détermine les propriétés du matériau et non l'inverse.

L'ajout de nanoparticules dans un polymère peut entraîner, quantitativement *via* la nanostructuration du polymère et qualitativement *via* leurs surfaces réactives, de nouvelles caractéristiques, qui ne se limitent pas à la simple addition des propriétés de chaque composant. Les interactions entre la surface des nanoparticules et les molécules du polymère peuvent être notamment à la base de la formation d'interphases, présentant des propriétés différentes de celles du polymère massif.

Afin de comprendre l'influence des nanoparticules dans les propriétés mécaniques, optiques et diélectriques du composite et plus particulièrement dans la création d'interphases, ce travail s'est intéressé à des systèmes composés de particules d' Al_2O_3 et de SiO_2 dans une résine d'époxyde. De tels matériaux, *a priori* simples, affichent des résultats surprenants présentés dans cette thèse.

Kurzfassung

Die Herstellung neuer Werkstoffe mit speziell auf den vorgesehenen Einsatz zugeschnittenen Eigenschaften kann durch die Kombination von zwei, drei oder mehr Materialkomponenten erreicht werden. Die Entwicklung solcher Komposite, ihre Leistungsverbesserung und die Ausweitung ihrer Funktionalität eröffnen neue Einsatzgebiete: Die gewünschte Verwendung legt die Materialeigenschaften fest und nicht umgekehrt.

Das Hinzufügen von Nanoteilchen in ein Polymer bewirkt quantitativ durch lokale Strukturänderungen und qualitativ durch die reaktive Oberfläche der Nanoteilchen neue, einzigartige Eigenschaften, welche nicht durch ein einfaches Mischungsmodell erklärt werden können. Die Wechselwirkungen zwischen der Nanoteilchenoberfläche und den Polymermolekülen sind die Ursache für das Auftreten von Interphasen, deren spezifische Eigenschaften sich vom Bulkverhalten des Polymers unterscheiden.

Um den Einfluss der Nanoteilchen auf die mechanischen, optischen und dielektrischen Eigenschaften der Komposite zu verstehen, insbesondere im Hinblick auf die Entstehung von Interphasen, werden Komposite bestehend aus Al_2O_3 - oder SiO_2 -Nanoteilchen und einer Epoxidharzmatrix untersucht. Solche *a priori*, relativ einfache Nanokomposite zeigen unerwartete Ergebnisse, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

Abstract

Creation of new materials with tailor-made properties can be achieved by the combination of two, three or more components. Their development, improvement in performance and the extension of their functionalities have enlarged the diversity of these materials: The desired purpose will define the properties of the used materials and not vice-versa. The inclusion of nanoparticles in a polymer can lead quantitatively via the occurring local structure and qualitatively via the reactive surfaces of the particles to new physical properties, which are not just a simple superposition of the properties of the single components. The interactions between the nanoparticles' surfaces and the polymer molecules are the reason for the formation of interphases, which differ in their specificities from the polymer bulk.

To understand the effect of nanoparticles on the mechanical, optical and dielectric properties of composites, and moreover the formations of interphases, an, at first believed, rather simple nanocomposite produced by including Al_2O_3 - or SiO_2 -nanoparticles in an industrially common epoxy resin is studied. Such materials, *a priori* simples show surprising results, which will be discussed in this PhD Thesis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung: Wieso Nanokomposite?	9
2	Beschreibung der untersuchten Nanokomposite	17
2.1	Die Ausgangsmaterialien	19
2.1.1	Die Epoxidharze	19
2.1.2	Die benutzten Nanopartikel	24
2.2	Herstellung von Nanokompositen	25
3	Erste Ergebnisse und Problematik	29
3.1	Optische Eigenschaften von inhomogenen Materialien	32
3.1.1	Ursache der leichten Opazität der Komposite	32
3.1.2	Optische Eigenschaften der Nanokomposite	34
3.2	Beeinflussung der DGEBA Kristallisation durch Nanoteilchen	41
3.3	Elastische Eigenschaften von inhomogenen Materialien	43
3.3.1	Elastizität inhomogener Festkörper	43
3.3.2	Erste Ergebnisse zur Elastik der Nanokomposite	47
3.4	Arbeitshypothese - Motivation	49
4	Experimentelle Methoden	51
4.1	Die Brillouin-Streuung	53
4.1.1	Einführung in die Brillouin Spektroskopie	53
4.1.2	Das Spektrometer	56
4.2	Die Dielektrische Spektroskopie	59
4.2.1	Grundlagen	59
4.2.2	Dielektrische Spektroskopie	64

4.3	Die Refraktometrie	68
4.3.1	Refraktometrie: Grundlage	68
4.3.2	Abbemat-Refraktometer: höchste Messgenauigkeit	70
5	Zur Natur des intrinsischen Glasübergangs	71
5.1	Problematik	74
5.2	Einleitung zu den Relaxationsprozessen	80
5.3	Verhalten des geklemmten mechanischen Moduls in der Nähe des Glasübergangs	82
5.4	Verhalten der dielektrischen Suszeptibilität in der Nähe des Glasübergangs	85
5.5	Zeitverhalten in der Nähe des Glasübergangs	92
6	Quasistatische und statische Eigenschaften von Nanokompositen	95
6.1	Elastische Eigenschaften der Nanokomposite	99
6.1.1	Die reine Matrix: Epoxidharz DGEBA DER331	101
6.1.2	Vergleich mit Epoxidharz DGEBA DER332	106
6.1.3	Nanokomposite: DER331 + Nanopartikel	107
6.2	Die generalisierte Cauchy Relation (gCR) der Nanokomposite	113
6.3	Dielektrische Eigenschaften (DK) der Komposite	126
7	Dynamische Eigenschaften der Nanokomposite	133
7.1	Der dynamische Glasübergang: α -Relaxation	136
7.1.1	Vergleich der Messmethoden	136
7.1.2	Vergleich zwischen Epoxidharzen und Nanokompositen	140
7.2	Verhalten der Sekundärrelaxationen	142
7.2.1	Das Harz DER331	142
7.2.2	Vergleich DER331/DER332	144
7.2.3	Nanopartikel in der DER331 Matrix	146
8	Zusammenfassung	149
8.1	Der intrinsische Charakter des Glasübergangs	150
8.2	Wirkung der Grenzfläche	152
8.2.1	Räumliche Beschränkung	152
8.2.2	Grenzflächen-Wechselwirkung	153

8.3	Konsequenz der Arbeit	156
A	Viskosität der untersuchten Materialien	167
B	Fitverfahren für DES Untersuchungen	169
B.1	Theoretische Modelle	169
B.2	Prinzip des Simultanfits des Real- und Imaginärteils einer Suszeptibilität .	171
C	Infrarot-Untersuchungen an Nanokompositen	173
C.1	Vergleich DER331/DER332	173
C.2	Vergleich DER331+2-vol%-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	174

Kapitel 1

Einleitung: Wieso Nanokomposite?

Die vorliegende Arbeit resultiert aus einer florierenden Kooperation zwischen der Universität Henri Poincaré Nancy I, der Universität des Saarlandes und der Universität von Luxemburg im Rahmen des L.E.R.U.S.L.L. (Laboratoire Européen de Recherche Sarre-Lor-Lux). Betreut wurde sie von Prof. Patrick Alnot (Nancy), Prof. Jan K. Krüger (Saarbrücken / Luxemburg) und Prof. Roland Sanctuary (Luxemburg).

Diese Zusammenarbeit führte bereits in verschiedenen Forschungsthemen mehrfach zu gemeinsamen Publikationen [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositmaterialien stehen im Zentrum des Interesses meiner Doktorarbeit. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Entstehung und den Eigenschaften von Interphasen und der Studie der Materialien in beschränkten Dimensionen. Über die reine Charakterisierung physikalischer Phänomene in Nanokompositen hinaus soll diese Arbeit vor allem mögliche Wege zur Erzeugung dieser Materialien mit verbesserten oder neuen funktionellen Eigenschaften eröffnen.

Nanokompositmaterialien weichen in ihrem physikalischen Verhalten oft erheblich von dem der puren Komponenten ab. Einer der Gründe dieser Variation in den funktionellen Eigenschaften ist das Auftreten von Interphasen zwischen den Komponenten des Nanokomposits. In meiner Diplomarbeit [7] habe ich die Existenz solcher mechanischen Interphasen für den Fall einer zentimeterdicken Epoxidschicht auf verschiedenen Substraten, beispielsweise Aluminiumoxid, nachgewiesen. Diese Interphasen, welche unter Verwendung der Brillouinspektroskopie sichtbar wurden und überraschenderweise von

der Größenordnung einiger hundert Mikrometer waren, weisen ein vom Bulk verschiedenes mechanisches Verhalten auf und bewirken so veränderte Eigenschaften des Materials.

Die Zugabe von Nanoteilchen mit reaktiver Oberfläche in eine Polymermatrix sorgt für weitere Variationen in den physikalischen Eigenschaften des untersuchten Materials. Tatsächlich weisen die Komposite eine große Menge an Nanoteilchen-Matrix-Grenzflächen auf, sowie geringe Distanzen zwischen verschiedenen Partikeln (diese hängen von der Konzentration der Nanoteilchen im Matrixmaterial ab, sie können auch kleiner als der mittlere Durchmesser der Nanopartikel sein). Aus diesem Grunde spielen die im Falle von Grenz- und Oberfläche auftretenden physikalischen Effekte eine nicht zu vernachlässigende Rolle für das mechanische Verhalten dieser Materialien.

Die überraschenden Eigenschaften der von Bernd Wetzels am IVW Kaiserslautern studierten *Epoxid*-Nanokomposite verdeutlichen dies anschaulich. Die Epoxidmatrix wird durch die Anwesenheit von Al_2O_3 -Nanopartikeln mechanisch verstärkt wodurch das Nanokomposit viel größere elastische Konstanten aufweist, also härter ist. Intuitiverweise würde man gleichzeitig eine größere Fragilität des Materials vermuten, doch im Gegenteil, durch die Einfüllung von Nanoteilchen weist das Epoxid eine höhere Schlagzähigkeit auf und ist somit bei einer höheren Härte gleichzeitig weniger spröde. Die Verbesserung in der Schlagzähigkeit wäre (zum Teil) darauf zurückzuführen, dass die eingefüllten Nanoteilchen kleinere elastische Konstanten besitzen als die Matrix, was nicht den Fall bei unserem untersuchten Material ist. Eine gleichzeitige Verbesserung in diesen zwei sich *widersprechenden* Eigenschaften (höhere Härte und ebenfalls verbesserte Schlagzähigkeit) kann nur durch die Existenz einer dritten Phase (Interphase zwischen Partikel und Epoxid) im Material erklärt werden. Diese dritte Phase ist verantwortlich für die erhöhte Schlagzähigkeit. Bernd Wetzels hat per DMTA - Messungen gezeigt, dass die Verbesserung dieser Eigenschaft mit dem Vorhandensein von Interphasen um die Nanoteilchen herum zusammenhängt. Deren Schlagzähigkeiten sind höher als die der Matrix wodurch sie die aus einer Krafteinwirkung von außen resultierende Energie viel besser absorbieren als die Polymermatrix, bei der es bei vergleichbarer Krafteinwirkung zu Bruch käme. Dieses Beispiel zeigt den Einfluss von Oberflächeneffekten auf die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen.

Um den Einfluss der Nanoteilchenoberflächen auf die mechanischen Merkmale des Komposites zu verstehen, haben wir uns entschlossen an einem *a priori* simplen System zu arbeiten. Dieses sollte aber bezüglich der elastischen Konstanten einen starken Kontrast zwischen Matrix und Füllteilchen aufweisen. Bei dem untersuchten Nanokomposit handelt es sich um das Epoxidharz DGEBA DER 331, welchem wahlweise mit SiO_2 oder Al_2O_3 harte Nanoteilchen beigefügt wurden (siehe Abschnitt 2.1.2).

Folgende Fragen stellen und beantworten wir im Rahmen dieser Arbeit:

- Wie und inwiefern beeinflussen die Nanoteilchen die lokalen Eigenschaften eines Nanokomposites?
- Welchen Einfluss haben diese lokale Veränderungen auf die makroskopischen Eigenschaften des Materials?
- Wie wird die Glasübergangstemperatur durch die aus der Anwesenheit der Nanoteilchen resultierende räumliche Beschränkung der Matrixmoleküle und die daraus folgenden Strukturänderungen in den Interphasen beeinflusst?
- Wenn zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Nanoteilchen und Harzmolekülen vorhanden sind, wie werden diese auf die Eigenschaften der Komposite, insbesondere nahe der Glasübergangstemperatur, wirken?

Ergebnisse unserer Untersuchungen:

- Die wissenschaftliche Gemeinschaft hat die Angewohnheit die Glasübergangstemperatur als Wendepunkt im Realteil der beobachteten Suszeptibilität, welcher an das im Imaginärteil auftretende Dissipationsmaximum gekoppelt ist, festzulegen. Allerdings setzt das Phänomen des Glasübergangs bereits bei geringfügig niedrigerer Temperatur ein, daher benutzen einige Physiker die Temperatur am Onset in der Variation der Suszeptibilität T_{onset} als Glastemperatur. T_{onset} ist jedoch in der Praxis nicht so einfach zu bestimmen. Darüber hinaus hängt diese Temperatur von der Frequenz der Störung ab (hier Heizrate), ist also eine zumindest zum Teil kinetische Größe. In diesem Kontext kann man sich die Frage stellen, ob der Glasübergang ausschließlich ein kinetisches Phänomen ist oder ob ein dem Material intrinsischer Übergang aufgrund von isostrukturellen Änderungen vorliegt (siehe Kapitel 5)?

- Wir interessieren uns für den Einfluss der Grenzflächenwechselwirkung zwischen Matrix und Füllteilchen und der räumlichen Beschränkungen der Matrixmoleküle auf die physikalischen Eigenschaften der glasigen Matrix. Die Frage lautet also: Beeinflusst man das physikalische Verhalten der Matrix, wenn man Nanoteilchen hinzumischt? Wenn ja in welchem Maße? Um dies zu quantifizieren, braucht man Hinweise über mögliche strukturelle Veränderungen im Material. Die aus den hauptsächlich eingesetzten Messmethoden (Brillouin Spektroskopie, Dielektrische Spektroskopie) resultierenden Ergebnisse sind im allgemeinen Mittelwerte über das gesamte betrachtete Materialvolumen. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin begründet, dass sie kooperative Phänomene berücksichtigen. Dies wäre nicht der Fall, wenn die verwendete Messmethode im Bereich von einigen Nanometern funktionieren würde wie zum Beispiel das AFM. Die Brillouinspektroskopie oder die dielektrische Spektroskopie geben uns die Summe aller konvoluierten Informationen. Die Schwierigkeit besteht darin, daraus Informationen über die lokale Struktur der studierten Materialien zu erhalten. Meine Arbeit bestand u.a. darin, durch makroskopische Messmethoden Informationen und Hinweise über mögliche Strukturänderungen in den untersuchten Materialien zu erlangen.
- Parallel dazu wurde für die untersuchten Oligomere und Polymere eine überraschende lineare Transformation zwischen den elastischen Moduln, welche für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften eines isotropen Materials nötig sind, gefunden. Die Universalität dieser Relation, allgemeiner unter generalisierter Cauchy Relation (gCR) bekannt, wird für makroskopische isotrope Materialien, deren lokale strukturelle Eigenschaften durch Einfügen von Nanoteilchen modifiziert wurden, diskutiert (siehe Kapitel 6.2).

Introduction: Pourquoi des nanocomposites?

Mon travail de thèse est le fruit d'une coopération engagée dans le cadre du Laboratoire Européen de Recherche Universitaire Sarre-Lor-Lux (L.E.R.U.S.L.L.) entre les Professeurs Patrick Alnot de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, Jan K. Krüger des Université de la Sarre et du Luxembourg et Roland Sanctuary de l'Université du Luxembourg.

Cette coopération a abouti à un bon nombre de publications communes, touchant à des intérêts communs [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Mon travail de doctorat concerne les propriétés mécaniques des nanocomposites. Le domaine physique de l'étude est celui de la formation d'interphase et de l'influence des dimensions réduites. L'objectif ne consiste pas seulement à caractériser les phénomènes physiques mais aussi à élucider les mécanismes liés à ces nanocomposites, pouvant engendrer des propriétés originales de cette classe de matériaux.

Une des principales origines de ces propriétés serait l'existence d'une interphase qui se forme entre les composants du matériau. Au cours de mon travail de Diplomarbeit [7, 8, 5, 6, 9], j'ai montré l'existence d'interphases mécaniques d'une épaisseur surprenante de quelques centaines de μm d'un échantillon de polymère époxyde d'un centimètre d'épaisseur sur un substrat par exemple d' Al_2O_3 . Ces interphases, que l'on peut explorer grâce à la microscopie Brillouin [7, 5, 9], présentent des propriétés mécaniques différentes du bulk et engendrent ainsi des caractéristiques nouvelles du matériau.

L'ajout de nanoparticules, présentant une surface réactive aux molécules d'une matrice de polymère, décuplerait ces nouvelles propriétés. En effet, le composite présente alors un grand nombre d'interfaces internes et une petite distance interparticulaire (elle dépend de la concentration de nanoparticules dans la matrice, mais peut être plus petite que le diamètre d'une particule). Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface peuvent jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique global de ces matériaux.

Ceci peut être illustré par les propriétés surprenantes des nanocomposites étudiées par Bernd Wetzal de l'institut IVW de Kaiserslautern [10, 11]. Dans cette étude, la matrice d'époxyde est renforcée par des nanoparticules d' Al_2O_3 , ce qui donne un nanocomposite

dont les modules élastiques sont augmentées. Mais alors qu'on pouvait s'attendre aussi à une plus grande fragilité, le matériau présente au contraire une meilleure ténacité. L'amélioration de cette résistance à l'impact est habituellement obtenue lorsque l'on rajoute des particules dont les modules élastiques sont plus faibles que celles de la matrice. Ainsi l'amélioration de deux propriétés contraires ne peut être permise que dans le cas où une troisième phase coexisterait dans le matériau nanocomposite responsable de l'amélioration de la résistance à l'impact. Bernd Wetzel a effectivement montré à l'aide de mesures de DMTA que l'amélioration de cette propriété était liée à la présence d'une interphase autour des nanoparticules dont les propriétés de ténacité seraient plus grandes que celles de la matrice, et qui absorberait l'énergie de rupture plus facilement que la matrice polymère. Cet exemple montre bien l'importance des effets de surfaces sur les propriétés mécaniques du nanocomposite.

Pour mieux comprendre l'effet de surface des nanoparticules sur les propriétés mécaniques macroscopiques du composite, nous avons choisi de travailler sur un système a priori simple, présentant un grand contraste mécanique entre matrice et renfort. Il s'agit d'un nanocomposite dont la matrice est la résine d'époxyde DGEBA DER 331 à laquelle sont rajoutées par voie chimique ou physique des nanoparticules dures respectivement SiO_2 et Al_2O_3 (voir paragraphe 2.1.2) [12, 10].

Les questions que nous nous sommes posées et auxquelles nous avons tenté de répondre durant ce travail de thèse sont les suivantes:

- Comment les nanoparticules influencent-elles la structure de la résine?
- Comment ces changements structuraux agissent-ils sur les propriétés macroscopiques du matériau?
- Comment réagit la température de transition vitreuse à la restriction des dimensions et aux changements de structure dus à l'ajout des nanoparticules?
- Dans le cas où des interactions entre particules et matrice ont lieu, comment celles-ci influencent-elles les propriétés des nanocomposites et plus particulièrement la température de transition vitreuse?

Dans ce mémoire, nous discuterons en particulier les points suivants:

- *La communauté scientifique caractérise habituellement la température de transition vitreuse par le point d'inflexion de la partie réelle de la susceptibilité observée, liée à un maximum de dissipation de la partie imaginaire de la susceptibilité correspondante. Cette température dépendant de la fréquence et donc étant une valeur dynamique ne peut être une propriété intrinsèque du verre. Certains scientifiques, quant à eux, définissent la température de transition vitreuse à une température antérieure, correspondant au début du changement de comportement de la susceptibilité étudiée. Cette température T_{onset} est déplacée par effet cinétique lors de la mesure expérimentale (vitesse de refroidissement). On peut ainsi se poser la question de savoir si la transition vitreuse est uniquement un phénomène cinétique ou s'il existe une transition intrinsèque propre au matériau et dû à un changement isostructurel (voir chapitre 5)?*
- *Nous nous sommes intéressés à l'influence de la restriction des dimensions et de l'effet de surface sur les propriétés physiques d'une matrice vitreuse. La première question que l'on s'est posée est de savoir si l'ajout de nanoparticules influence ou non les propriétés physiques de la matrice vitreuse, et si oui, dans quelle mesure. Pour quantifier cette influence éventuelle, il nous a fallu obtenir des informations sur les changements structuraux possibles. Les méthodes de mesures que nous avons utilisées sont macroscopiques, ainsi les résultats obtenus sont en général des moyennes sur tout le volume considéré. L'avantage de ces méthodes est qu'elles tiennent compte de la coopérativité des phénomènes, ce qui n'aurait pas été le cas si la sonde utilisée était par exemple de l'ordre du nanomètre comme dans le cas des mesures d'AFM. Les méthodes macroscopiques, comme les spectroscopies Brillouin ou diélectrique nous donne la somme de toute les informations convoluées. La difficulté réside à en extraire les informations concernant les changements de structure du matériau. Mon travail a consisté à faire ce lien entre mesures macroscopiques et informations sur la possible structuration des matériaux étudiés.*
- *De plus, une transformation linéaire inattendue entre les modules élastiques, nécessaires à la description des propriétés mécaniques d'un matériau isotrope, a été découverte pour les matériaux amorphes (polymères, oligomères). L'universalité de cette relation, que nous avons appelée, relation de Cauchy généralisée (gCR: $c_{11}=A+B \cdot c_{44}$) a été étudiée pour un matériau macroscopiquement isotrope (la résine*

DER331), dans laquelle des changements structuraux locaux ont été introduit par ajout de nanoparticules (d'Al₂O₃ et de SiO₂) (voir chapitre 6.2).

Kapitel 2

Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

Description du nanocomposite étudié

Le matériau étudié durant cette thèse est une résine oligomère, dans laquelle sont introduites des nanoparticules. Cette résine est un des composants nécessaires à la formation d'une colle époxy [13, 7, 14].

L'introduction de particules dures comme l' Al_2O_3 ou le SiO_2 dans la colle époxy a pour premier objectif d'améliorer les propriétés mécaniques du composant (en particulier l'augmentation de ses modules élastiques).

De plus, l'aire des interfaces particule/matrice peut être augmentée, à teneur constante, par la réduction de la taille des particules. Dans cette thèse, des particules de taille nanométriques d' Al_2O_3 et de SiO_2 ont été ajoutées à la résine d'époxy DGEBA DER331.

Avant de décrire le nanocomposite étudié $\{DER331+Al_2O_3/SiO_2\}$, la caractérisation de deux résines parentes DER331 et DER332 est présentée.

D'après leur fabricant [15], la résine d'époxy DER331 (figure 2.2) est constituée de 85% de monomères (figure 2.3) et de 15% de dimères (figure 2.4), trimères,..., alors que la résine d'époxy DER332 est constituée uniquement de monomères.

Sur les figures 2.1 et 2.2 représentant respectivement le monomère et le dimère de

2. Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

résine d'époxy, les vibrations et orientations possibles de certains groupes moléculaires sous l'action d'un champ électrique \vec{E} sont indiquées par des flèches. Ces indications sont utiles dans le cadre de l'identification éventuelle des groupes moléculaires modifiés par l'ajout de nanoparticules obtenue par des mesures diélectriques (voir chapitre 7, 8).

Les nanoparticules d' Al_2O_3 (symétrie cubique/tétraogonale/orthorhombique, voir figure 2.5) et de SiO_2 sont ajoutées dans la résine d'époxy respectivement par voie physique (disperseur, [10]) et par voie chimique (méthode Sol-Gel, [10]). Ces différents matériaux nous ont été fournis par l'institut IVW de Kaiserslautern. Les images (2.6) et (2.7) représentent respectivement la dispersion des nanoparticules d' Al_2O_3 et de SiO_2 dans la colle époxy à l'aide de la microscopie électronique à transmission (TEM). En supposant que la dispersion dans la résine d'époxy et dans l'époxy polymérisé est identique, ces images suggèrent une dispersion monodisperse des nanoparticules de SiO_2 pour la dispersion chimique et une présence de cluster d' Al_2O_3 pour la dispersion mécanique. D'après le fabricant des matériaux composites $\{SiO_2 + DER331\}$ [12], celles-ci seraient enrobées d'une couche protectrice, limitant les interactions avec son milieu environnant.

Notons que mon travail de thèse n'a pas consisté à améliorer la dispersion mécanique dans une matrice de résine d'époxy, mais à caractériser l'influence de ces nanoparticules sur les propriétés mécaniques, optiques et diélectriques, afin de conclure sur les changements structurels de la résine d'époxy engendrés par l'ajout de nanoparticules.

Die Untersuchungen erfolgten an Epoxidharzen, die mit Nanopartikeln gefüllt wurden. Das Epoxidharz ist eine Komponente eines zweikomponentigen Epoxid-Klebstoffsystems, das in der Arbeitsgruppe bereits häufig untersucht wurde [13, 7, 14]. Um die mechanischen Eigenschaften des Epoxidklebstoffs zu verbessern (z.B. höherer Elastizitätsmodul) kann man z.B. harte Partikel hinzufügen. Je kleiner der Teilchendurchmesser ist, desto größer wird die Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix bei gleichbleibender Partikelkonzentration.

Im nachfolgenden ist mit *Epoxidharz* das unvernetzte DER331 oder DER332 (s.u.) gemeint. Der Begriff *Epoxy* bezieht sich auf das mit einem geeigneten Härter vernetzte Material.

2.1 Die Ausgangsmaterialien

2.1.1 Die Epoxidharze

Die untersuchten DGEBA-Epoxidharze DER331 und DER332 [15] werden in dieser Arbeit mehrmals verglichen. DGEBA steht für **D**iglycidylether des **B**isphenol **A**. Die untersuchten Nanokomposite beinhalten immer DER331. Das Harz DGEBA DER332 wird zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Nanoteilchen und den Harz-Molekülen analysiert. Dieser letzte Punkt wird im nächsten Abschnitt erklärt.

In Abbildungen 2.2 und 2.1 ist die Molekülstruktur von DER331 bzw. DER332 dargestellt. Beide Harze wurden von der Firma Dow Plastics bezogen.

Frühere Untersuchungen [7, 14, 8, 16] zeigen, dass die Oxiranringe, die sich jeweils am Ende des Moleküls befinden, hauptsächlich für die chemische Reaktion mit einem Härter verantwortlich sind. Der Vergleich Epoxidharz DER331 mit der DER332 erlaubt uns eine Variation der Menge der Oxiranringe pro Volumeneinheit (bei DER332 ist der Menge von Oxiranringen größer als bei DER331).

2. Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

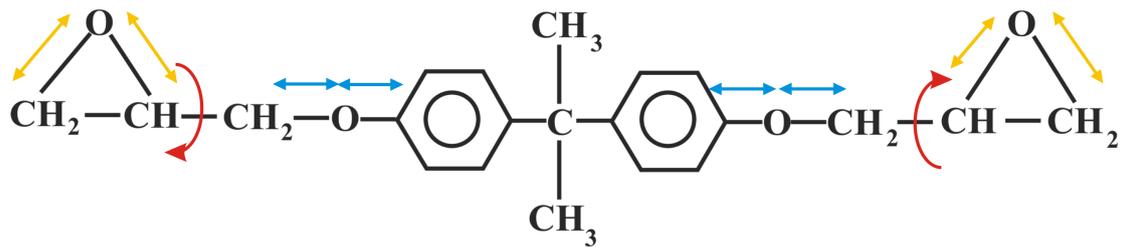


Abbildung 2.1: Molekülstruktur der Monomere

Die Pfeile zeigen mögliche induzierte Dipole (blau und orange) bzw. Orientierungen (rot) des Moleküls, die für die dielektrischen Untersuchungen von Bedeutung sind (siehe Kapitel 7).

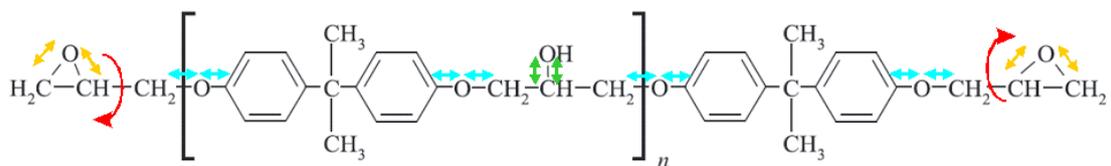


Abbildung 2.2: Molekülstruktur der Dimere (n=1)

Die Pfeile zeigen mögliche induzierte Dipole (blau, orange und grün) bzw. Orientierungen (rot) des Moleküls, die für die dielektrischen Untersuchungen von Bedeutung sind (siehe Kapitel 7).

Dazu ist bei DER331 $n = 0.15$; das bedeutet, dass dieses Harz aus 85% Monomeren und 15% Dimeren, Trimeren,... besteht. Das ist der Unterschied zum Epoxidharz DGEBA DER332, wobei $n = 0$ [15]. DER332 besteht also nur aus Monomeren. DER331 enthält die -OH Hydroxylgruppe, über die das Molekül, z.B. an Oberflächen mittels Wasserstoffbrücken anbinden kann.

Das Epoxidharz DGEBA, sowohl DER332, als auch DER331 kann, laut Hersteller, kristallisieren [15]. DER332 kann komplett auskristallisieren (polykristallin und einkristallin [13]), wohin gegen bei DER331 nur eine Teilkristallinität beobachtet wird. Im Kapitel 3.2 wird der Einfluss von Störungen (Dimere, Trimere,... bei DER331, bzw. Nanoteilchen) auf die Kristallisation untersucht.

Abbildungen¹ (2.3 und 2.4) zeigen wiederum, dass die sterische Behinderung durch die Anwesenheit von Dimeren, Trimeren,... im DER331 größer ist als im DER332. Dieser Effekt zur Kristallisation wird im Kapitel 3.2 beschrieben.

¹Diese Darstellung ist mithilfe der Software ISISDRAW gezeichnet worden, Jan Wolf, Arbeitsgruppe Prof. Veith, Universität des Saarlandes

2. Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

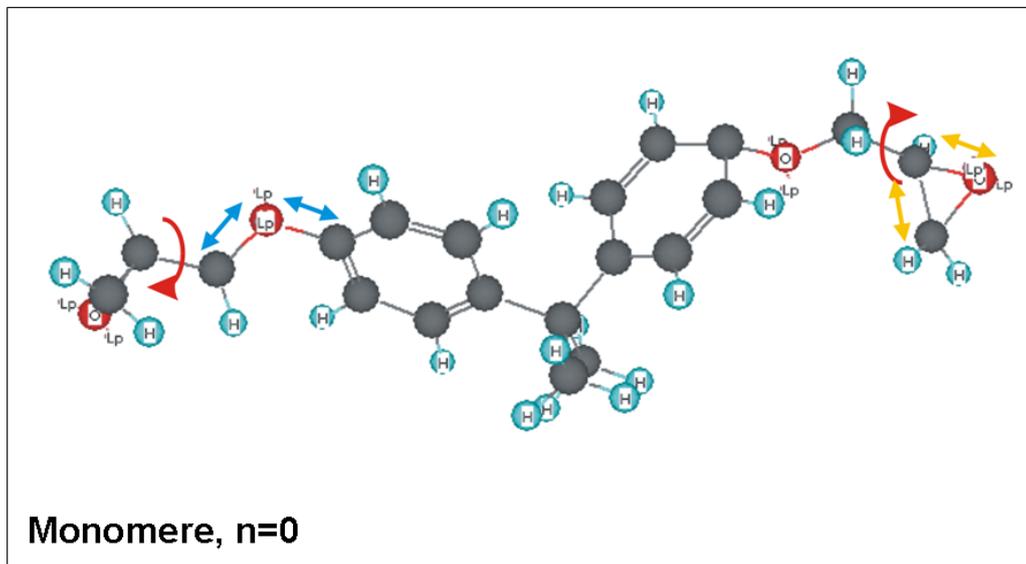


Abbildung 2.3: 3-dimensionale Darstellung der Monomere (n=0)

Grau: Kohlenstoff, Blau: Wasserstoff, Rot: Sauerstoff

Die Pfeile zeigen die möglichen induzierten Dipole (blau und orange) und Rotationen (rot) der molekularen Gruppen, die für die dielektrischen Untersuchungen von Bedeutung sind (siehe Kapitel 7) (siehe Text).

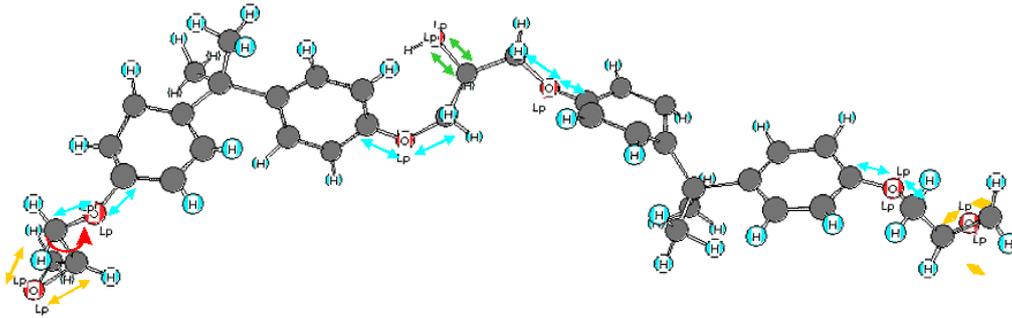


Abbildung 2.4: 3-dimensionale Darstellung der Dimere ($n=1$).

Grau: Kohlenstoff, Blau: Wasserstoff, Rot: Sauerstoff

Die Pfeile zeigen die möglichen Ladungsverschiebungen (blau, orange und grün) und Rotationen (rot) der molekularen Gruppen, die für die dielektrischen Untersuchungen von Bedeutung sind (siehe Kapitel 7) (siehe Text).

Die Oxiranringe, die ein Dipolmoment besitzen, können sich in einem elektrischen Feld \vec{E} wegen ihres Dipolmomentes orientieren. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden dielektrische Messungen an den verschiedenen Nanokompositen gemacht. Mögliche Ursachen für die Polarisierung der DGEBA Moleküle in einem äußeren elektrischen Feld sind u.a. (im Detail, siehe Kapitel 7):

- die Orientierung der Oxiranringe (auch Epoxydgruppen genannt), die sich jeweils am Ende des Moleküls befinden. Bei DER332 ist die Menge dieser Molekülgruppe pro Volumeneinheit höher als beim DER331 (siehe Abbildung 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, rote Pfeile).

2. Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

- Die Streckung der -OH Gruppe, die nur bei DER331 anwesend ist (siehe Abbildung 2.2, 2.4, grüne Pfeile).
- die induzierten Dipole der C-O-C der Oxiranringgruppe. Diese Bewegungen kann von der Oxiranringorientierung beeinflusst sein (siehe Abbildung 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, orange Pfeile).
- die induzierten Dipole der C-O-C der Ethergruppe in der Mitte der Moleküle (siehe Abbildung 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, blaue Pfeile).

2.1.2 Die benutzten Nanopartikel

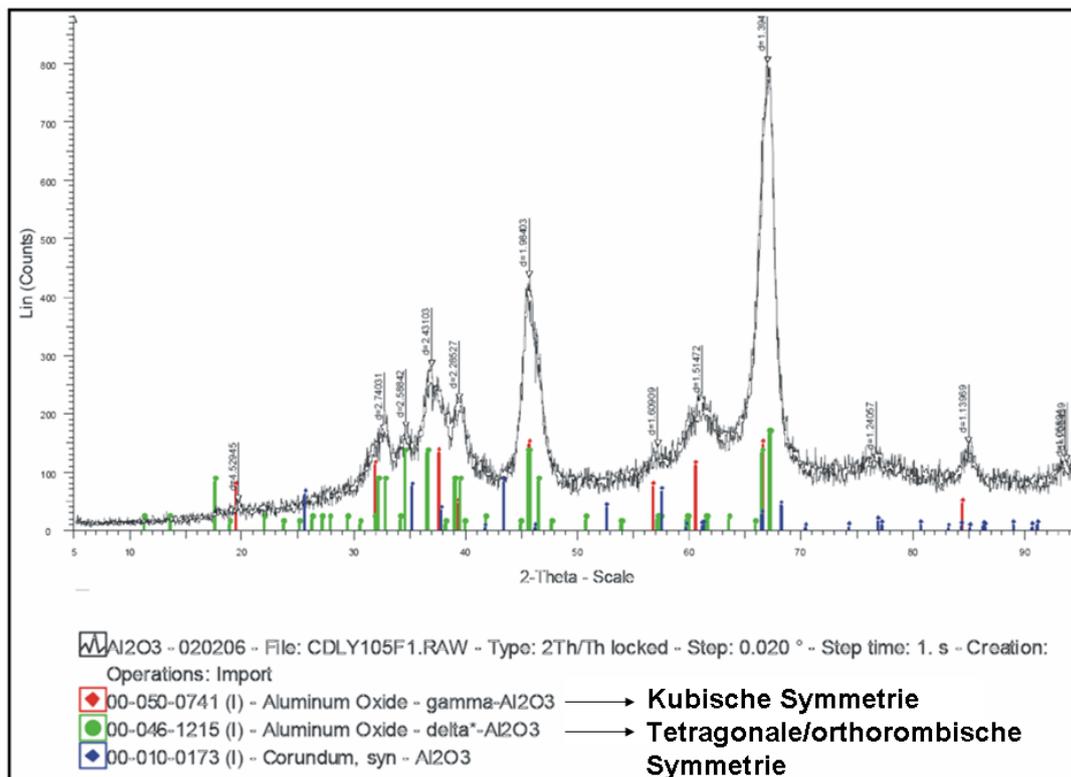


Abbildung 2.5: Röntgendiffraktodiagramm von Al₂O₃-Puder

Das untersuchte Al₂O₃-Puder besteht hauptsächlich aus einer Gamma (kubischen) und Delta (tetragonalen und orthorombischen) Phase(siehe Text).

Ein Ziel bei der Herstellung der untersuchten Nanokomposite ist eine Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften des Epoxidklebstoffes. Die benutzten Nanoteilchen sind harte Teilchen, nämlich Al_2O_3 und SiO_2 . Nach Diamant zeigt Aluminiumoxid (kristallin: Saphir) die höchste Zähigkeit und Härte [17, 18]. Im Gegensatz zu Quarz besitzt Saphir ähnlich wie Diamant eine hohe Wärmeleitfähigkeit trotz des hervorragenden elektrischen Isolationsvermögens.

Die Al_2O_3 -Nanoteilchen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. In dieser Cluster-Form sind die sphärischen Primärpartikel etwa 15nm klein [10]. Anziehungskräfte zwischen den Primärpartikel verursachen die Bildung von Aggregaten, in denen Primärpartikel über Sinterhalse chemisch aneinander gebunden sind [19, 20].

Abbildung 2.5 zeigt ein Röntgendiffraktogramm² von Al_2O_3 -Puder. Es folgt, dass das untersuchte Material aus γ - und δ - Aluminiumoxid besteht. γ - und δ - Aluminiumoxid haben eine kubische (fcc) [21] bzw. tetragonale[22]-orthorhombische[23] Symmetrie.

Eine Frage die man sich stellen kann ist, ob die Nanoteilchen ähnliche Eigenschaften wie der Bulk aufweisen. Die Oberflächen sind bei Nanoteilchen, im Gegensatz zum Bulk, nicht mehr vernachlässigbar.

Ein Muster von SiO_2 -Ausgangsnanoteilchen war nicht zu beziehen, da sie mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses direkt in der Harzmatrix synthetisiert wurden.

2.2 Herstellung von Nanokompositen

Das Hauptziel bei der Herstellung von Nanokompositen besteht darin, aus den Basiskomponenten einen Klebstoff zu schaffen, der definierte Teilchen im Größenbereich weniger Nanometer enthält. Gemäß dieser Festlegung ist es bei Anfertigung eines Nanokomposits aus einem Polymer und anorganischen Nanopartikeln notwendig, die Nanopartikel homogen in der Polymermatrix zu verteilen. Die Beimischung von Nanopartikeln zum komplett vernetzten System ist unmöglich. Daher können die Nanoteilchen entweder ins Epoxidharz oder in den Härter bei den nachfolgenden Untersuchungen wurden für Al_2O_3 die Nanoteilchen zum Harz gemischt werden. Im Fall von SiO_2 wurden die Nanoteilchen direkt im Harz synthetisiert. Um eine gute Verteilung der Nanoteilchen zu erreichen, existieren verschiedene Vorgehensweisen mechanischer oder chemischer Art [10].

Nanokomposite aus Epoxidharz und pulverförmigen, anorganischen Nanopartikeln, Al_2O_3 ,

²Die Messung ist von Stefan Monz durchgeführt, Arbeitsgruppe Prof. Birringer, Universität des Saarlandes

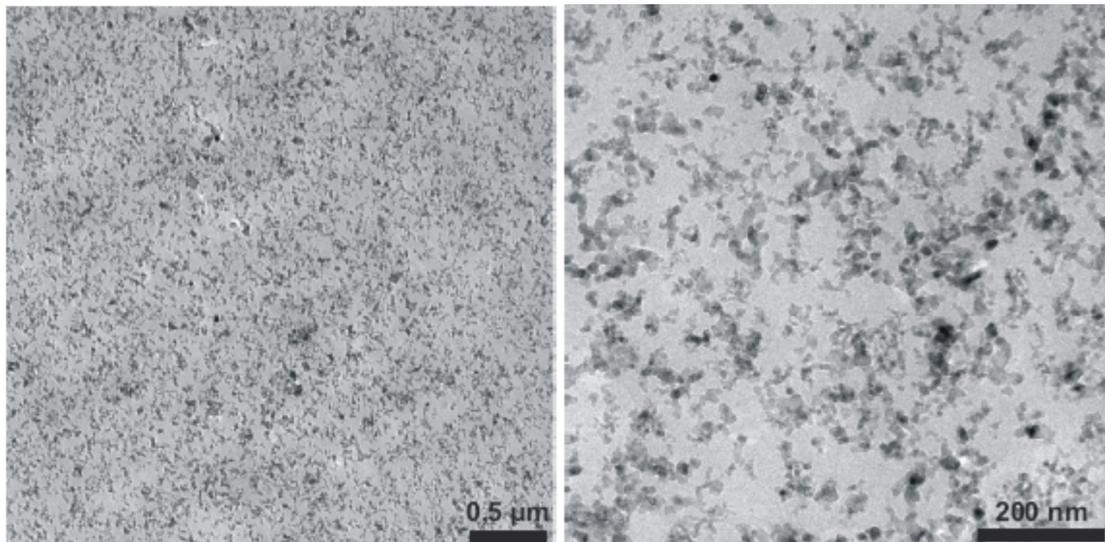


Abbildung 2.6: TEM Bild von Al_2O_3 (Aeroxide AluC, Degussa) Nanoteilchen im Epoxid. Gemäss der Angaben des Herstellers haben die Primärpartikel etwa einen Durchmesser von 15nm.

wurden mit Hilfe eines Dispergators am Institut für Verbundwerkstoffe (IVW), Kaiserslautern hergestellt. Die verschiedene Methoden zur mechanischen Dispersion von Nanoteilchen in der Matrix sind in der Doktorarbeit von B.Wetzel [10] detailliert beschrieben. Abbildung 2.6 ist ein TEM-Bild der Al_2O_3 -Nanoteilchen in einer Epoxidmatrix³ (man kann annehmen, dass die Verteilung von Nanoteilchen im reinen Epoxidharz die gleiche wie im vernetzten Epoxid ist). Die chemischen Sinterhalse zwischen den Teilchen des Al_2O_3 -Cluster können nicht ohne Beschädigung der Matrixmoleküle zerstört werden. Die benutzte Dispergierung kann nicht diese chemische Verbindungen zwischen den Teilchen zerstören, so dass die Teilchen in Clusterform im Epoxidharz vorliegen.

Eine bedingte Kontrolle der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ist über die (chemische) Modifikation der Partikeloberfläche möglich [24, 25].

Die SiO_2 -Nanokompositen bestehen aus Epoxidharz mit in-situ hergestellten SiO_2 -Nanopartikel. Die Nanopartikel sind perfekt verteilt, zeigen keine Aggregation und erfordern keine mechanische Dispergierung mehr (Abbildung 2.7). Die untersuchten SiO_2 -Nanokomposite wurden von der Firma Hanse Chemie bezogen [12]. Die Oberfläche der Nanoteilchen ist chemisch modifiziert, so dass diese theoretisch nicht reaktiv für die Harz-

³Diese Bilder sind von Bernd Wetzel der IVW Kaiserslautern aufgenommen

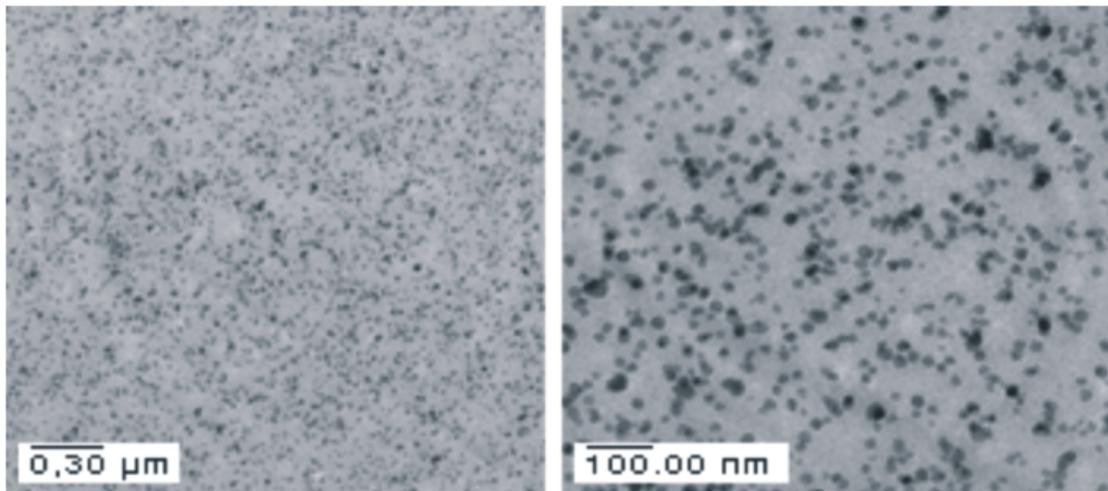


Abbildung 2.7: TEM Bild von SiO₂ (Hanse Chemie AG) Nanoteilchen in Epoxidmatrix. Gemäss der Angaben des Herstellers haben die Primärpartikel etwa einen Durchmesser von 13nm und sind sehr gut dispergiert in der Matrix.

moleküle sind (laut Hersteller [12]).

Im Anhang C finden sich Infrarotmessungen⁴, die zeigen, dass es eine Si-O Linie im Spektrum vom SiO₂-nanogefüllten Komposit gibt. Ob diese Linie aus der Nanoteilchen, oder aus der Beschichtung der Nanoteilchen ist uns unbekannt.

Das Al₂O₃-nanogefüllte Komposit zeigt dagegen keine Auftritt von neuer Bande.

⁴Die Infrarot Messungen sind von Andreas Meiser durchgeführt, Arbeitsgruppe Prof. Possart, Universität des Saarlandes

2. Beschreibung der untersuchten Nanokomposite

Kapitel 3

Erste Ergebnisse und Problematik

Premiers résultats et Problématique

Ce chapitre a pour but d'introduire nos premiers résultats sur les nanocomposites afin de définir la problématique de cette thèse: comment les changements locaux dans un matériau résultant de l'ajout de nanoparticules influencent-ils les propriétés macroscopiques du nanocomposite?

Avant de présenter la caractérisation optique des nanocomposites, un essai d'explication de l'opacité d'une poudre de nanoparticules est donné (voir paragraphe 3.1.1). La poudre utilisée est composée d'agglomérats de nanoparticules et de volumes d'air, dont la dimension peut être plus grande que la longueur d'onde optique (voir figure 3.1A). De ce fait, l'opacité d'une telle poudre est liée essentiellement à la diffusion de Mie de la lumière dans les agglomérats. Afin de réduire cette opacité, plusieurs voies sont possibles (on fait l'hypothèse que la particule n'absorbe pas de lumière):

- *La compression de la poudre, de telle sorte que ces volumes d'air soient inexistants, permet de tendre vers une transparence du matériau (voir figure 3.1C).*
- *L'opacité de la poudre peut aussi être évitée si tous les volumes d'air (même ceux présents dans les agglomérats) sont remplacés par un matériau possédant les mêmes propriétés optiques que les particules, i.e. les mêmes indices de réfraction. On parle alors d' Index Matching (voir figure 3.1B).*

- Comme le nanocomposite étudié dans cette thèse est un mélange de DGEBA DER331 et de nanoparticules dont les indices de réfraction ne sont pas complètement identiques, une dispersion efficace des agglomérats pour réduire la taille des agglomérats en-dessous de la longueur d'onde optique est strictement nécessaire pour obtenir la transparence du nanocomposite (voir figure 3.1D).

Les propriétés optiques des nanocomposites (figure 3.2 et 3.3) démontrent que l'indice de réfraction des nanocomposites étudiés ne peut pas être décrit par une loi de mélange, en prenant des valeurs d'indice de réfraction des nanoparticules prises identiques aux valeurs du matériau macroscopique correspondant (voir paragraphe 3.1.2). Ceci illustre que les propriétés optiques d'une particule de taille nanoscopique sont différentes de son équivalent macroscopique. La polarisabilité électronique des atomes à la surface des particules de dimensions nanoscopiques ne peuvent plus être négligée par rapport à ceux se trouvant à la surface des particules de dimensions macroscopiques.

Les valeurs de l'indice de réfraction des nanoparticules sont recalculées sous l'hypothèse que l'indice de réfraction du matériau composite suit le modèle de Maxwell-Garnett pour des petites concentrations de nanoparticules dans une matrice (voir figure 3.5, 3.4). Les valeurs obtenues pour les nanoparticules de SiO_2 et d' Al_2O_3 diffèrent alors de leur équivalent macroscopique respectivement de 2.9% et 1.1%.

Dans le paragraphe 3.2 est démontré une influence différente des nanoparticules de Al_2O_3 et de SiO_2 sur le comportement de cristallisation de la résine de DGEBA (voir figure 3.8): l'ajout de nanoparticules d' Al_2O_3 , à la différence des nanoparticules de SiO_2 , empêche la croissance de cristaux de DGEBA (au moins à l'échelle microscopique). Des interactions de nature différentes entre SiO_2 et les molécules de DGEBA d'une part, et entre Al_2O_3 et les molécules de DGEBA d'autre part, pourrait expliquer ces différents comportements. En fait pour les nanocomposites de SiO_2 ces interactions seraient inexistantes entre les particules et les molécules de la matrice ou tellement faibles qu'elles n'influenceraient pas la croissance de cristaux.

Pour étudier l'influence on non des nanoparticules de SiO_2 et d' Al_2O_3 sur la matrice de DGEBA, les propriétés mécaniques des nanocomposites sont abordées dans le paragraphe 3.3. Après une courte description des modèles théoriques de modélisation des modules élastiques de matériaux composites (Voigt, Reuss, Hashin-Shtrikman (HS)

modèle auto-cohérent (SK)), les résultats concernant les nanocomposites étudiés ainsi que leurs modèles théoriques correspondants sont présentés dans les figures 3.11 et 3.10. Il est ainsi montré que le modèle cohérent à 2 phases traduit bien les modules élastiques du nanocomposite SiO_2 -DGEBA. Ce modèle est cependant insuffisant pour caractériser les modules élastiques du nanocomposite Al_2O_3 -DGEBA. L'hypothèse de la présence d'interactions plus fortes entre les nanoparticules d' Al_2O_3 et les molécules de résine semble ainsi justifiée, celles-ci engendrant une interphase non négligeable autour de ces nanoparticules.

Présentation du plan de la thèse:

Avant d'étudier l'influence des nanoparticules sur les propriétés statiques ou quasi-statiques (chapitre 6) et dynamiques (chapitre 7) des molécules de résine de DGEBA DER331, il sera utile de définir la propriété de vitrification que présente la résine (chapitre 5). En effet la matrice de DGEBA DER331 est un verre, i.e. elle présente un changement isostructurel à une température donnée, définie comme la température de transition vitreuse. L'ajout de nanoparticules qui peuvent ou non interagir avec les molécules de DGEBA et créer/ou non une interphase autour des nanoparticules peut influencer cette transition. L'existence d'une transformation linéaire surprenante entre les modules élastiques pour un matériau amorphe sera présentée: la relation de Cauchy généralisée (gCR) (voir paragraphe 6.2). L'influence de la perturbation locale par ajout des nanoparticules dans la matrice amorphe sera étudiée dans le cadre de l'universalité de cette relation.

D'autre part, afin de donner des informations locales sur les possibles interactions entre les molécules de DGEBA et les nanoparticules, des mesures de dynamique moléculaire (spectroscopie diélectrique) seront utilisées (voir chapitre 7).

Finalement, en guise de conclusion, un schéma de la configuration structurelle possible des nanocomposites sera exposé dans le chapitre 8.

3.1 Optische Eigenschaften von inhomogenen Materialien

3.1.1 Ursache der leichten Opazität der Komposite

Wie in der Einleitung schon beschrieben, werden in der Industrie häufig Komposite verwendet, weil man ihre Eigenschaften in hohem Maße verändern kann: man spricht von *taylor-made* Materialien. Ist eine Komponente eines 2-Komponenten-Komposits im nanoskaligen Bereich können darüberhinaus neue Eigenschaften entstehen, die von herkömmlichen Kompositen nicht bekannt sind, beispielsweise aufgrund von Interphasen zwischen Nanoteilchen und einer Polymermatrix. In der Polymerindustrie wird häufig gefordert, dass das Nanokomposit transparent und nicht doppelbrechend ist (unter der Voraussetzung, dass die Ausgangsmatrix durchsichtig ist). Beispielsweise dürfen die Cockpitfenster eines Flugzeugs durch Einfüllung von Nanomaterialien, zur Erhöhung der Schlagzähigkeit, keine doppelbrechenden Eigenschaften erlangen. Ein der untersuchte Material ist ein relativ transparentes Komposit, das aus einer transparenten Epoxidharzmatrix und Al_2O_3 Nanoteilchen besteht. Die Nanoteilchen liegen vor der Vermischung als weißes Pulver vor.

Bevor man die Opazität der Nanokomposite untersucht, sollte man die Ursache der Opazität eines Puders erklären, dessen Ausgangsmaterial transparent ist, wenn es als makroskopischer Einkristall vorliegt (z.B. für Saphir).

Das Pulver besteht aus Agglomeraten von Nanoteilchen mit Luft in den Zwischenräumen (Abbildung 3.1a), deren Größe i. a. größer als die optischen Wellenlänge (λ_0) ist. Die Opazität eines Puders kommt u.a. durch Mie-Streuung an den Teilchen oder durch Vielfachreflexion an den Grenzflächen zustande.

Zunächst kann die Opazität durch Verkleinerung der Luftanteile vermindert werden. Der Brechungsindex der Luft unterscheidet sich von demjenigen der Nanoteilchen. Wenn wir in einem Gedankenexperiment die Luft aus dem Pulver nehmen und eine zusätzliche Kompression des verbleibende Anteile durchführen, erhalten wir eine kompaktierte Nanokeramik, deren Brechungsindex einer Richtungsmittelung der Brechungsindizes der Nanoteilchen entspricht (Abbildung 3.1c). In diesem Fall tritt keine Mie-Streuung auf. Wenn keine Absorption auftritt, bekommen wir ein durchsichtiges Material: die

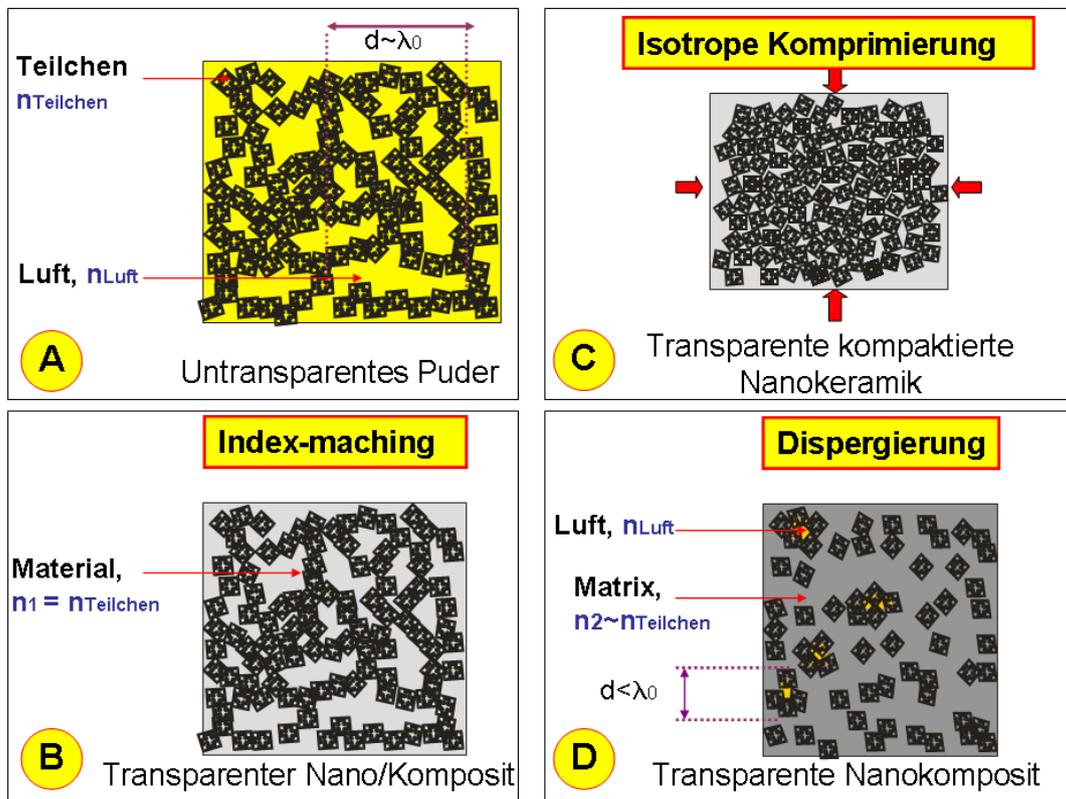


Abbildung 3.1: Schema zum optischen Verhalten verschiedener Materialien:

- (A): Puder, das aus Nanoteilchenagglomerat und Luft besteht, deren Größe, i.a. oberhalb der Wellenlänge liegt. Die Teilchen haben einen Brechungsindex $n_{Teilchen} \neq n_{Luft}$.
- (B): Die Luft-Matrix wird gedanklich durch eine Materialmatrix ersetzt (auch im Cluster), wobei ihr Brechungsindex $n_1 = n_{Teilchen}$. Man strebt Index-matching von Teilchen/Matrix an. Das Material wird transparent, unabhängig von der Größe der Teilchen.
- (C): Im Fall einer kompaktierten Nanokeramik sind die optisch homogenen Teilchen so komprimiert, dass die Zwischenräume unterhalb λ_0 liegen. Das Material wird transparent. Man hat die Annahme gemacht, dass es überhaupt keine Absorption des Lichts durch die Teilchen gibt.
- (D): Im Fall unserer untersuchten Nanokomposite ist die Dispergierung der Nanoteilchen in der Matrix ($n_2 \neq n_{Teilchen}$) nötig für die Verkleinerung der Agglomerate bis unterhalb λ_0 .

kompaktierte Nanokeramik ist optisch homogen.

Wenn man in einem Puder (im Agglomerat) die Luft durch ein Material gleichen Brechungsindex ersetzt, vermindert man die Opazität des Matrixmaterials (Abbildung 3.1b). Man strebt Index-matching von Teilchen/Matrix an. Das Material wird ganz durchsichtig.

Da in unseren DGEBA- Al_2O_3 Kompositen ($n(\text{Teilchen}) - n(\text{DGEBA}) \ll n(\text{Teilchen}) - n(\text{Luft})$), wahrscheinlich nicht alle Luftanteile durch das Harz ersetzt sind (siehe Abbildung 3.1d), müssen die Agglomerate zerkleinert werden, um auch die Größe der Luftanteile innerhalb der Agglomerate zu vermindern. Auch deshalb ist die Dispergierung der Nanokomposite nötig für die Transparenz der Proben. Das ist der Fall für die benutzten Al_2O_3 -Nanoteilchen in der DGEBA Matrix, deren Agglomerate mit Hilfe eines mechanischen Verfahrens zerkleinert werden. Die chemische Herstellung von SiO_2 -DGEBA Nanokompositen führt bereits zu einer guten Dispergierung von Nanoteilchen in der DGEBA Matrix. Laut Hersteller existieren keine Cluster (siehe Abbildung 2.7).

Dennoch ist eine leichte Opazität bei beiden hoch-konzentrierten Nanokompositen beobachtbar. Diese Opazität ist beim Al_2O_3 -Komposit stärker ausgeprägt als beim SiO_2 -Komposit.

Die Beobachtung der Opazität unserer hoch-konzentrierten SiO_2 -Nanokomposite kann spekulativ folgendermaßen begründet werden: die Fluktuationen der Teilchendichte wird größer, d.h. dass die Teilchen bei hohen Konzentrationen nicht so gut dispergiert sind, wie der Hersteller angibt, oder aus dem Sol-Gel-Prozeß noch chemische Reste anwesend sind, die zu Opazität führen.

3.1.2 Optische Eigenschaften der Nanokomposite

Die optischen Eigenschaften, die durch den Brechungsindex n gegeben sind, hängen von der elektronischen Polarisierbarkeit ab ($\epsilon_{opt} = n^2$). Die anderen molekularen Polarisierbarkeiten (z.B. durch Streck-schwingungen induzierte Dipole) sind aufgrund der hohen Frequenzen $f \sim 10^{14}\text{Hz}$ geklemmt. Der Brechungsindex des Materials hängt von der Dichte ρ und die spezifische Refraktivität r ab. Dies wird mit Hilfe der Lorentz-Lorenz Gleichung (unter der

Annahme dass diese Beziehung für die untersuchten Proben gültig ist [26]) beschrieben:

$$(3.1) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = r \cdot \rho$$

wobei die Refraktivität r mit der Polarisierbarkeit der einzelnen Moleküle verknüpft ist [27, 28]. Es ist denkbar, dass für konstante Temperatur, die elektronische Polarisierbarkeit von Molekülen, die nicht wechselwirkungsfrei mit ihrer Umgebung im Vergleich zu denen, die wechselwirkungsfrei sind, unterschiedlich ist. So könnte die elektronische Polarisierbarkeit von Molekülen, die mit Nanoteilchen wechselwirken, die gesamte Polarisierbarkeit beeinflussen, d.h. den effektive Brechungsindex. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass dieser Effekt im Vergleich zum Einfluß der Dichteänderung durch die Nanoteilchen vernachlässigbar ist.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindizes der SiO₂- und Al₂O₃-Nanokomposite bei T=300K sind in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt. Ein Vergleich mit verschiedenen theoretischen Mischungsregeln, Reuss und Voigt Modell als Grenzmodelle [29] und dem Maxwell-Garnett Modell, das bei geringer n-Konzentration häufig gilt [29, 30], ist ebenfalls dargestellt.

Für die Berechnung der verschiedenen Modelle ist für den Brechungsindex der Nanoteilchen der Literaturwert des Brechungsindex des entsprechenden makroskopischen Materials [31] benutzt.

Für Al₂O₃-Nanokomposite liegen die experimentellen Datenpunkte sehr nahe am Voigt-Modell und für SiO₂-Nanokomposite liegen die experimentelle Datenpunkte nicht einmal zwischen den Grenzmodellen.

Die Vergleichbarkeit der Brechungsindices von makroskopischen und nanoskopischen Materialien wird hier in Frage gestellt. Wegen dem Einfluss der möglichen Wechselwirkungen zwischen Nanoteilchen und Molekülen auf die elektronische Polarisierbarkeit der Moleküle um die Nanoteilchen ist es denkbar, dass der gemittelte Brechungsindex beeinflusst wird. Zusätzlich betrachtet der Literaturwert von n_{SiO_2} die Schicht um die Teilchen nicht; sie hat wahrscheinlich einen anderen Brechungsindex.

Mit der Annahme, dass der Brechungsindex der Nanokomposite für geringe n-Konzentration durch das Maxwell-Garnett Modell ziemlich gut beschrieben wird [29], kann

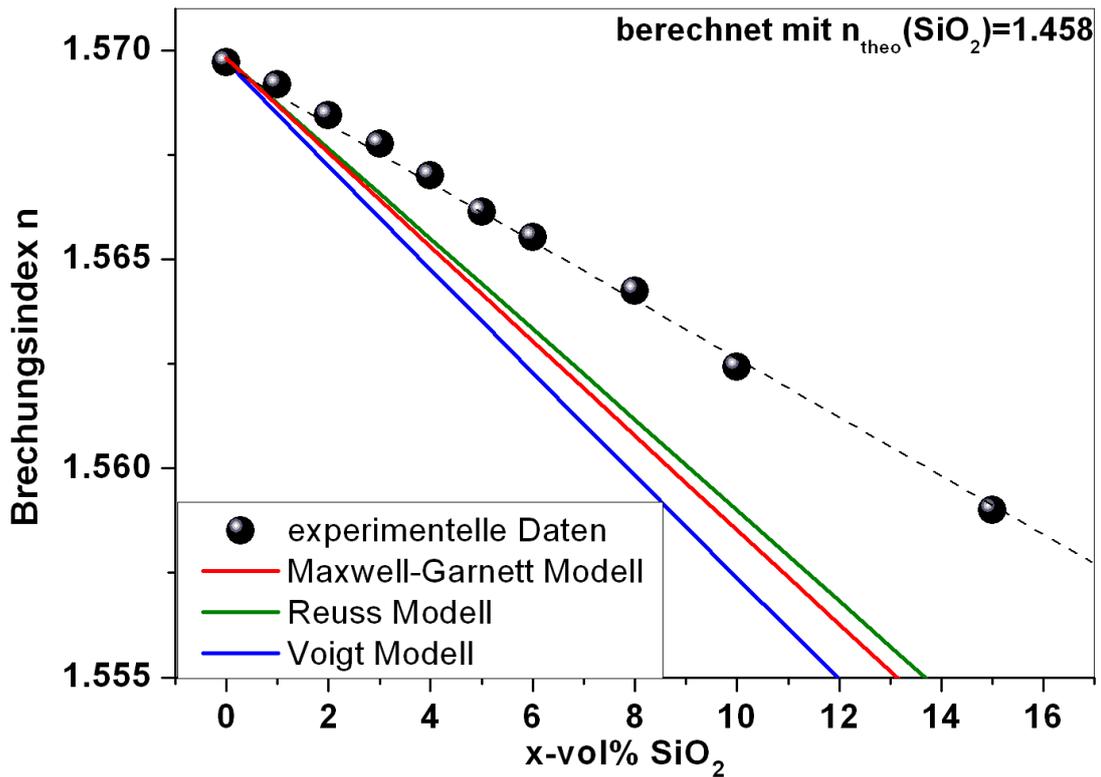


Abbildung 3.2: Brechungsindex n in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration, gemessen bei 300K, für SiO_2 -Nanokomposite.

Mischungsmodelle berechnet mit der Annahme, dass der Nanoteilchenbrechungsindex der gleiche ist wie der des entsprechenden makroskopischen Materials.

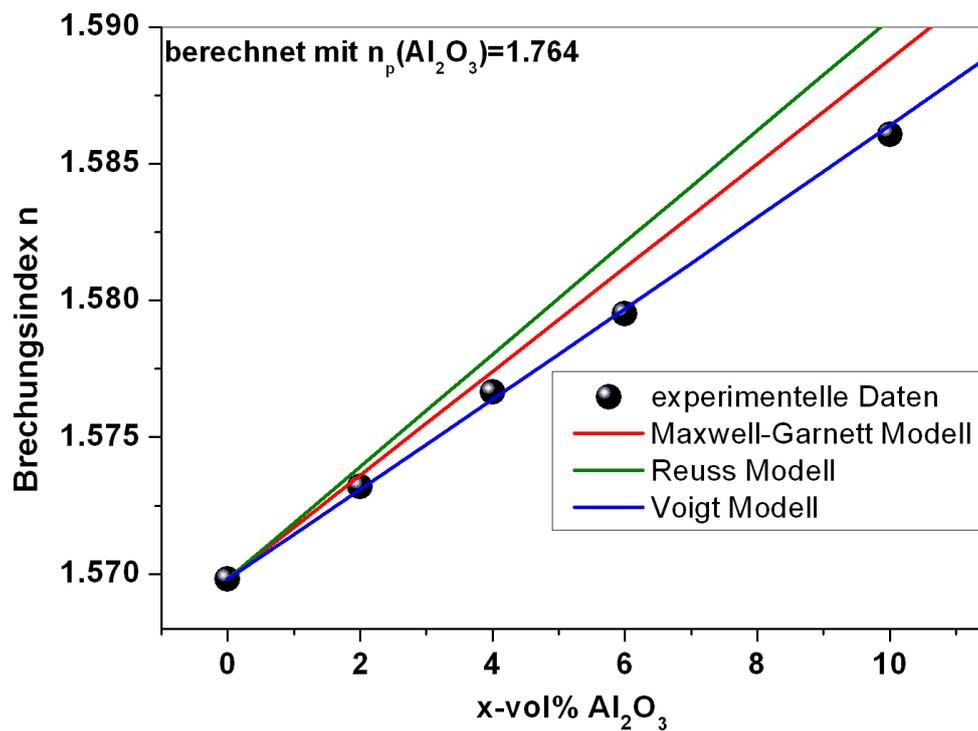


Abbildung 3.3: Brechungsindex n in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration, gemessen bei 300K, für Al_2O_3 -Nanokomposite.

Mischungsmodelle berechnet mit der Annahme, dass der Nanoteilchenbrechungsindex der gleiche ist wie der des entsprechenden makroskopischen Materials.

versuchsweise der Brechungsindex der Nanoteilchen berechnet werden.

Der Brechungsindex der Nanokomposite, sowie die Mischungsregel mit den neuen Werten für die Nanoteilchen sind in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt. Der berechnete Brechungsindex für Al_2O_3 - und SiO_2 - Nanoteilchen weicht um 1.1% bzw. 2.8% von den entsprechenden Literaturwerten ab.

Die Abweichungen sind zu klein als dass Hinweise über einen eventuellen Unterschied der elektronische Polarisierbarkeit Makro- Nanomaterial abgeleitet werden können. Über Wechselwirkungen zwischen Nanoteilchen und Matrixmolekülen kann mit diesen Ergebnissen keine direkte Aussage getroffen werden.

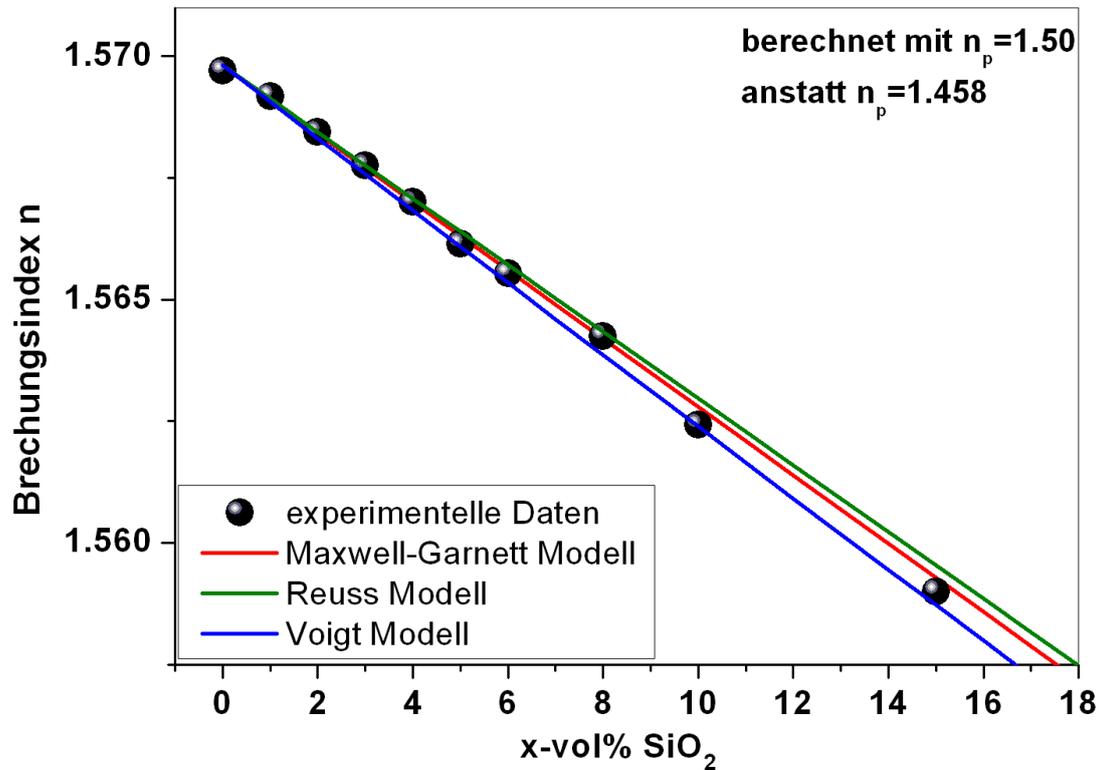


Abbildung 3.4: Brechungsindex n in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration, gemessen bei 300K, für SiO₂-Nanokomposite.

Mischungsmodelle berechnet mit Brechungsindex aus Maxwell-Garnett Modell.

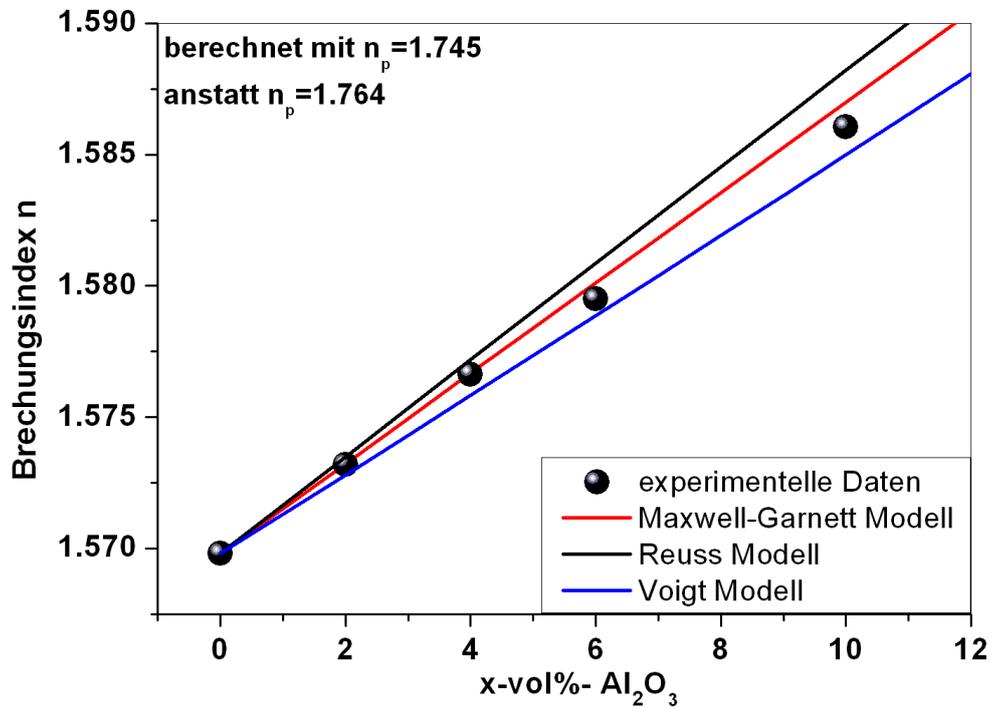


Abbildung 3.5: Brechungsindex n in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration, gemessen bei 300K, für Al_2O_3 -Nanokomposite.

Mischungsmodelle berechnet mit Brechungsindex aus Maxwell-Garnett Modell.

Um die unterschiedliche Wechselwirkung der SiO_2 - und Al_2O_3 -Nanoteilchen mit den DGEBA Molekülen zu analysieren, kann man ihren Einfluss auf die Kristallisation des DGEBA untersuchen. Falls die Möglichkeit zur Ordnung der Moleküle durch die Nanopartikel gestört wird, kann das einen Zugang zu einer möglichen Beeinflussung Nanopartikel/DGEBA Moleküle darstellen.

3.2 Beeinflussung der DGEBA Kristallisation durch Nanoteilchen

Bevor man den Einfluss der Nanoteilchen auf die DGEBA DER331 Matrix erforscht, will man die Tendenz zur Kristallisation der Epoxidharze DER331 und DER332 studieren.

Das Epoxidharz DGEBA DER 332, das nur aus Monomeren besteht, zeigt eine deutliche Tendenz zu Kristallisation (siehe Abbildung 3.6). Alle Proben waren unter den gleichen experimentellen Bedingungen auf einem Deckglas gelagert. Die Polykristallisation, d.h. die Verbindung der Monokristalle, geschieht relativ schnell.

T.Britz hat während seiner Doktorarbeit [13] gezeigt, dass sich unter bestimmten Bedingungen ein Einkristall aus den Monomeren bildet, wobei deren Schmelztemperatur bei $T_m=315\text{K}$ liegt.

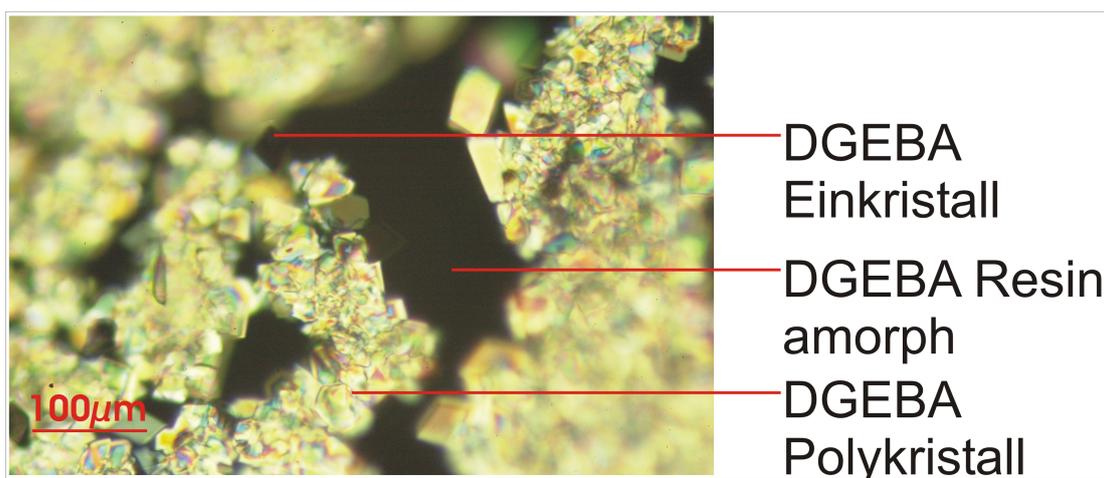


Abbildung 3.6: Mikroskopbild des Epoxidharzes DER332.

Man sieht hier die Monokristalle und den Beginn der Polykristallisation.

Wenn man die Ordnung der Monomere durch Beimischung von Dimeren und Trimeren stört, kann man sich fragen, ob Kristallen überhaupt noch zu sehen ist, d.h. ob das Kristallwachstum der Kristallisationskeime bis zum Einkristall geht, oder ob die Polykristallisation noch anwesend ist. In der Abbildung 3.7 sind die Kristallite des DGEBA DER331 gezeigt. Laut Kapitel 2 besteht das Epoxidharz DER331 aus 85% Monomeren und 15% Dimeren, Trimeren, Kann die Änderung von 15vol-% des Bestandteils des DER332 einen Einfluss

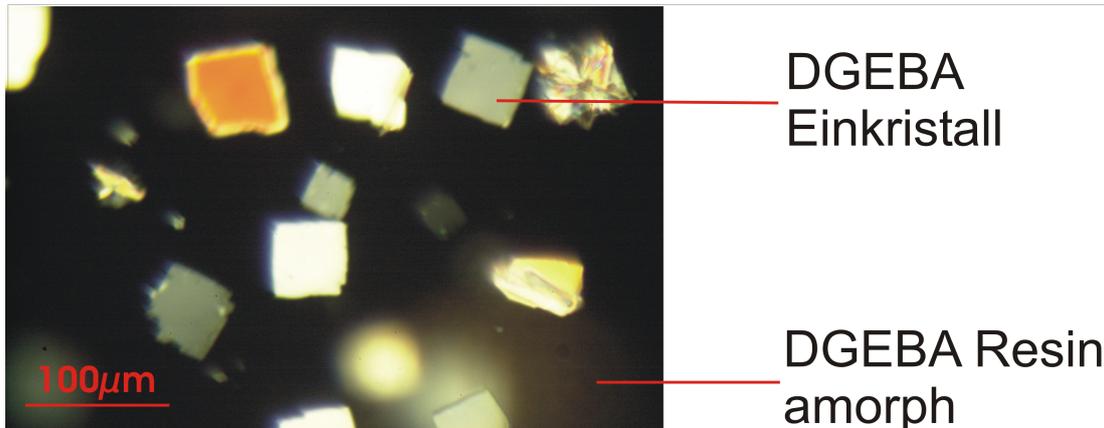


Abbildung 3.7: Mikroskopbild des Epoxidharzes DER331.

Man sieht hier nur Monokristalle.

auf die Mono- und Polykristallisation haben?

Erstens zeigt die Abbildung 3.7 eine Anwesenheit von einzelnen Monokristalliten des DER331. Die Polykristallisation war nie während der 3 Jahre Doktorarbeit beobachtbar. Wenn die Dimere, Trimere,... in der Kristallite Bildung mitmachen würde, könnte das Material ganz polykristallisieren. Wenn es nicht dem Fall ist, würde das bedeuten, dass diese Moleküle als Störungen für die Kristallisation in Frage kommen und dass die Kristallisation hauptsächlich aus der Ordnung der Monomere herkommt. Die Dimere und Trimere verhindern die mögliche Anbindung der Monokristallite.

Andererseits kann die Einfüllung von Nanopartikel in die DGEBA DER331 Matrix auch die Kristallisation beeinflussen. In der Abbildung 3.8 ist das Mikroskopbild von DGEBA + 4-vol%SiO₂ gezeigt. Man sieht auch hier Kristallite. Im Vergleich mit der reinen Matrix (siehe Abbildung 3.7) sind die Kristallite kleiner (die Bilder sind nach der gleichen Lagerungszeit und gleichen äußeren Bedingungen während der Kristallisation aufgenommen worden; sie sind somit vergleichbar). Bei 15-vol%SiO₂ Anteil sind keine Kristallite mehr beobachtbar. Das bedeutet nicht, dass die Kristallite nicht anwesend sind, sondern nur dass mit optischer Mikroskopie keine erkennbar sind.

Dagegen zeigt das Mikroskopbild von DGEBA + 4-vol%Al₂O₃ überraschenderweise so gut wie keine μ -Kristallkeime. Daraus folgt, dass die Al₂O₃-Nanoteilchen zumindest das Kristallwachstum verhindern.

Bei der gleichen Konzentration von Nanoteilchen in der Epoxidharzmatrix DER331 zeigen

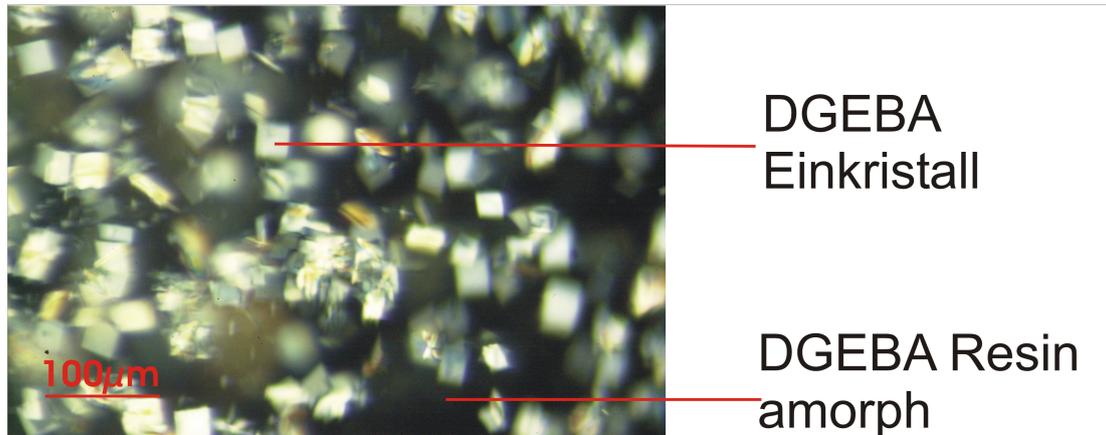


Abbildung 3.8: Mikroskopbild des Epoxidharz-Nanokomposits DER331+4-vol-%SiO₂. Man sieht hier Monokristalle, die kleiner sind als jene in der reinen Matrix.

die Matrixmoleküle ein unterschiedliches Verhalten je nach Natur der Teilchen. Anders gesagt scheinen die SiO₂- und Al₂O₃- Nanoteilchen unterschiedlich mit den Matrixmolekülen zu wechselwirken.

3.3 Elastische Eigenschaften von inhomogenen Materialien

Die Frage, die man sich stellen kann, ist, ob diese unterschiedliche Wechselwirkung der Teilchen mit den Matrix Molekülen auch im Falle der elastischen Eigenschaften beobachtbar ist. Das Folgende soll nur einen Überblick (die ausführliche Betrachtung wird im Kapitel 6 gezeigt) über die Beeinflussung der elastischen Eigenschaften der Komposite durch die Nanopartikel vermitteln. Zunächst sollen einige theoretische Modelle für die Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Kompositsystemen dargestellt werden (Theorie der effektiven Medien) [32].

3.3.1 Elastizität inhomogener Festkörper

Die folgenden Modelle sagen das mechanische Verhalten von Kompositen im Rahmen der linearen Response voraus. Es existieren verschiedene Modelle für die Beschreibung des Einflusses von sphärischen Teilchen. Im folgenden sind nur die Modelle für 2-Phasen Komposite

beschrieben. Da die Existenz einer dritten Phase (mechanische Interphase) zwischen Bulk-DGEBA und den Nanoteilchen zu diesem Zeitpunkt nicht gesichert ist und ihre mögliche Einfluss unbekannt ist, beschränken wir uns hier auf 2-Phasen-Modelle. Zusätzlich wird der Einfluss einer möglicherweise inhomogenen Dispergierung und das Vorhandensein von Aggregaten nicht berücksichtigt.

Mischungsregel

Die einfachste Technik um den Effekt der mechanischen Verstärkung des Komposits durch die Teilchen zu bewerten, ist die Benutzung von verschiedenen Mittelwerten, die mit dem respektiven Volumenanteil der verschiedenen Phasen gewichtet werden: eine Mischungsregel. Dabei unterscheidet man Serien- und Parallel Modelle. Eine generalisierte Form des elastischen Moduls c ist folglich gegeben durch:

$$(3.2) \quad c_{effektiv}^n = \phi c_i^n + (1 - \phi) c_m^n$$

Der Exponent n kann die Werte -1 (Serien Modell) oder 1 (Parallel Modell) annehmen; die Indizes m und i stehen für die Matrix respektive die Inklusion und ϕ beschreibt den Volumenanteil der Inklusion in der Matrix.

Die Serien- und Parallelmodelle beschreiben den Fall der Gleichförmigkeit der Spannungen beziehungsweise der Deformation. Im Fall eines großen Unterschiedes des elastischen Moduls zwischen beiden Phasen (Modul der Inklusionen groß gegenüber Matrix) berechnen die Serien- und Parallelmodelle die beiden Extremfälle: Im Serienmodell wird der Großteil der Deformation durch die weiche Matrix gemacht; der effektive Modul ist klein. Im Parallelmodell lastet ein Großteil der Spannung auf den harten Teilchen; der effektive Modul ist gross. In der Literatur [33] wird das Serienmodell i.a. als Reussmodell [34] und das Parallelmodell als Voigtmodell [35] bezeichnet.

Das Reuss- oder das Voigt Modell können ein Komposit relativ gut beschreiben, wenn der Volumenanteil der Inklusionen klein ist, sie gut dispergiert sind und der Unterschied im Modul zwischen Matrix und Inklusionen gross ist. In dem Fall der hier studierten Komposite, werden diese Bedingungen nicht realisiert (die Dispergierung und der große Unterschied im Modul sind fraglich).

Modelle bzw. Näherungen

Hashin-Shtrikman-(HS-)Grenzen Hashin und Shtrickman [36] haben ein Modell entwickelt, das die Werte für die Nanokompositmodule auf einen kleineren Bereich einschränkt als die Voigt- bzw. Reuss Modelle. Mit Hilfe einer Variationsmethode [37, 38] wird eine Funktion, die mit der Energiedeformation verknüpft ist, minimiert, um Grenzen für die elastischen Module zu erlangen. Diese Mittelungsgrenzen beschreiben die Eigenschaften des Komposits gut, wenn das Verhältnis der Module Inklusion/Matrix klein ist. Nach Berryman [39] lassen sich die HS-Grenzen wie folgt formulieren:

$$(3.3a) \quad K_{inf} = K_m + \phi \cdot \left(\frac{1}{K_i - K_m} + \frac{3 \cdot (1 - \phi)}{3K_m + 4G_m} \right)^{-1}$$

$$(3.3b) \quad K_{sup} = K_i + (1 - \phi) \cdot \left(\frac{1}{K_m - K_i} + \frac{3 \cdot \phi}{3K_i + 4G_i} \right)^{-1}$$

$$(3.3c) \quad G_{inf} = G_m + \phi \cdot \left(\frac{1}{G_i - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot (1 - \phi)}{5G_m(3K_m + 4G_m)} \right)^{-1}$$

$$(3.3d) \quad G_{sup} = G_i + (1 - \phi) \cdot \left(\frac{1}{G_m - G_i} + \frac{6(K_i + 2G_i) \cdot \phi}{5G_i(3K_i + 4G_i)} \right)^{-1}$$

wobei die Kompressibilität K und der Schermodul G mit dem longitudinalen Modul c_{11} und dem Schermodul c_{44} für die Matrix (m) und die Inklusionen (i) wie folgt verbunden sind:

$$(3.4a) \quad K_{i,m} = c_{11}^{i,m} - \frac{4}{3} \cdot c_{44}^{i,m}$$

$$(3.4b) \quad G_{i,m} = c_{44}^{i,m}$$

Selbstkonsistente Mittelung Die Selbstkonsistente Mittelung stammt ursprünglich aus der Arbeit von Eshelby [40], in der das elastische Verhalten von polykristallinen Materialien beschrieben wird. Die Erweiterung dieser Näherung auf Komposite mit Partikeln wurde von Hill [41, 42] und Budiansky [43] realisiert und hat erlaubt, dass Kerner [44] und Hashin [45] eine Näherungsformel für die effektive elastische Kompressibilität K und die effektive Scherung G für isotrope Materialien geben konnten.

Im Fall eines Komposits bestehend aus einer Polymermatrix mit härteren dispergierten Partikel hat Hashin [37] den Zusammenbau von konzentrischen Sphären, die aus einem Kern (Partikel) mit Radius von R_1 und einer sphärischen Schale (Matrix) mit einem äußere Radius von R_2 bestehen (Abbildung 3.9), definiert. Das Verhältnis der Radien $(R_1/R_2)^3$ ist gleich dem Volumenanteil ϕ der Partikel in der Matrix. Dieser Zusammenbau

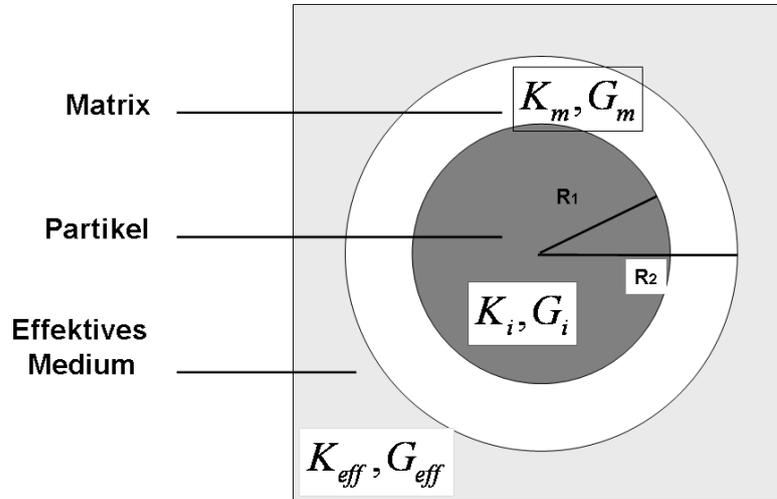


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Modells der selbst-konsistenten Mittelung (siehe Text für Erklärung)

befindet sich in einer Umgebung, deren elastischer Modul der gesuchte effektive Modul ist. Der elastische Module wird laut dieses Modells durch die folgende Gleichung gegeben:

$$(3.5a) \quad \frac{\phi}{1 + \beta(\frac{G_i}{G_{eff}} - 1)} + \frac{1 - \phi}{1 + \beta(\frac{G_m}{G_{eff}} - 1)} = 1$$

$$(3.5b) \quad \frac{\phi}{1 + \alpha(\frac{K_i}{K_{eff}} - 1)} + \frac{1 - \phi}{1 + \alpha(\frac{K_m}{K_{eff}} - 1)} = 1$$

$$(3.5c) \quad \text{mit:} \quad \alpha = \frac{1 + \nu}{3(1 - \nu)} \quad \beta = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \quad \nu = \frac{3K_{eff} - 2G_{eff}}{6K_{eff} + 2G_{eff}}$$

wobei ν der Poisson Koeffizient ist.

Bei dieser Mittelung ist die gegenseitige Abhängigkeit des Scher- und longitudinalen Module berücksichtigt. Die Übereinstimmung dieses Modells mit experimentellen Ergebnisse ist schon häufig bei Kompositmaterialien beobachtet worden [39, 46]. Allerdings wird bei dieser Art der Mittelung sowohl der Effekt der Perkolation der Nanoteilchen (für hohe Konzentrationen) als auch eine mögliche Interphase zwischen Matrix und Partikel vernachlässigt.

3.3.2 Erste Ergebnisse zur Elastik der Nanokomposite

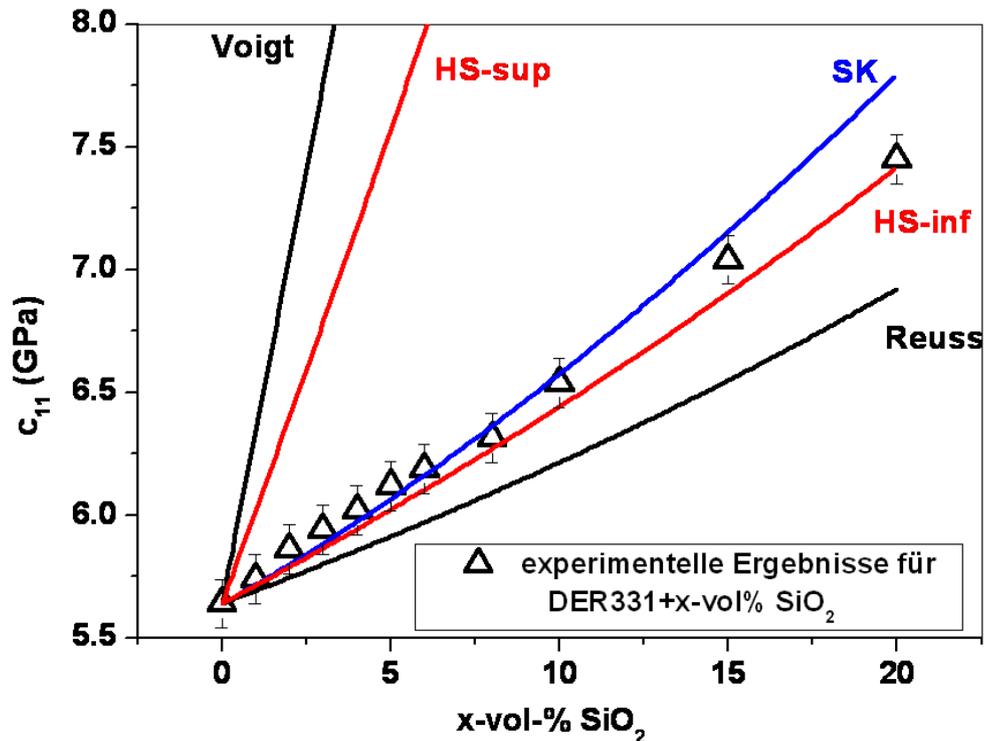


Abbildung 3.10: Longitudinaler elastischer Modul c_{11} in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration für SiO_2 -Nanokomposite. Gemessen bei 300K mit Hilfe der Brillouin Spektroskopie.

Die schwarzen Linien wurden durch das Voigt- bzw das Reuss- Modell berechnet.

Die roten Linien sind die HS-Grenzen.

Die blaue Linie entspricht dem SK-Mittelungsmodell.

Die elastischen Eigenschaften der Nanokomposite erhält man mit Hilfe der Brillouin Spektroskopie. Die Abbildungen 3.10, 3.11 zeigen die Konzentrationsabhängigkeit des longitudinalen Elastizitätsmodul c_{11} für SiO_2 -, beziehungsweise Al_2O_3 -Nanokomposite, gemessen bei 300K. Die Messmethode wird in Kapitel 4 erklärt.

Die verschiedenen theoretischen Modelle sind durch Linien dargestellt. Für das SiO_2 -Nanokomposit modelliert die Selbstkonsistente Mittelung (SK) die experimentellen Punkte relativ gut (zumindest für kleine Teilchen-Konzentration). Dagegen zeigt kein

3. Erste Ergebnisse und Problematik

Modell eine gute Anpassung an die Al_2O_3 - Nanokomposit Ergebnisse. Die Abweichung des SK-Modells liegt bei $\sim 30\%$ für 10vol-% Al_2O_3 - Nanoteilchen in der Matrix. Das 2-Phasen Modell ist nicht in der Lage, das elastische Verhalten der Al_2O_3 -Nanokomposite zu beschreiben.

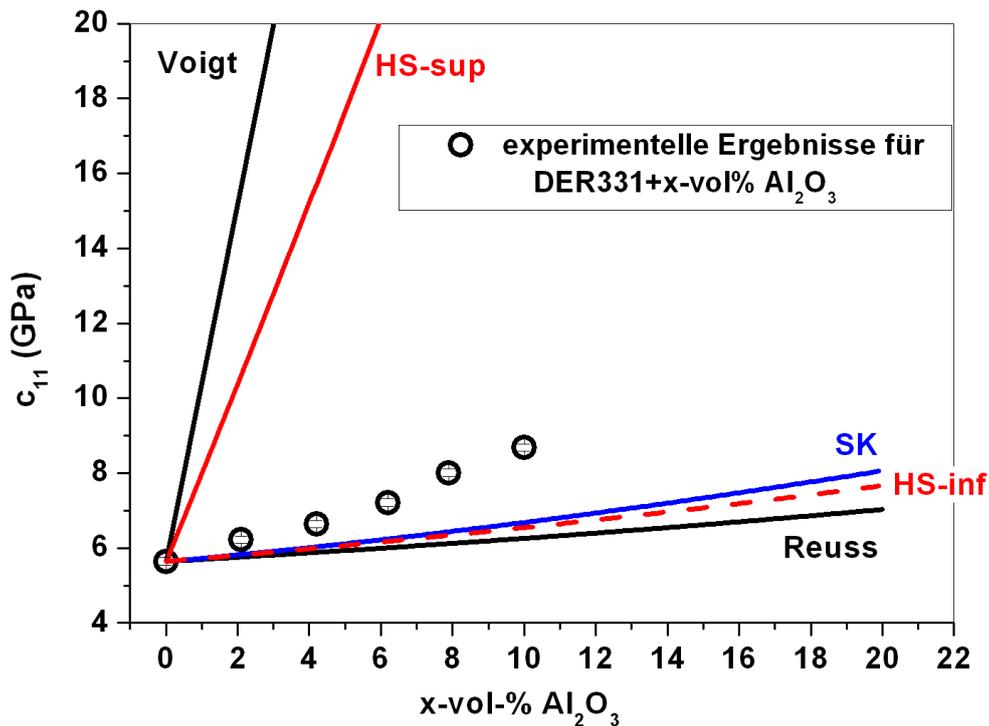


Abbildung 3.11: Longitudinaler elastischer Modul c_{11} in Abhängigkeit der Nanoteilchen-Konzentration für Al_2O_3 -Nanokomposite. Gemessen bei 300K mit Hilfe der Brillouin Spektroskopie.

Die schwarzen Linien wurden durch das Voigt- bzw das Reuss- Modell berechnet.

Die roten Linien sind die HS-Grenzen.

Die blaue Linie entspricht dem SK-Mittelungsmodell.

Im Fall der Gültigkeit der SK-Modell für ein Zwei-Phasen Material bestätigen diese mechanischen Ergebnisse die Hypothese, dass im Gegensatz zur SiO_2 -Nanoteilchen, die Al_2O_3 -Nanoteilchen stärker wechselwirken mit den DGEBA Molekülen. Eine dritte Phase

könnte im Falle der Al_2O_3 -Nanokomposite verantwortlich sein für den effektiv beobachteten Anstieg des elastischen Moduls.

3.4 Arbeitshypothese - Motivation

Aufgrund der Tatsache, dass das SK-Modell für die SiO_2 -Nanokomposite im Gegensatz zu den Al_2O_3 -Nanokompositen den effektiven Modul gut beschreibt, können wir als Arbeitshypothese annehmen, dass die Al_2O_3 -Teilchen stärkere Wechselwirkungen mit den Matrixmoleküle eingehen. Diese könnten durch eine geänderte Phase um die Nanoteilchen herum verursacht sein: eine mechanische Interphase (eine Hinweise auf eine optischer Interphase existiert nicht). Auf der andere Seite verhalten sich die SiO_2 Nanoteilchen in erster Ordnung wechselwirkungsfrei mit der Matrix.

Die DGEBA Matrix ist ein Glasbildner. Das heißt, dass man durch Temperaturänderung die Eigenschaften der Matrix ändern kann. Man geht von hohen Temperaturen (viskoelastische Zustand der Materie) bis zur tiefen Temperaturen (Glaszustand) mit einer isostrukturellen Änderung der Eigenschaften. Kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur kann das viskoelastische Material aus Bereichen mit minimalem freien Volumen (rcp) und Bereichen mit geringerer Packung (siehe Abschnitt 5.1, Abbildung 5.3 beschrieben werden. Mit Abnahme der Temperatur, wenn die Moleküle des Materials die Zeit haben eine bessere Packung zu erlangen, werden mögliche Translation/Diffusion/Rotation der Moleküle gestoppt und es folgt der Übergang der hoch-viskosen Flüssigkeit zum Festkörper: das Glas. Wenn zum Beispiel die viskoelastische Matrix wegen Anwesenheit von Nanoteilchen gestört ist, wie wirkt sich das auf die Bewegungen der Moleküle und auf die Minimalisierung des freien Volumens mit Annäherung an die Glasübergangstemperatur aus? Wenn es dazu Wechselwirkungen Nanoteilchen/Matrix gibt, wie wirkt sich das aus auf die Dynamik der Moleküle oder auf die Statik der Moleküle mit Änderung der Temperatur?

Überblick der Arbeit:

- Die Problematik des Glasübergangs wird in Kapitel 5 für die DGEBA Matrix eingeführt. Das Verhalten der quasistatischen Suszeptibilitäten (mechanisch und dielektrisch) wird für das Epoxidharz DER331 aufgezeigt. Dielektrische Messungen sind

von sehr grossem Interesse, da man einen Zugang zum Verhalten der statischen Suszeptibilität beim T_g erhalten kann.

- Die Einfüllung von Nanoteilchen kann die statischen Eigenschaften (die statische Glasübergangstemperatur oder die Stärke der verschiedenen Relaxationen) des Materials beeinflussen, die mit Strukturveränderung verknüpft ist.
- Die Änderung der dynamischen Eigenschaften der Matrix durch Einfüllung von Nanoteilchen wird den untersuchten Nanopartikeleinfluss untermauern, und dazu die wahrscheinliche Verknüpfung zwischen α - und β -Relaxatoren (siehe Kapitel 7) erhellten.
- Die Existenz einer linearen Transformation zwischen den elastischen Moduln eines isotropen Materials ist in dieser Arbeit dargestellt: die generalisierte Cauchy Relation (gCR). Die Gültigkeit dieser gCR, auch durch Hinzugabe von Nanoteilchen wird im Sinne seiner Universalität diskutiert (siehe Kapitel 6).
- Zum Schluss wird im Kapitel 8 ein Schema der mögliche Struktur unserer untersuchten Nanokomposite dargestellt.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Méthodes expérimentales

L'ajout de nanoparticules „dures“ comme l' Al_2O_3 ou le SiO_2 dans une matrice „molle“ de résine a notamment pour but d'augmenter les modules élastiques de la matrice.

La mesure de ces modules élastiques est obtenue grâce à la spectroscopie Brillouin, décrite dans le paragraphe 4.1. Cette méthode est basée sur la diffusion Brillouin de la lumière, c'est-à-dire la diffusion inélastique entre les photons du laser et les phonons acoustiques se propageant dans le matériau (voir figure 4.1). La géométrie 90A est utilisée (voir figure 4.4), permettant une mesure de la vitesse du son indépendante de l'indice de réfraction du matériau étudié. L'utilisation d'un spectroscope Tandem (voir figure 4.3), améliorant la résolution de l'appareil, permet de réduire les erreurs expérimentales de la fréquence acoustique mesurée jusqu'à 0.3%.

Les propriétés optiques des nanocomposites, précédemment abordées dans le chapitre 3, ont été observées à l'aide d'un réfractomètre de haute précision (l'indice de réfraction est mesuré avec 6 chiffres après la virgule). Le principe de la réflexion totale utilisée par le réfractomètre Abbé est présenté dans la figure 4.10.

L'influence des nanoparticules sur la dynamique moléculaire et sur les phénomènes de relaxation des molécules de la matrice de DGEBA est étudiée à l'aide de la spectroscopie diélectrique. Celle-ci a l'avantage de pouvoir fournir des informations locales sur les

différents mouvements tels que l'orientation et la vibration de groupes moléculaires. Elle présente un avantage particulier pour la molécule de résine, qui a la particularité de comporter des moments dipolaires permanents (Oxiraning). La réponse au champ électrique \vec{E} de ces groupes moléculaires entraîne la rotation de la molécule, qui présente un mouvement coopératif. Celle-ci, associée à la relaxation α , est liée à la transition vitreuse. La susceptibilité diélectrique obtenue est caractéristique du matériau étudié. Afin de tenir compte des effets de relaxation, on l'écrit sous forme de nombre complexe $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ et elle peut être décrite par différents modèles: Debye, Cole-Cole,... Le spectre de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ pour la résine DER331 à $T = 271K$ est présenté sur la figure 4.5. L'influence de la polarisation des électrodes, de la conductivité ou du comportement du relaxateur α y apparaissent: ce relaxateur ne peut donc pas être simplement décrit par un modèle de Debye. Notons que les différents modèles, ainsi que la méthode de fit permettant l'obtention de ϵ_{stat} , ϵ_{∞} et τ sont détaillés dans l'annexe B. L'appareillage est schématisé dans la figure 4.6. L'erreur expérimental n'excède pas 2% dans le régime de fréquence mesuré et le cryostat stabilise théoriquement la température à 0.01K. Techniquement, le matériau étudié est placé entre les plaques d'un condensateur, entre lesquelles un champ électrique est appliqué. Certains modèles électriques peuvent être appliqués pour décrire les comportements des susceptibilités observées (voir figure 4.7).

Enfin, pour chaque méthode expérimentale, un même protocole expérimental est appliqué afin de permettre la comparaison des matériaux étudiés (voir dans le cas des mesures diélectriques la figure 4.9).

4.1 Die Brillouin-Streuung

4.1.1 Einführung in die Brillouin Spektroskopie

Die Brillouin Spektroskopie (BS) ist eine optisch-spektroskopische Methode, die ganz überwiegend zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften transparenter Festkörper und Flüssigkeiten eingesetzt wird [47]. Die BS beruht auf einem inelastischen Stoßprozess zwischen den anregenden Laser-Photonen mit der Kreisfrequenz ω_i und den Phononen der akustischen Elementaranregungen. Bei diesem inelastischen Stoßprozess wird ein Phonon im Medium erzeugt (Stokes Linie) oder vernichtet (Anti-Stokeslinie). Für die Wechselwirkung zwischen den beteiligten Photonen und akustischen Phononen gelten Energie- und Impulserhaltungssatz (siehe Abbildung 4.1).

Für den Betrag des Wellenvektors \vec{q} ergibt sich bei einem Stoßvorgang unter dem inneren Streuwinkel Θ_i :

$$(4.1) \quad |\mathbf{q}| = q = \sqrt{k_s^2 + k_i^2 - 2k_i \cos \Theta_i}$$

Wegen des geringen Energieübertrags im Brillouin-Streuprozess gilt darüber hinaus die Näherungsbeziehung $|\vec{k}_i| \sim |\vec{k}_s|$. Die Gleichung 4.1 vereinfacht sich dadurch zu:

$$(4.2) \quad q = 2k_i \sin \frac{\Theta_i}{2}$$

Aus den relativen Frequenzlagen (Abbildung 4.3) der Linien L, T1 und T2 im Vergleich zu der Rayleighlinie R erhält man die zum Phononen-Wellenvektor \vec{q} gehörigen Phononen-Frequenzen und aus deren Linienbreiten die zugehörigen Phononen-Dämpfungen. Im anisotropen elastischen Kontinuum gehören zu jedem akustischen Wellenvektor maximal drei Phononen-Frequenzen. Im isotropen elastischen Kontinuum reduziert sich diese Zahl auf zwei. Im flüssigen Zustand verschwindet bei niedrigen Phononen-Frequenzen außerdem das Scherphonon, es bleibt also nur eine Phononen-Linie im Spektrum erhalten. Im folgenden soll ausschließlich der isotrope Zustand behandelt werden und für diesen nur die longitudinal polarisierte akustische Mode.

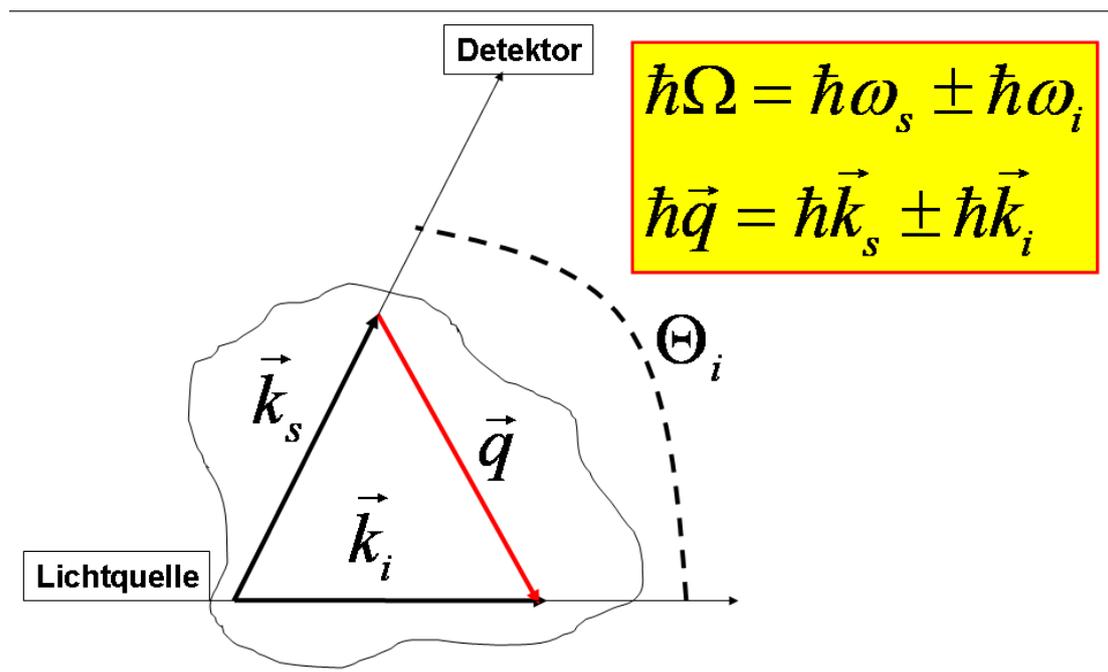


Abbildung 4.1: Schema eines Streuexperimentes. \vec{k}_i , \vec{k}_s und ω_i , ω_s sind die Wellenvektoren bzw. die Kreisfrequenzen des einfallenden bzw. gestreuten Lichts. Durch den innere Streuwinkel Θ_i wird der Streuvektor \vec{q} festgelegt. Im gelben Kasten wird an die Energie- und Impulserhaltung während des Streuexperimentes erinnert (siehe Text).

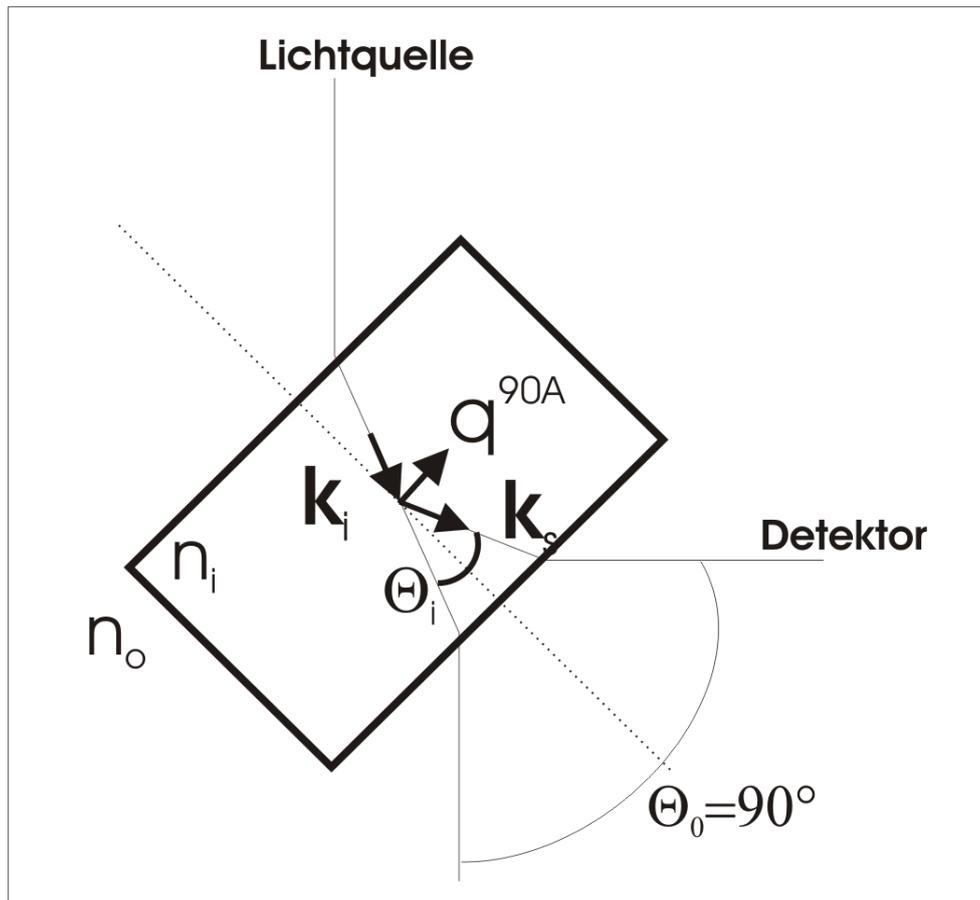


Abbildung 4.2: Die verwendete 90A-Streugeometrie.

Der innere Streuwinkel Θ_i hängt vom Brechungsindex der Probe, n_i , vom Brechungsindex der Umgebung, n_o und vom äußeren Streuwinkel Θ_0 ab (siehe Text für weitere Erklärungen).

Die Abbildung 4.2 zeigt die Streugeometrie, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Der einfallende Lichtstrahl und der äußere Streuwinkel Θ_0 , der zwischen dem Primärlichtstrahl und der Detektionsrichtung gemessen wird, definieren die Streugeometrie und damit die Richtung von \vec{k}_i , \vec{k}_s und \vec{q} . In der 90A-Streugeometrie steht der Wellenvektor \vec{q} senkrecht zur Flächennormalen (siehe Abbildung 4.2). In diesem besonderen Fall ergibt sich unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes an den ebenen Grenzflächen der Probe

$$\sin \Theta_0 = n \sin \Theta_i$$

und der Bedingung für die Lichtwellenlänge

$$\lambda_i = \frac{\lambda_0}{n}$$

die Unabhängigkeit des akustischen Wellenvektors q^{90A} vom Brechungsindex n der Probe.

$$(4.3) \quad q^{90A} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{2}$$

In der Kombination mit anderen Streugeometrien erlaubt dies eine zeit- oder temperaturabhängige Bestimmung des Brechungsindex n , z.B. während eines Vernetzungsprozesses oder bei Glasübergangsmessungen an Polymeren. Dies ist aber nur möglich, wenn keine wesentliche Schalldispersion vorhanden ist. Krüger et al. haben gezeigt dass im Epoxidharz DER332 oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g^{stat} bei Brillouin-Messungen kein reiner Brechungsindex n gemessen wird. Der gemessene Brechungsindex ist vielmehr durch die Dispersion verfälscht. Das bedeutet letztendlich, dass man mit der Brillouin-Spektroskopie den Brechungsindex n des Epoxidharzes in der Nähe von T_g^{dyn} nicht bestimmen kann.

Aus gemessener Phononen-Frequenz f und dem eingestellten Wellenvektor \vec{q} kann dann unmittelbar die zu jeder Mode (longitudinal, transversal) gehörige Schallgeschwindigkeit $v_{L,T}^{90A}$ berechnet werden.

$$(4.4) \quad v_{L,T}^{90A} = \frac{\Omega}{q} = \frac{f_{L,T} \cdot \lambda_0}{\sqrt{2}}$$

Kennt man darüber hinaus noch die Massendichte ρ der gemessenen Probe, so erhält man Zugang zum effektiven elastischen Modul $c_{11,44}$ für die longitudinale bzw. transversale Mode (Voigt Notation, [48, 49, 50]).

$$(4.5) \quad c_{11,44} = \rho \cdot v_{L,T}^2$$

4.1.2 Das Spektrometer

Die Frequenzen des eingestrahlten Lichtes liegen im sichtbaren Spektrum und damit im Frequenzbereich von $f \sim 10^{14} Hz$. Die üblicherweise zur Anwendung kommenden Laserwellenlängen sind von der Größenordnung 488nm - 650nm. Die akustischen Phononen-Frequenzen liegen im Gigahertz-Bereich.

Brillouin-Spektroskopie wird mit einem Tandem-Fabry-Pérot Interferometer (Abbildung 4.3) betrieben [47]. Das Fabry-Pérot (FP) ist ein schmalbandiges, durchstimmbares optisches Filter. Ein Photomultiplier (PhM) dient der Wandlung von detektierten gestreuten

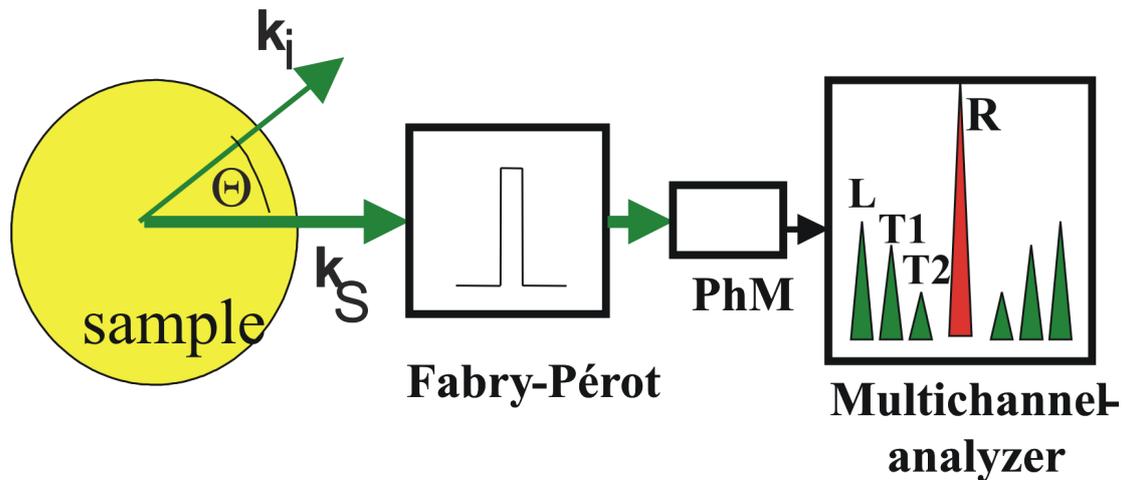


Abbildung 4.3: Skizze des Aufbau eines Brillouin-Spektrometers.

\vec{k}_i und \vec{k}_s sind die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichtes. Der Winkel θ wird als Streuwinkel bezeichnet. Diese Abbildung ist auch insofern als schematisch anzusehen, als es an den Luft-Proben-Grenzflächen üblicherweise zur Brechung kommt (siehe Text für weitere Erklärungen).

Photonen aus der Probe in geeignete elektrische Pulse, die von einem Multichannelanalyzer (=Vielkanalanalysator (VK)) gezählt werden. Die Durchstimmung des Fabry-Pérots erfolgt durch ein periodisches, zeitlineares Verändern der Distanz der Interferometerplatten im Fabry-Pérot. Die zugehörige Zeitachse dient gleichzeitig als Durchstimmsignal für die Kanalachse des VK. Beim PhM handelt es sich um eine auf niedrigste Dunkelrate ausgesuchte Elektronenröhre. Die Dunkelrate der Multiplirröhre beträgt im ungekühlten Betrieb ca. 1count/sec.

Tandem-Brillouin-Spektrometer (TBS) sind hochauflösende Brillouin-Spektrometer (s.a. Abbildung 4.4), die bis zu ca. 200 cm^{-1} , also auch im so genannten Raman-Bereich, betrieben werden können [51]. Durch eine geeignete Hintereinanderschaltung von zwei Fabry-Pérots kann der freie Spektralbereich (FSR) um einen Faktor von ungefähr 10 vergrößert werden [47]. Das Tandem-Spektrometer enthält zudem ein Pockelszellen-Tandem, das zur Modulation des Laserlichtes genutzt wird [47]. Das TBS in unserem Labor ist thermostabilisiert und völlig automatisiert. Damit ist auch ein ungestörter Betrieb über Tage und Wochen gewährleistet.

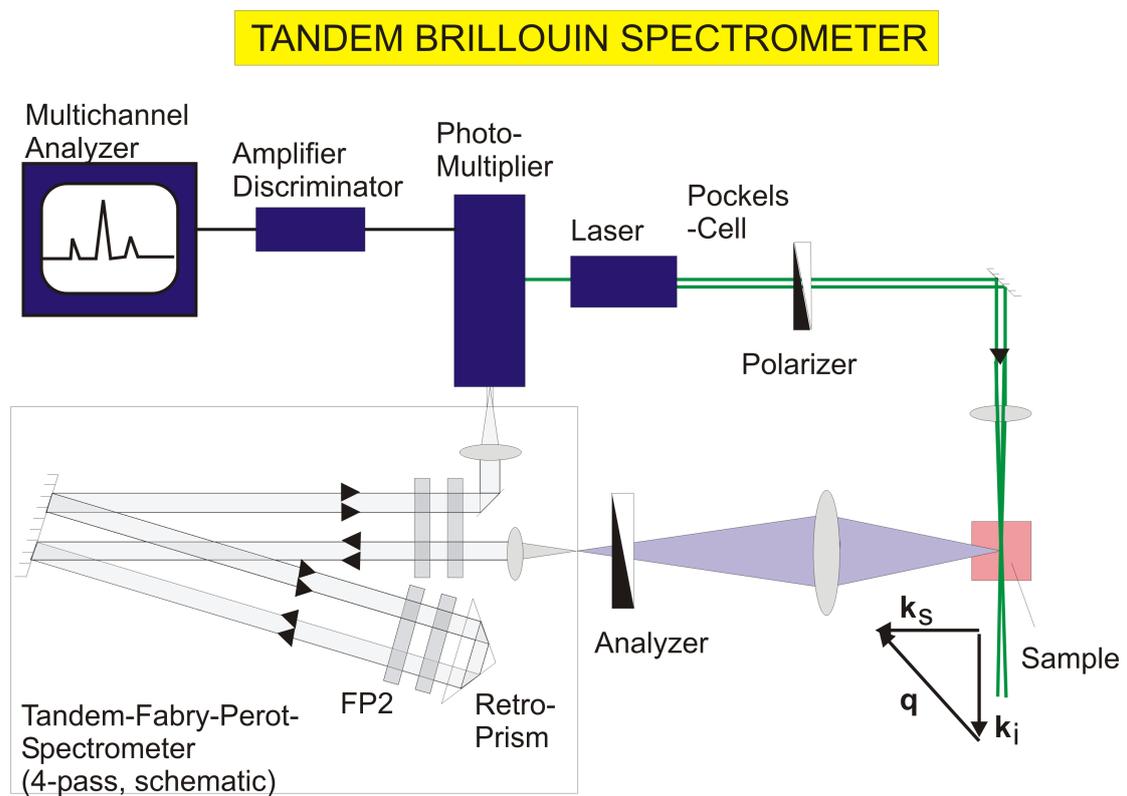


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines Tandem Brillouin Spektrometers (TBS); für weitere Erklärungen siehe Text.

4.2 Die Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Breitband-Spektroskopie erfasst die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie im Frequenzbereich 10^{-6}Hz - 10^{11}Hz und bietet damit die Möglichkeit, dynamisches Verhalten, im speziellen Molekulardynamik und Relaxationsphänomene in Polymeren zu untersuchen.

4.2.1 Grundlagen

Polarisation im statischen Feld

Wenn eine elektrische Ladung sich im Einflussbereich eines anderen elektrischem Feldes \vec{E} befindet, so wirkt ein Kraft \vec{F} auf diese Ladung:

$$(4.6) \quad \vec{F} = q \cdot \vec{E}$$

Die Kraft \vec{F} treibt die Ladung zur Verschiebung in Richtung der elektrischen Feldlinien an. Wenn das Ladungsträgerteilchen frei ist, bewegt sie sich in Richtung der Feldlinien. Wenn der Ladungsträger sich nicht frei bewegen kann, weil zum Beispiel durch das Vorhandensein weiterer Ladungsträger eine rücktreibende Kraft auf die elektrische Ladung wirkt, so wird die betrachtete elektrische Kraft die betrachtete Ladung verschieben, bis zum Kräftegleichgewicht zwischen dieser Kraft und der von den anderen Ladungsträgern ausgeübten rücktreibenden Kraft. Durch die Auslenkung der Paare Ladung-Ladung aus ihrer Ruhelage im System entsteht ein Dipolmoment, welches pro Volumeneinheit als die dielektrische Polarisation bezeichnet wird:

$$(4.7) \quad \vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = N_0 \alpha \vec{E}$$

Hierbei sind $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ die Permittivität de Vakuums, ϵ die relative Permittivität des untersuchten Materials (dielektrische Konstante), N_0 die Menge der Dipole pro Volumeneinheit und α die Polarisierbarkeit der Dipole.

Der Term $\epsilon_0 \epsilon \vec{E}$ in der Gleichung 4.7 ist die dielektrische Verschiebung \vec{D} im Material:

$$(4.8) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Diese Gleichung zeigt, dass die dielektrische Verschiebung aus dem Beitrag ($\epsilon_0 \vec{E}$), sowie der Materialpolarisation \vec{P} resultiert.

Somit ist die Dielektrizitätskonstante eine makroskopische Variable. Diese Suszeptibilität ϵ misst die Möglichkeit, eine Polarisation innerhalb der Probe zu erzeugen.

Polarisationstypen

Verschiedenen Typen von Polarisation sind je nach Frequenz des an das Material angelegten elektrischen Feldes identifizierbar[52]:

- *elektronische Polarisation*: Das elektrische Feld \vec{F} verursacht in den einzelnen Atomen eine leichte Verschiebung der Elektronenhülle bezüglich des Atomkerns. Die Zeitkonstanten dieser Art von Polarisation sind sehr kurz, die zugehörige Frequenz liegt bei optischen Frequenzen ($f=10^{15}\text{Hz}$) und kann die dielektrizitätskonstante mit Hilfe eines Refraktometers untersucht werden.
- *atomare Polarisation*: Sie entspricht der Verschiebung von ganzen Atomen oder Atomgruppen unter dem Einfluss eines äußeren \vec{E} -Feld. Die Zeitkonstanten dieses Phänomens sind ebenfalls relativ klein mit Frequenzen von etwa ($f \sim 10^{12} - 10^{13}\text{Hz}$).
- *Orientierungs-Polarisation*: Diese Polarisation beschreibt die Orientierung von Elementen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, in einem äußeren elektrischen Feld. Die Dipole haben die Tendenz, sich in Richtung des äußeren \vec{E} -Feldes zu orientieren. Die Frequenzen, die mit diesen Erscheinungen verknüpft sind, können in einem sehr breiten Frequenzbereich liegen (10^{-9} bis 10^3Hz). Das hängt stark vom Typ der involvierten Dipole ab: Größe, Kooperativität.
- *Polarisation an Grenz- und Phasengrenzflächen*: Diese Polarisation ist an das Vorhandensein beweglicher ionischer und elektronischer Ladungsträger geknüpft. Die Ladungsträger können dabei auf mesoskopischer Skala an inneren dielektrischen Phasengrenzflächen (Maxwell-Sillars Polarisation [29]) oder an äußeren Grenzflächen (z.B. Elektroden, die die Probe kontaktieren - Elektrodenpolarisation) blockiert werden, was in beiden Fällen zu einer Trennung von Ladungen und damit zu einer Polarisation an der Grenzfläche führt.

Dipolare Relaxationen in viskoelastischen Materialien

Es sollen nun die dielektrischen Relaxationen in viskoelastischen Materialien kurz beschrieben werden. Vorhandene Relaxationsprozesse spiegeln sich im Auftreten eines Imaginärteils der dielektrischen Konstante des Materials wieder. Die Dielektrizitätskonstante wird durch den Realteil ϵ' und den Imaginärteil ϵ'' beschrieben. Zusätzlich wird bei tieferen Frequenzen ein Anstieg von ϵ'' beobachtet, der mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist.

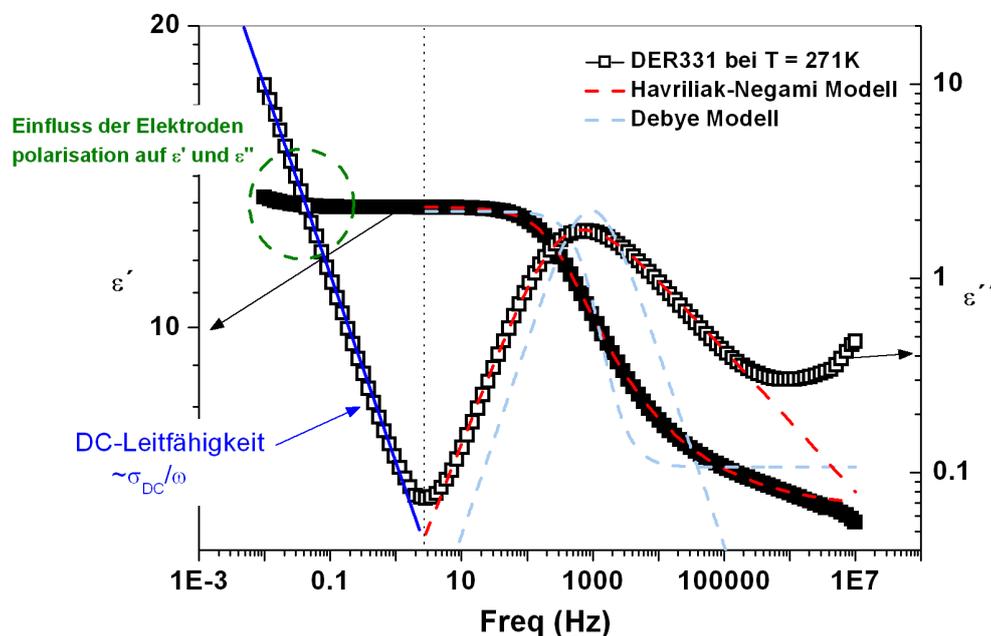


Abbildung 4.5: Epoxidharz DER331: Frequenzabhängigkeit des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der dielektrischen Suszeptibilität bei $T=271\text{K}$.

Der α -Relaxator ist mit Hilfe eines Havriliak-Negami Modells gefittet (rot). Zum Vergleich verschiedener Modelle ist ein Fit, der auf dem Debye-Modell basiert, ebenfalls dargestellt (cyan).

Bei tieferen Frequenzen tritt die DC-Leitfähigkeit in ϵ'' (blau) auf, und bei noch tieferen Frequenzen verursacht die Elektrodenpolarisation einen kleinen Anstieg in ϵ' (grün).

Die dielektrischen Relaxationen lassen sich mit Hilfe verschiedener Modelle beschreiben. Das einfachste, aber physikalische fundierteste Modell, stammt von Debye [53]. Es basiert

auf der Annahme freibeweglicher molekularer Dipole, die in ihrem Orientierungsvermögen eingeschränkt sind (Dissipation), jedoch alle dieselbe Relaxationszeit besitzen. Nach Debye wird das frequenzabhängige Verhalten des zugehörigen Relaxationsprozesses beschrieben durch:

$$(4.9) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau}$$

mit

$$(4.10a) \quad \epsilon'(\omega) = \Re\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$(4.10b) \quad \epsilon''(\omega) = \Im\epsilon^* = \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

wobei $(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)$ die Relaxationstärke wiedergibt. Die Position des Verlustmaximums in ω ist dabei unmittelbar mit der Debyerelaxationszeit verbunden:

$$(4.11) \quad \tau_{Debye} = \frac{1}{(2\pi \cdot f_{max,Debye})} = \frac{1}{\omega_{Debye}}$$

Bei tieferen Frequenzen muss man den Einfluss der ohmschen Leitfähigkeit auf die Permittivität berücksichtigen. In klassischen nichtleitenden viskoelastischen Materialien ist diese auf ionische und elektronische Leitfähigkeit beschränkt. Während die ionische Leitfähigkeit auf dem Vorhandensein beweglicher ionischer Ladungsträger beruht, wird die elektronische Leitfähigkeit von beweglichen Elektronen und Löchern im Leitungs- und Valenzband bestimmt. Die Ionen im viskoelastischen Material stammen meist aus Stabilisatoren und Additiven. Im Falle von Epoxidharz ist bekannt [54, 52], daß die Ladungsträger aus dem Herstellungsprozess entstammen, die unter der Einwirkung des elektrischen Feldes die ionische Leitfähigkeit verursachen. In unseren Fall rein ohmscher Leitfähigkeit zeigt sich daher im Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon'(\omega)$ kein Beitrag seitens der Leitfähigkeit. Im Gegensatz zeigt der Imaginärteil der dielektrischen Permittivität eine Abhängigkeit von der Leitfähigkeit $\epsilon''(\omega) = \sigma'/\omega\epsilon_0$, die größer mit abnehmender Kreisfrequenz ω wird. Für die ohmsche Leitfähigkeit ist der Realteil σ' konstant und einer Gleichstromleitfähigkeit mit konstantem Wert σ_{DC} gleichzusetzen.

In diesem Fall wird die Gleichung 4.10b für den Imaginärteil der Permittivität folgende sein:

$$(4.12) \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega}$$

Im Falle von komplexen viskoelastischen Materialien sind die Relaxationspeaks allerdings breiter und asymmetrischer als es die Debye-Gleichung voraussagt. Die Relaxation von ϵ^* hängt von dem Integral über die Relaxationszeitverteilung $G(t)$ ab ([27, 28]):

$$(4.13) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \cdot G(\tau) d(\ln\tau) \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty G(\tau) d(\ln\tau) = 1$$

Leider stellt die direkte Ermittlung der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ aus der Funktion ϵ^* ein mathematisch schwer lösbares Problem dar. In dieser Richtung ist es möglich das dielektrische Verhalten $\epsilon^*(\omega)$ über eine Summe von unabhängigen Debye-Relaxatoren zu beschreiben ([52]). Der größte Nachteil bei diesem Modell ist, dass es nicht die Einwirkung eines Relaxator auf einen anderen einbezieht. Aber die Ergebnisse dieses Modells sind bisher nicht wirklich befriedigend. Deswegen werden im Folgenden empirische Gleichungen als Modelle zur Beschreibung der Relaxationphänomene benutzt, die auf einer Ableitung des Debye-Relaxationsmodells beruhen. Diese empirischen Modelle wurden von Cole, Davidson und Havriliak und Negami entwickelt [55, 56, 57]. Sie beruhen alle auf folgender Gleichung mit unterschiedlichen Parametern:

$$(4.14) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}$$

α und β sind die Parameter, die mit der Breite und mit der Assymetrie des Imaginärteils ϵ'' verknüpft sind:

- Für $\alpha = \beta = 1$ finden wir das Modell von Debye.
- $\alpha = 1$ und $0 \leq \beta \leq 1$ gelten für das Modell von Cole und Davidson.
- $0 \leq \alpha \leq 1$ und $\beta = 1$ werden im Modell Cole-Cole verwendet.
- Für $0 \leq \alpha \leq 1$ und $0 \leq \beta \leq 1$ finden wir das Modell von Havriliak und Negami. Dieses Modell liefert normalerweise die beste Beschreibung für das Verhalten der dielektrischen Relaxation von Polymeren und viskoelastischen Materialien.

Bei tieferen Frequenzen bewirkt die Leitfähigkeit σ_{DC} einen großen Anstieg in ϵ'' . In diesem Fall wird die Havriliak-Negami Gleichung durch Addition des Leitfähigkeits-Terms zu:

$$(4.15) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \sigma_{DC}/(i\epsilon_0\omega)$$

4.2.2 Dielektrische Spektroskopie

Prinzip der Messmethode

An dieser Stelle wird nur eine kurze Beschreibung der verwendeten Messmethode gegeben. Mehr Informationen sind in der Literatur zu finden [54, 52].

Das Prinzip der Impedanzspektroskopie beruht erstens auf dem Anlegen einer sinusoidalen Spannung, die mit einer Spannung überlagert wird, an den Kondensatorplatten, zwischen denen sich das Material befindet, und zweitens auf der Analyse der Amplitude und Phasenverschiebung der Stromantwort im Material. (Abbildung 4.6).

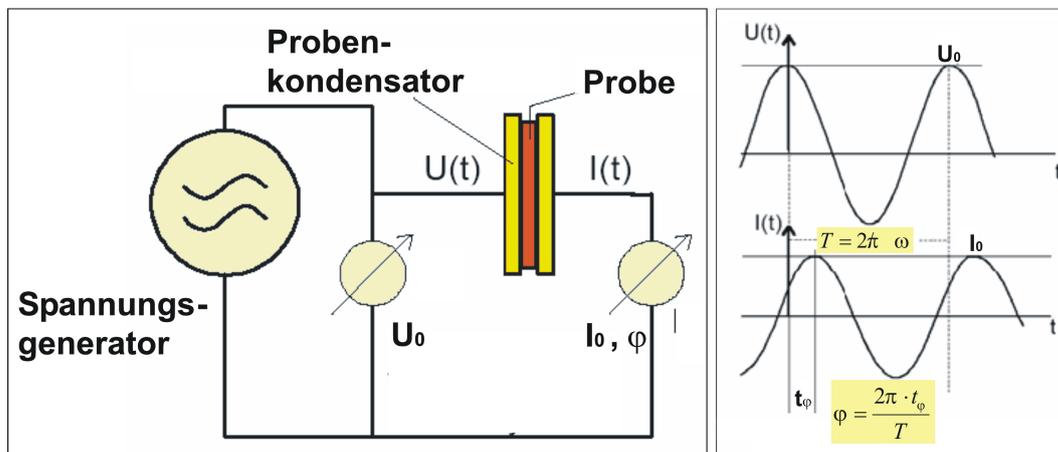


Abbildung 4.6: Prinzip der Impedanzmessung bei der dielektrischen Spektroskopie

Der Quotient der Spannungs- und Stromamplituden bestimmt die serielle Impedanz $|Z_S|$; die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom ergänzt die Information um den Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz Z_S . Es folgt:

$$(4.16) \quad Z_S^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \cdot [\cos(\phi(\omega)) + j \sin(\phi(\omega))]$$

Das Material kann auch mit einer komplexen parallelen Admittanz Y_P oder komplexen Kapazität C_P beschrieben werden:

$$(4.17) \quad Z_S^*(\omega) = \frac{1}{Y_P^*(\omega)} = -\frac{j}{\omega C_P^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}$$

Damit sind die komplexe dielektrische Konstante $\epsilon^*(\omega)$ und die Verlustgröße $\tan \delta$ folgendermaßen bestimmt:

$$(4.18a) \quad \epsilon_S^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega) = -\frac{j}{\omega Z_S^*(\omega)C_0} = -\frac{jY_P^*(\omega)}{\omega C_0} = \frac{C_P^*}{C_0}$$

$$(4.18b) \quad \tan(\delta(\omega)) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} = \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)},$$

wobei $C_0 = A\epsilon_0/d$ gilt und A bzw. d die Grenzfläche bzw. die Dicke der Probe sind.

Ersatzschaltung für ein dielektrisches Material in einem Kondensator

Das dielektrische Verhalten eines Dielektrikums im Kondensator lässt sich durch ein äquivalentes elektrisches Schaltbild, bestehend aus ohmschen, induktiven und kapazitiven Bestandteilen R , L und C repräsentieren (Abbildung 4.7). In Abbildung 4.7a und 4.7b sind die äquivalenten Schaltbilder des einfachsten Relaxationstyps, dem Debye-Relaxator, dargestellt, bestehend aus einer Kapazität und einem Widerstand entweder in Serien- oder in Parallelschaltung. Die komplexe Admittanz $Y^*(\omega)$ die mit diesem Schema verknüpft ist wird:

$$(4.19) \quad Y^*(\omega) = -\frac{i}{\omega C_P^*(\omega)} = \frac{1}{R_P(\omega)} + i\omega C_P(\omega) = \frac{1}{R_S(\omega) + 1/i\omega C_S(\omega)},$$

wobei

C_S und R_S die entsprechenden Symbole für die Serienschaltung aus Kapazität und Widerstand sind und

C_P und R_P die Kapazität und den Widerstand in Parallelschaltung repräsentieren.

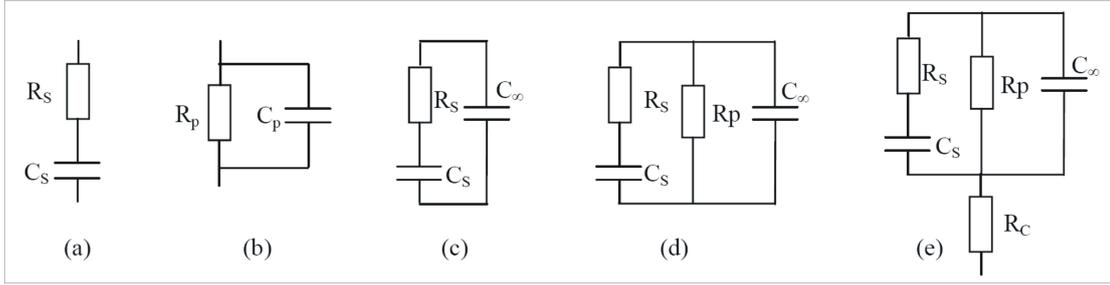


Abbildung 4.7: Verschiedene Ersatzschaltbilder zur Repräsentation des Verhaltens eines Dielektrikums im elektrischen Feld eines Kondensators

Das Schema in Abbildung 4.7c kann um eine weitere Kapazität C_∞ ergänzt werden, um weiteren, möglicherweise vorhandenen, frequenzunabhängigen physikalischen Prozessen Rechnung zu tragen (Abbildung 4.7c). Man erhält dann für die komplexe Admittanz:

$$(4.20) \quad Y^*(\omega) = i\omega C_\infty + \frac{1}{R_S(\omega) - 1/i\omega C_S(\omega)} = i\omega C_0 \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i\omega \tau_{RC}} \right),$$

wobei $\epsilon_\infty = C_\infty/C_0$, $\epsilon_S - \epsilon_\infty = C_S/C_0$ und $\tau_{RC} = R_S C_S$ sind.

Wenn man darüber hinaus die Leitfähigkeit des Materials berücksichtigen will, kommt Schema (4.7d) zur Anwendung:

$$(4.21) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i\omega \tau_{RC}} - \frac{i}{\omega C_0 R_P}$$

Die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum kann zum Auftreten eines Kontaktwiderstandes R_C führen, der in der Abbildung 4.7e berücksichtigt ist. Die Gleichung für die Admittanz wird dann:

$$(4.22) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i\omega \tau_{RC}} - \frac{i}{\omega C_0 R_P} + i\omega C_0 R_C$$

Anlage

Für die Untersuchungen wird ein dielektrisches Breitband-Spektrometer der Firma NOVOCONTROL eingesetzt [58]. Seine Beschreibung ist in der Abbildung 4.8 zusammengefasst. Es ermöglicht, Proben in einem Frequenzbereich von $3\mu\text{Hz}$ bis 10MHz mit einer maximalen Spannung von 3V zu untersuchen. Das Messsystem umfasst neben dem Alpha High Resolution Dielectric Analyzer (Alpha Analyzator)[54], welcher die eigentliche Impedanzmessung erlaubt, ein Cryosystem [59] mit standardisierter Messzelle, welches

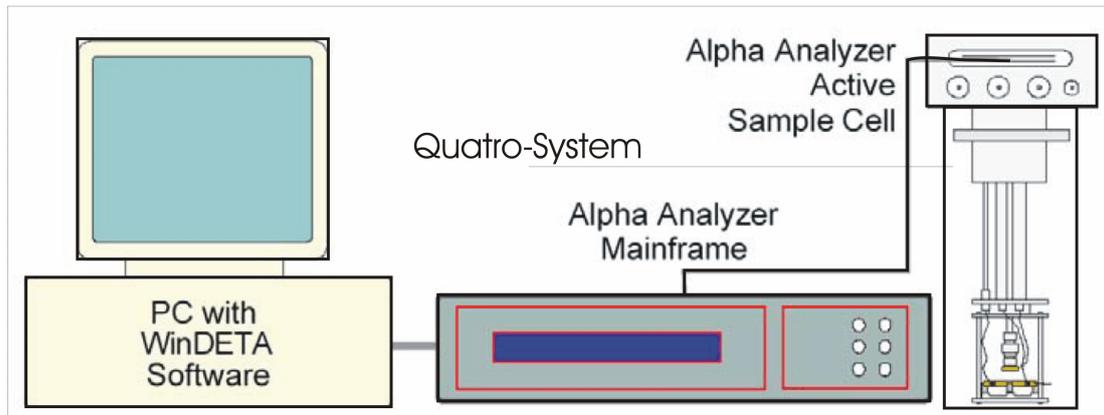


Abbildung 4.8: Prinzip der Impedanzmessung bei der dielektrischen Spektroskopie

die Temperierung der Proben übernimmt. Es ermöglicht, Proben, in einem Temperaturbereich von 120K bis +600K zu analysieren. Die Steuerung des Messsystems sowie die automatische Erfassung der Messwerte erfolgt durch einen Computer mit zugehöriger Mess- und Steuerungssoftware (WinDETA Software-[60]).

Laut Hersteller hängt die Genauigkeit der Messung von der Messfrequenz und der Kapazität der Probe ab [54]. Zum Beispiel liegt für eine Probe mit einer Kapazität von 1pF, der relative Messfehler bei 0.1% im Frequenzbereich (10Hz-10MHz), 2% im Frequenzbereich (0.01Hz-10Hz) und 10% für eine Messfrequenz unterhalb 1mHz. Wir untersuchen in unseren Messungen die Proben in einem Frequenzbereich von 0.01Hz - 3MHz. Der Quatrocryostat erlaubt uns, eine Temperatur-Stabilität von 0.01K im gemessenen Temperaturbereich (173K-373K) aufrechtzuerhalten.

Experimentelles Protokoll

Das verwendete experimentelle Messprotokoll ist in der Abbildung 4.9 dargestellt. Die Proben werden stufenweise (Schrittweite 5 K) von 173K bis 373K erwärmt. Auf jeder Temperaturstufe wird ein Frequenzscan von 10^{-2} Hz bis $3 \cdot 10^6$ Hz durchgeführt. Um das Temperaturgleichgewicht in der Drehkondensatorprobe sicherzustellen, erfolgt vor jedem Frequenzscan ein 20-minütiges Ausharren bei der gewählten Temperatur (vgl. Abbildung 4.9). In diesen Messungen beeinflusst die Temperaturvariation ausschließlich die Strukturdynamik der Komponenten, die chemische Struktur bleibt unverändert.

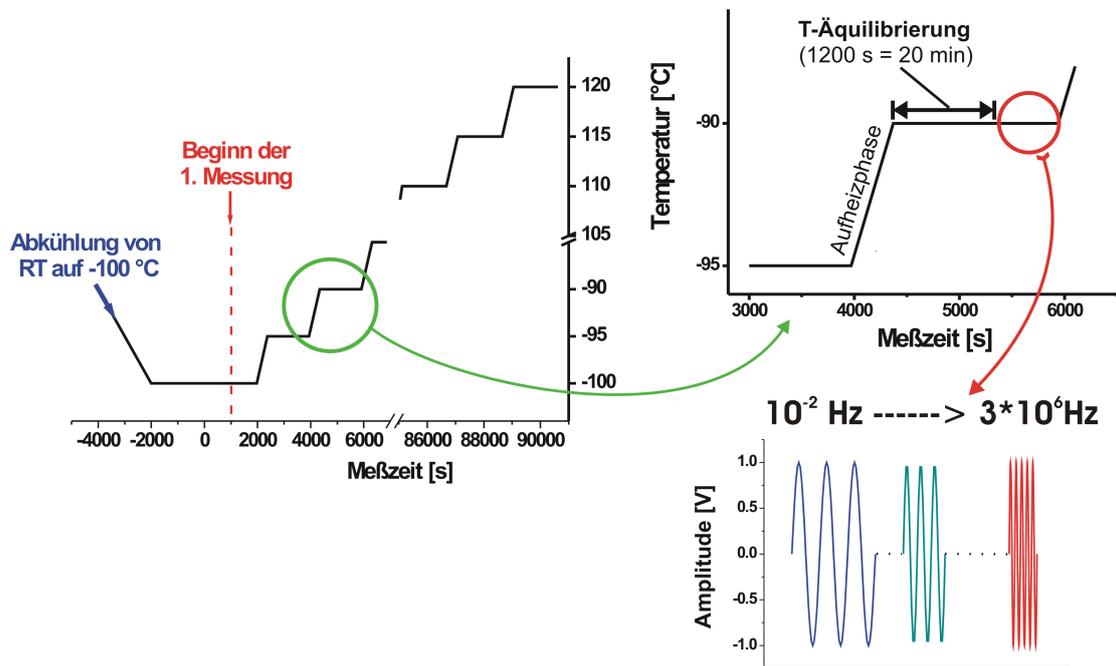


Abbildung 4.9: Prinzip der Charakterisierungsmessung am Beispiel eines viskoelastischen Materials.

4.3 Die Refraktometrie

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die optischen Eigenschaften der Probe mit ihrer Hochfrequenz-Polarisierbarkeit zusammenhängen. Üblicherweise liegt die relevante Frequenz bei 10^{15} Hz, wo nur die Polarisation der Elektronenhülle bzw. der Atomkerne zu beobachten ist.

4.3.1 Refraktometrie: Grundlage

Das sichtbare Licht bildet einen engen Bereich im Spektrum der elektromagnetischen Wellen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c der elektromagnetischen Wellen hängt von der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab, in dem sie sich ausbreiten. Wenn unpolarisiertes Licht unter dem Winkel φ auf die Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten trifft, wird ein Teil des Lichts in das Herkunftsmedium zurückreflektiert, der Rest tritt unter Brechung, in das neue Medium ein. Hierfür gilt das

Snellius-Brechungsgesetz:

$$(4.23) \quad \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

wobei φ_1 den Einfallswinkel, φ_2 den Austrittswinkel und c_1 , c_2 bzw. n_1 , n_2 die Lichtgeschwindigkeiten bzw. Brechungsindizes in den beiden optisch verschiedenen Medien darstellen.

Ein Spezialfall, die Totalreflexion liegt vor, wenn beim Übergang von optisch dichteren ins optisch dünnere Medium ($n_1 \rightarrow n_2$) $\varphi_2 \geq \pi/2$ für den Austrittswinkel gilt. Man erhält nur dann eine Teilwelle, wenn der Einfallswinkel kleiner ist als ein bestimmter Winkel φ_T . Dieser Grenzwinkel der Totalreflexion φ_T ist gegeben durch:

$$(4.24) \quad \sin \varphi_T = \frac{n_2}{n_1}$$

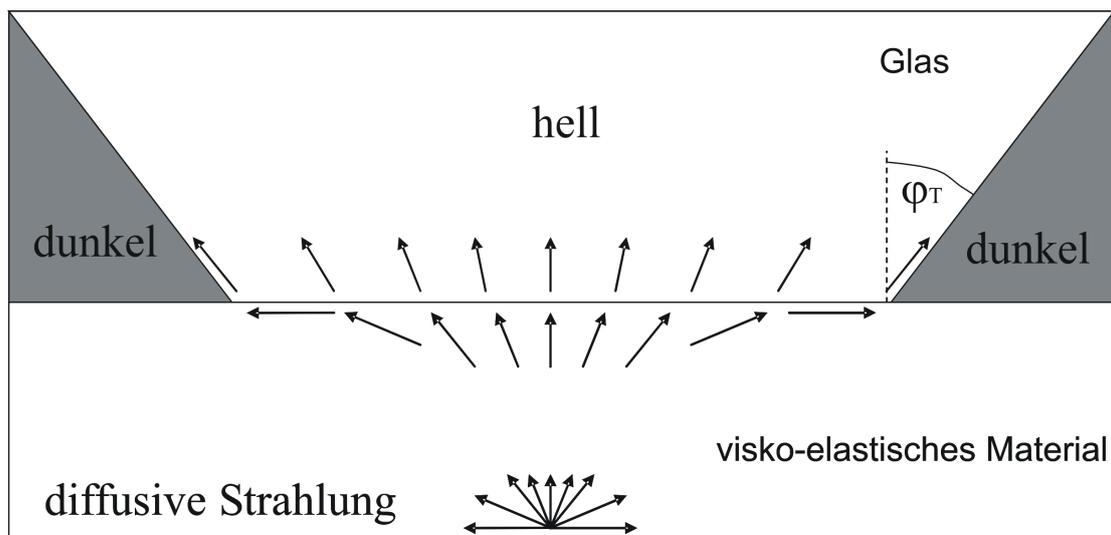


Abbildung 4.10: Darstellung der Beziehung zwischen Totalreflexion und Grenzlinie des Hell-Dunkel-Bereiches.

Wenn also einer der beiden Brechungsindizes bekannt ist, kann man bei Übergang des Lichtes vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium den Brechungsindex des anderen Mediums mit Kenntnis des Grenzwinkels der Totalreflexion berechnen. Dieses Prinzip wird von uns in einem Abbe-Refraktometer benutzt, um den gesuchten Brechungsindex des viskoelastischen Materials zu erhalten.

4.3.2 Abbemat-Refraktometer: höchste Messgenauigkeit

Die Bestimmung der Brechungsindizes wurde mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers der Firma Dr. Kernchen (ABBEMAT Refraktometer) durchgeführt. Diese Refraktometer bieten eine große Genauigkeit (6 Nachkommastellen im Brechungsindex) durch die Genauigkeit der Wellenlänge ($\lambda = 589.3nm$), die Genauigkeit der Temperaturmessung (Peltierthermostat geregelt) und die thermische und mechanische Stabilität des optischen Aufbaus. Der Temperaturbereich des Instrumentes beträgt 60K, es kann von 283K bis 343K messen.

Kapitel 5

Zur Natur des intrinsischen Glasübergangs

La nature intrinsèque de la transition vitreuse

Ce chapitre a pour but de discuter le caractère intrinsèque de la transition vitreuse. Cette thématique n'est pas le sujet principal de ce mémoire, mais la matrice DGEBA DER331 étant vitreuse à basse température, une compréhension globale de la transition vitreuse s'est avérée nécessaire, et plus particulièrement de la température T_g de cette transition. Ce thème est source de nombreux débats depuis des années et est à l'origine d'un grand nombre de travaux dans le groupe de travail du Prof. J.K. Krüger [61, 62, 63, 64, 3, 65, 66, 67].

La résine époxy est un verre surfondu, c'est-à-dire que l'obtention de son état vitreux doit surmonter sa difficulté à cristalliser. L'état solide du matériau final est l'état vitreux si le refroidissement de la résine est plus rapide que le temps nécessaire à l'arrangement des molécules. Cependant il existe des verres considérés comme idéaux, qui n'ont pas la possibilité de cristalliser, à cause par exemple de leurs encombrements moléculaires. Ainsi, on peut se demander si la phase vitreuse est bien la phase d'équilibre de l'état solide d'un verre idéal.

Néanmoins, le caractère cinétique de la transition vitreuse, i.e. la dépendance de T_g

vis-à-vis de la vitesse de refroidissement va à première vue à l'encontre de l'hypothèse du caractère intrinsèque de la transition vitreuse. Un modèle de l'état vitreux, appelé „Random Close Packing (rcp)“ est présenté par le schéma 5.3 pour expliquer cette caractéristique. Dans ce modèle, juste au-dessus de T_g , le matériau visco-élastique peut être considéré comme étant constitué d'une part de domaines dont les volumes libres sont minimaux (le compactage est maximum: ce sont les rcp) et d'autre part de domaines dont les volumes libres ne sont pas minimaux.

Si l'on refroidit un matériau viscoélastique de telle façon qu'après chaque saut en température, les molécules parviennent au meilleur compactage, le matériau accèdera progressivement à un état où il sera uniquement constitué de rcp (voir figure 5.3). Le matériau passe alors dans l'état vitreux. Dans le cas où la vitesse de refroidissement est trop rapide par rapport à l'obtention du meilleur compactage, l'état vitreux obtenu sera constitué de rcp, mais aussi de domaines de faible compactage (voir figure 5.3).

Dans ce modèle, la formation de rcp exige des mouvements coopératifs entre les molécules. Ces mouvements coopératifs sont caractérisés par un temps de relaxation, qui augmente au cours du refroidissement du matériau visco-élastique. La transition vitreuse est souvent associée au relaxateur α .

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur les relaxateurs (voir Paragraphe 5.2), le comportement des susceptibilités mécaniques et diélectriques de la résine DGEBA DER331 lors de son passage à l'état vitreux est exposé.

La mesure à hautes fréquences du module élastique c_{11} et la largeur Γ du pic du phonon de DGEBA (figure 5.5) révèlent d'une part un maximum de Γ à une température correspondant à la température de transition vitreuse dynamique T_g^{dyn} , et d'autre part un changement de pente de c_{11} à une température définie comme la température de transition vitreuse statique T_g^{stat} . T_g^{dyn} , définie pour $\omega\tau = 1$, est déplacée vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence de mesure. L'hypothèse de la nature intrinsèque de la transition vitreuse est étayée en revanche par l'indépendance de T_g^{stat} vis-à-vis de la fréquence de mesure. Cette hypothèse est confirmée par le comportement de la partie réelle de la susceptibilité diélectrique ϵ' , présentée dans la figure (5.6), qui subit elle aussi un changement de pente à T_g^{stat} indépendamment de la fréquence de mesure.

Toutefois, les susceptibilités quasi-statiques c_{11}^∞ et ϵ'_∞ , même mesurées à hautes

fréquences, ne rendent pas compte des susceptibilités à l'équilibre, i.e. non influencées par la dissipation. Les mesures de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ permettent au contraire, à travers leur modélisation (voir annexe B), d'obtenir des susceptibilités à l'équilibre thermodynamique ϵ_{stat} et ϵ_{∞} , ainsi que le temps de relaxation du relaxateur: le paramètre τ_{α} .

Sous l'hypothèse du caractère intrinsèque de la transition vitreuse, les mouvements coopératifs définis par le relaxateur α peuvent être considérés comme inexistantes en-dessous de T_g^{stat} . On pourrait alors s'attendre à T_g^{stat} à un saut de ϵ_{stat} et un changement de pente de ϵ_{∞} . Cette hypothèse est partiellement confirmée par le comportement des susceptibilités, présenté dans la figure 5.8 (la fenêtre de fréquence mesurable n'est pas suffisamment grande pour la détermination de ϵ_{stat} à T_g^{stat}).

Dans la continuité de cette hypothèse, le temps de relaxation du relaxateur, τ_{α} ne devrait pas diverger, comme le prévoit la loi de Vogel-Fulcher-Tamman [68, 69, 70], mais disparaître en-dessous de T_g^{stat} . Ainsi la signification de la température de Vogel-Fulcher-Tamman, T_{VFT} , assimilée à la température de transition vitreuse par certains scientifiques [61, 66], reste, au regard de nos résultats, très discutable.

5.1 Problematik

Wenn man eine Flüssigkeit relativ schnell abkühlt, so dass die Zeit zur geordneten Ausrichtung der Moleküle nicht ausreicht, werden die Moleküle in einem ungeordneten festen Zustand erstarren. Somit werden viele Gläser durch eine so schnelle Abkühlung einer Flüssigkeit hergestellt, dass die Kristallisation verhindert wird, die das thermodynamische Gleichgewicht definiert [61, 66]. Solche Materialien werden als Unterkühlungsgläser bezeichnet. Wegen des Verlassens des Gleichgewichts beim Abkühlen wird der Glasübergang häufig als *nicht richtiger* Phasenübergang bezeichnet, der keine definierte Übergangstemperatur besitzt [61, 62, 63, 64, 3, 65, 66, 67].

Allerdings gibt es Flüssigkeiten, die sogar unter langsamster Abkühlung eine Glasbildung zeigen oder überhaupt nicht kristallisationsfähig sind. Sie werden als ideale Glasbildner bezeichnet [3]; zum Beispiel wird die Kristallisation wegen der komplexen Form der Moleküle oder der statistischen Anordnung von Monomeren innerhalb eines Polymermoleküls verhindert.

Das Glas besitzt einerseits die Festigkeit/Schersteifigkeit eines Kristalls, andererseits zeigt es eine isotrope bzw. nicht-langreichende Ordnung, entsprechend einer Flüssigkeit. Man kann sich somit fragen, ob das Glas ein vierter klassischer thermodynamischer Zustand neben dem gasförmigen, flüssigen und kristallinen Zustand darstellt?

Die Glashematik ist seit ihrer Entdeckung auf großes Interesse gestoßen und ist die Ursache für eine lange und kontroverse Debatte [61, 3, 71, 72, 73, 74]. Es ist nicht das Hauptziel dieser Arbeit, die Phasenübergangshypothese des Glasübergangs zu untersuchen. Dennoch werden in diesem Kapitel einige experimentelle Hinweise für die Hypothese des intrinsischen Charakters des Glasübergangs geliefert. Das untersuchte Material besteht aus dem Unterkühlungsglasbildner DGEBA, eventuell gefüllt mit verschiedenen Sorten von Nanoteilchen. Bevor der Einfluss der Nanoteilchen auf die Matrix untersucht wird (Kapitel 6, 7), wird in diesem Kapitel die Matrix selbst in Hinsicht auf die Glasbildung untersucht.

Zunächst soll die Problematik des kinetischen Einflusses auf die Glasbildung kurz eingeleitet werden. Die Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens einer Flüssigkeit, Selenium, während ihrer Abkühlung [76]. Zwei Möglichkeiten stehen zur Auswahl: Entweder haben die Atome genug Zeit, sich zu ordnen, d.h. zu

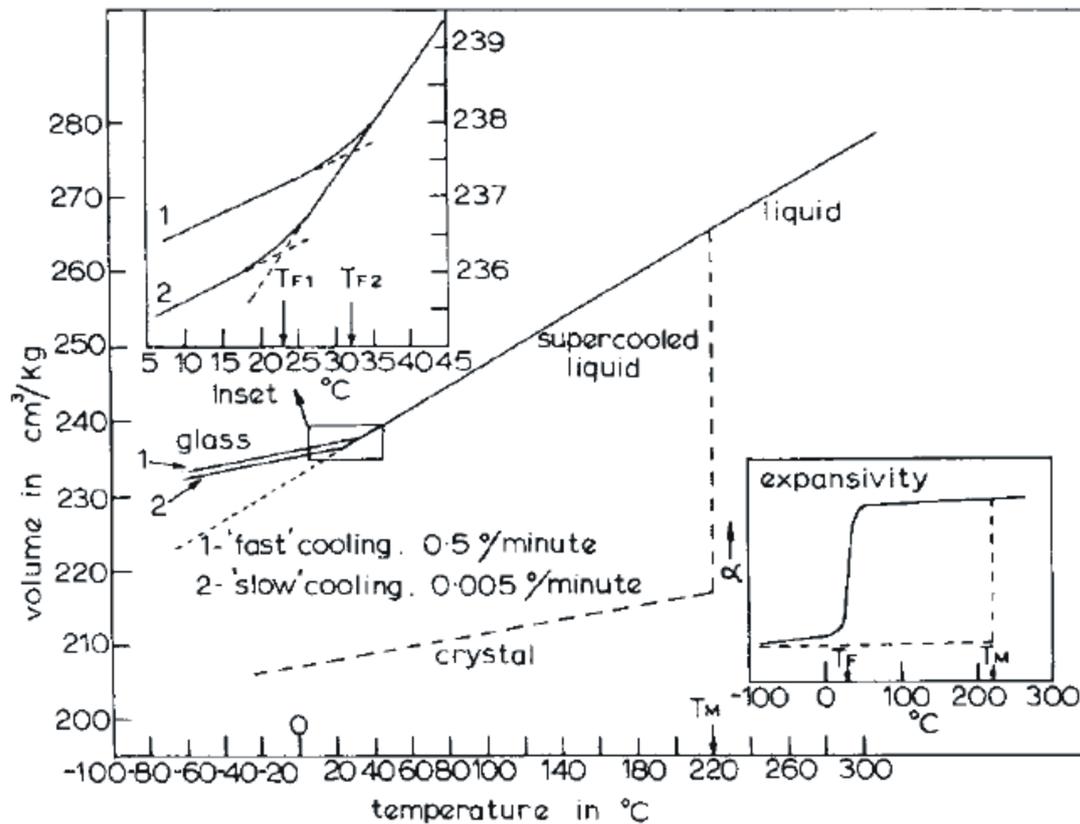


Abbildung 5.1: Charakterisierung des Glasübergangs:

Temperaturabhängigkeit des Volumens während der Abkühlung des Unterkühlungsglasbildners Selenium. Die gestrichelte Linie stellt das Material in seinem Gleichgewichtszustand (kristallin) dar.

Bei $\sim 30^\circ\text{C}$ liegt ein Steigungswechsel des Volumens als Funktion der Temperatur vor: dies ist eine Folge des Übergangs des Materials in den Glaszustand.

Bei langsamerer Abkühlung wird dieser Steigungswechsel zu tieferen Temperaturen verschoben. Das Insert ist ein Zoom, um den Unterschied zwischen schneller und langsamer Abkühlung nochmals zu verdeutlichen [75].

kristallisieren, oder die Volumenreduktion der Flüssigkeit geht weiter ohne Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung, unbeeinflusst von dem Schmelzpunkt bei 220K. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens des Unterkühlungsglasbildners Selenium ändert sich bei einer bestimmten Temperatur. Bei dieser Temperatur ist auch eine Stufe des Volumenausdehnungskoeffizienten erkennbar. Dieses Phänomen findet bei einer Temperatur statt, die i. a. als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet wird, wobei ihre Lage von der Größe der Kühlrate abhängt (Inset 5.1).

Aus dieser Abbildung könnte man schließen, dass sich der Glasübergang ähnlich wie ein Phasenübergang zweiter Ordnung verhält: kontinuierlich im Volumen und mit einer Diskontinuität in der Ableitung des Volumens bei T_g [65]. Allerdings hängt die Lage von T_g von der Kühlrate ab, d.h. von den experimentellen Bedingungen. Phasenübergänge können auch unter bestimmten experimentellen Bedingungen unterkühlt werden, z.B. der Einfrierprozess von Wasser. Daher wird die Schmelztemperatur $T_m = 273.15K$ als intrinsische Phasenübergangstemperatur bei normalen Randbedingungen definiert. Im Fall eines Glases kann man sich die Frage stellen, ob es auch einen intrinsischen Glasübergang gibt?

An dieser Stelle gilt das Hauptaugenmerk der Klasse der Unterkühlungsglasbildner, da die untersuchte Nanokompositmatrix ein Unterkühlungsglasbildner ist. Fangen wir mit der möglichen Kristallisation des Epoxidharzes DER332 (siehe Kapitel 3) an. Die Beobachtung der Kristallisation geschieht unter definierten Bedingungen. Wenn das Harz bis oberhalb T_m aufgeheizt wird, damit alle Kristalle schmelzen und es danach bis in die Nähe des Glasübergangs abgekühlt wird, so wird die Tendenz zur Kristallisation stark verhindert [77].

Ein andere Möglichkeit, die Kristallisation zu vermindern, wäre die Störung der Probe durch Hinzufügen von anderen Molekülen, die nicht als Kristallisationskeime dienen. Dies ist der Fall für das Epoxidharz DER331. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben, wird die Polykristallisation bei DER331 im Vergleich zu DER332 vermindert aber die Einkristallentstehung ist noch möglich. Die Ordnung der Monomere ist durch Anwesenheit der Dimere, Trimere... erschwert.

Aufgrund der Komplexität dieses Materials wurden alle Proben vor jeder Messung bis oberhalb T_m aufgeheizt, so dass theoretisch keine Kristallinität vorhanden ist [77].

Schliesst man die Kristallbildung ganz aus und betrachtet ein nicht-kristallisationsfähiges

Polymer (wie PVAC oder Plexiglas), so ist in diesem Fall keine Ordnung möglich. Der Kristallzustand dieser Polymere existiert nicht. Was ist dann der Gleichgewichtszustand dieser Polymere bei tiefen Temperaturen? Existiert der Flüssigzustand bis fast 0 Kelvin, oder ist das Glas ein eigener Zustand, möglicherweise ein Gleichgewichtszustand?

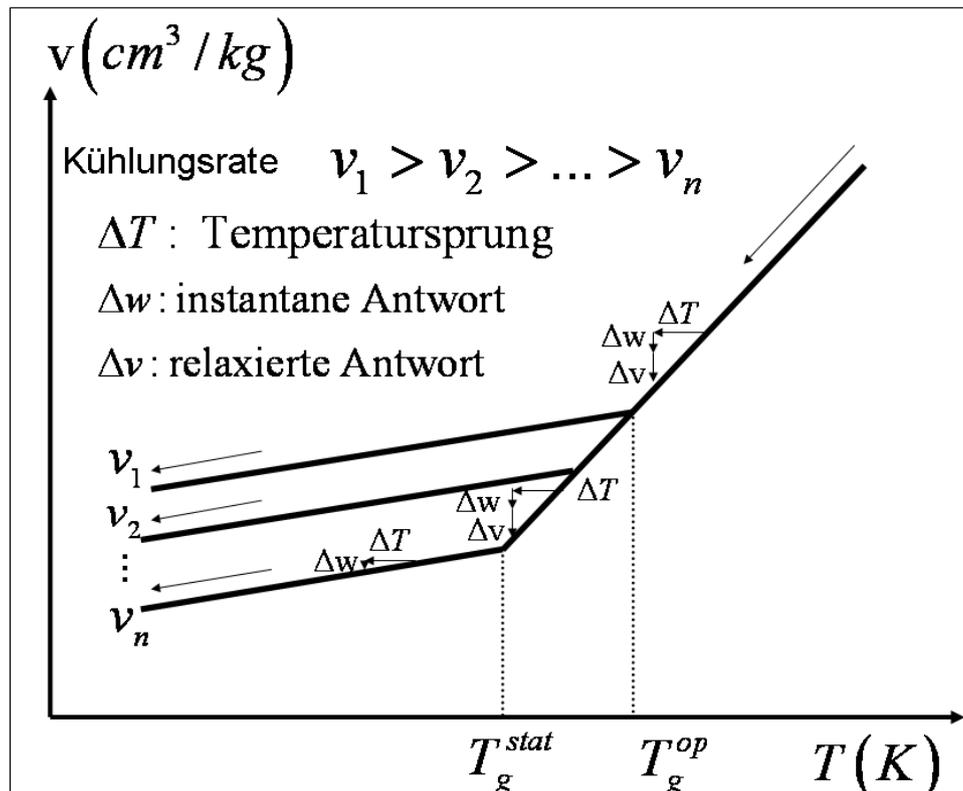


Abbildung 5.2: Schema der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens für einen Glasbildner im Bereich des Glasübergangs. Je geringer die Kühlrate ist, umso mehr strebt T_g^{op} nach T_g^{stat} .

Im folgenden Abschnitt wird die Verschiebung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Kühlrate betrachtet. Dieser kinetische Effekt ist bei Unterkühlungsgläsern (Selenium), so wie bei idealen Glasbildnern beobachtbar. Der Knick in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens wird mit abnehmender Kühlrate zu tieferen Temperaturen verschoben (siehe Schema 5.2). Im Folgenden wird dieser Knick mit T_g^{op} bezeichnet [3]. Kann man bei hinreichend langsamer Kühlung

zu einem Gleichgewichtszustand von idealen Glasbildnern kommen? In den Arbeiten von *Krüger et al* [3], sowie in den Dissertationen von T. Britz und J. Baller [13, 78] ist beschrieben, dass T_g^{op} die Glasübergangstemperatur eines Glases beschreibt, das nicht seine beste Packungsdichte erreicht hat. Wie ändert sich T_g^{op} wenn nach jeder Temperaturänderung ΔT (siehe Abbildung 5.2) lange genug gewartet wurde, so dass der Glasbildner die optimale Packung erreicht [3, 13, 78]?

Die Antwort auf eine sprungartige Temperaturänderung ist nicht nur eine instantane Volumenänderung Δw , sondern es gibt zusätzlich eine relaxatorische Antwort, deren Amplitude mit Δv bezeichnet wird (siehe Abbildung 5.2). Diese Relaxation, die durch eine Relaxationszeit τ beschrieben wird, wird im allgemeinen als α -Relaxator bezeichnet und wird im Abschnitt 5.2 diskutiert. T. Britz und J. Baller [13, 78] haben gezeigt, dass diese Relaxationszeit bei einer definierten Temperatur für einen Glasbildner verschwindet. Die Temperatur T_g^{op} strebt zu einer statischen Glasübergangstemperatur, die eine intrinsische Eigenschaft ist: T_g^{stat} .

Bevor die Verknüpfung zwischen diesem Relaxationsprozess und dem Glasübergang untersucht wird (siehe Abschnitt 5.2), soll in Hinsicht auf den kinetischen Aspekt des Glasübergangs ein Modell vorgestellt werden (siehe Abbildung 5.3). Das viskoelastische Material, kurz oberhalb T_g^{stat} , kann man sich als (dynamische) Kombination von Bereichen mit minimalem freiem Volumen (Random Closed Packing, rcp [79]) und Bereichen mit geringerer Packung (freies Volumen größer) vorstellen (siehe Abbildung 5.3).

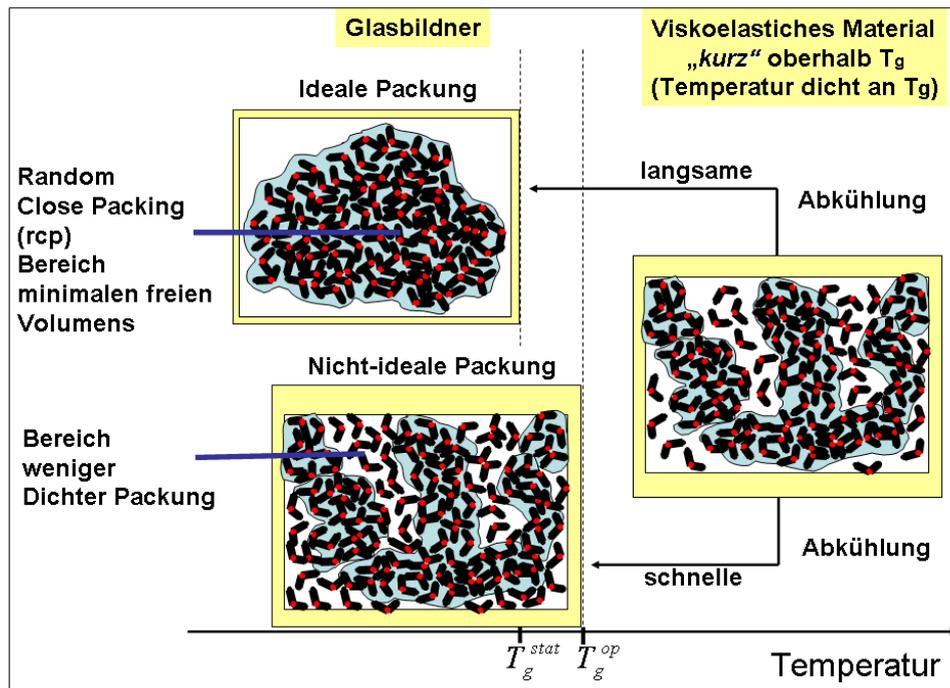


Abbildung 5.3: Schema eines Modells idealer Glasbildner: der Glasbildner besteht an T_g^{op} aus Bereichen minimalen freien Volumens (Random Closed Packing, rcp) und aus Bereichen, die weniger dicht gepackt sind (freies Volumen grösser).

In diesem Modell nehmen wir an, dass der Volumenausdehnungskoeffizient α von den rcp-Molekülen gegeben ist; es erklärt die gleiche Steigung des spezifischen Volumens im Glaszustand für Materialien, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlt werden (siehe Abbildung 5.2).

Mit der Kühlung des viskoelastischen Materials, wird erstens eine bessere Dichte durch Reduktion des freien Volumens aus der Probe erreicht und zweitens das Verschwinden der Dynamik der rcp. Je näher die Temperatur an T_g^{stat} rückt, umso schwerer ist die Reduktion des freien Volumens, weil die Dichte zunimmt und durch die zunehmende Kooperativität die Zeit für eine Molekülbewegung größer wird. Wenn man das Material schnell abkühlt, so dass es nicht seine optimale Packung erreichen kann, wird das Material im Glaszustand aus rcp und festen Bereichen mit größerem freiem Volumen bestehen (siehe Abbildung 5.3). Der Glasbildner hat nicht seine beste Packung und die Knicktemperatur T_g^{op} liegt oberhalb T_g^{stat} . Wenn man hinreichend langsam abkühlt, wird es eine Temperatur geben bei der das freie Volumen minimal ist: das Material besteht nur aus rcp Einheiten. In

diesem Fall ist der Glasbildner im Gleichgewicht und die Knicktemperatur liegt bei T_g^{stat} . Ein idealer Glasbildner definiert sich selbst seine beste Packung. Laut dieser Hypothese ist die statische Glasübergangstemperatur T_g^{stat} eine intrinsische Eigenschaft.

Auf molekularer Ebene müssen sich die Moleküle nahe am Glasübergang kooperativ verhalten, um das Erreichen des Minimums des freien Volumens, mit Annäherung an die Glasübergangstemperatur zu ermöglichen. Das ist aber nur möglich, wenn sich mit einem betrachteten Molekül auch die Nachbarmoleküle mitbewegen - nur dann ist Translation oder Rotation zur Volumenreduktion möglich.

Nun sollen die verschiedene Typen von Molekülbewegungen und ihr Zeitverhalten ausführlicher erklärt werden. Im Zentrum des Interesses stehen hier die Bewegungen, die mit dem Glasübergang verbunden sind, d.h. der α -Relaxator.

5.2 Einleitung zu den Relaxationsprozessen

Üblicherweise wird das Relaxationsverhalten aus der Frequenzabhängigkeit komplexer Suszeptibilitäten unter isothermen und isobaren Messbedingungen bestimmt. Derartige Suszeptibilitäten können u.a. die dielektrische Suszeptibilität ϵ^* oder die mechanische Suszeptibilität c_{ij}^*, \dots sein. Mechanische und dielektrische Relaxationen [27, 28] können durch einen generellen Formalismus beschrieben werden. Ein generalisierte Kraft \mathbf{F} ruft eine generalisierte Antwort \mathbf{x} des Systems hervor. Unter Annahme der Kausalität und der Linearität ist die Suszeptibilität $\chi(t)$ eine intrinsische Eigenschaft des Materials:

$$(5.1) \quad \bar{x}(t) = \bar{\chi}^*(t) \cdot \bar{F}(t)$$

Die Zeitabhängigkeit der Suszeptibilität χ beschreibt, wie das Material nach einer äußere Störung F in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Man kann durch das zeitliche Verhalten der Suszeptibilität möglicherweise Informationen über den intrinsischen Charakter des Glasübergangs erlangen.

Es sei zunächst daran erinnert, dass man die im Vorfeld des thermischen Glasübergangs und die im Glaszustand auftretenden Relaxationsphänomene mit griechischen Buchstaben durchnummeriert.

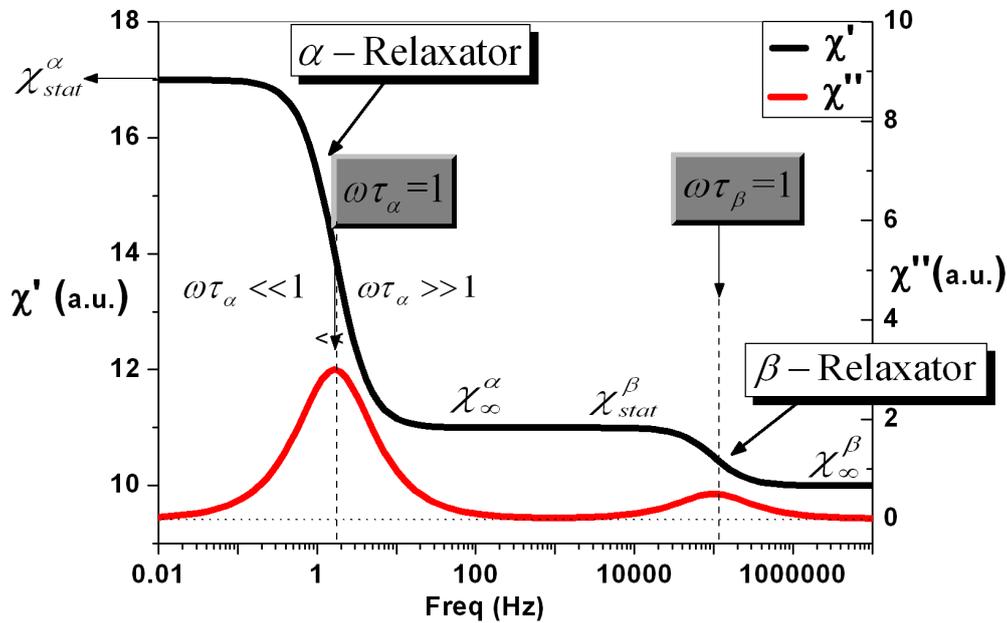


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität im Bereich verschiedener Relaxationen bei konstanter Temperatur des Glasbildners. Der α -Relaxator ist die Hauptrelaxation.

Der β -Relaxator ist eine sekundäre Relaxation.

Die Abbildung 5.4 schematisiert die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität bei gegebener Temperatur. Man kann zwei Relaxationen erkennen: den niederfrequenten α -Relaxator (der mit den langsamen kooperativen Translations- und Rotationsbewegungen verknüpft ist) und den β -Relaxator, den man bei höheren Frequenzen findet.

Falls die Frequenz der Störung F kontinuierlich ansteigt, werden die Bewegungenmoden der Moleküle schrittweise geklemmt. Mit Zunahme der Frequenz klemmt man zuerst die kooperativen Bewegungen der Moleküle und danach die nicht-kooperativen Moden, wie z.B. intramolekulare Ladungsverschiebungen.

Die Stufe im Realteil und der Peak im Imaginärteil definieren den Relaxationsprozess. So geht man für eine gegebenen Prozess von einem Bereich des *inneren Gleichgewichtes* ($\omega\tau \ll 1$) über einen dissipativen Bereich ($\omega\tau = 1$) hin zu dem Bereich des *geklemmten*

Gleichgewichts ($\omega\tau \gg 1$, slow motion regime). Im inneren Gleichgewicht (fast motion regime) sind die Zeitkonstanten τ des untersuchten Relaxationsprozesses größer als jene der äußeren Störung $1/\omega$. Das geklemmte Gleichgewichte heisst slow motion regime, da die Moleküle der schnellen äußeren Störung nicht mehr folgen können. Im Übergangsbereich $\omega\tau = 1$ tritt Energiedissipation auf: der Imaginärteil der Suszeptibilität $\chi'' > 0$ und es gibt eine Stufe im Realteil χ' . Im Rahmen der Linearen Irreversiblen Thermodynamik sind die Gleichgewichtsuszeptibilitäten die statische und die geklemmte Größe χ_{stat} und χ_∞ , wobei die Dissipation gegen Null geht. Das Zeitverhalten jeder Relaxation (Dynamik) ist durch die Relaxationszeit τ gegeben und wird im Abschnitt 5.5 weiter diskutiert.

Der experimentell einfachste Weg um die Eigenschaften der Suszeptibilität im Gleichgewicht zu erlangen ist das geklemmte χ_∞ zu messen: man misst bei hinreichend hoher Frequenz, so dass die kooperativen Moden der Moleküle geklemmt sind. Es ist experimentell nämlich sehr schwer, die statische Suszeptibilität χ_{stat} zu messen: es würde bedeuten, dass man mit einer unendlich kleinen Messfrequenz messen müsste.

Da die Brillouin Spektroskopie Suszeptibilitäten im geklemmten Gleichgewicht misst, ist sie eine gute Methode zur Untersuchung des Glasübergangs.

Im Folgenden werden Messungen der Hyperschalleigenschaften des Epoxidharzes DER331 in der Nähe des Glasübergangs präsentiert.

5.3 Verhalten des geklemmten mechanischen Moduls in der Nähe des Glasübergangs

In der Abbildung 5.5 ist der longitudinale elastische Modul c_{11} (gemessen bei Frequenzen im GHz Bereich) und die dazugehörige Schalldämpfung Γ (entspricht der Breite des Phononen-Peaks) als Funktion der Temperatur für zwei verschiedene Messreihen dargestellt: unterhalb Raumtemperatur wurde das Epoxidharz langsam abgekühlt ($\sim -5\text{K/h}$) und oberhalb Raumtemperatur wurde das Material mit einer Rate von $+28\text{K/h}$ geheizt.

Ein Knick ist deutlich bei $T_g^{op}=243.7\text{K}$ sichtbar. Diese Temperatur ist abhängig von kinetischen Effekten. Unterhalb T_g^{stat} , ist die Translation und die Diffusion der Moleküle nicht mehr möglich. Oberhalb T_g^{stat} wird diese kooperative Mode der Moleküle, die mit dem α -Relaxator verbunden ist, eingeschaltet. Man geht vom Glas in den viskoelastischen Zustand über. Die Einschaltung der Translation und der Diffusion der Moleküle verursa-

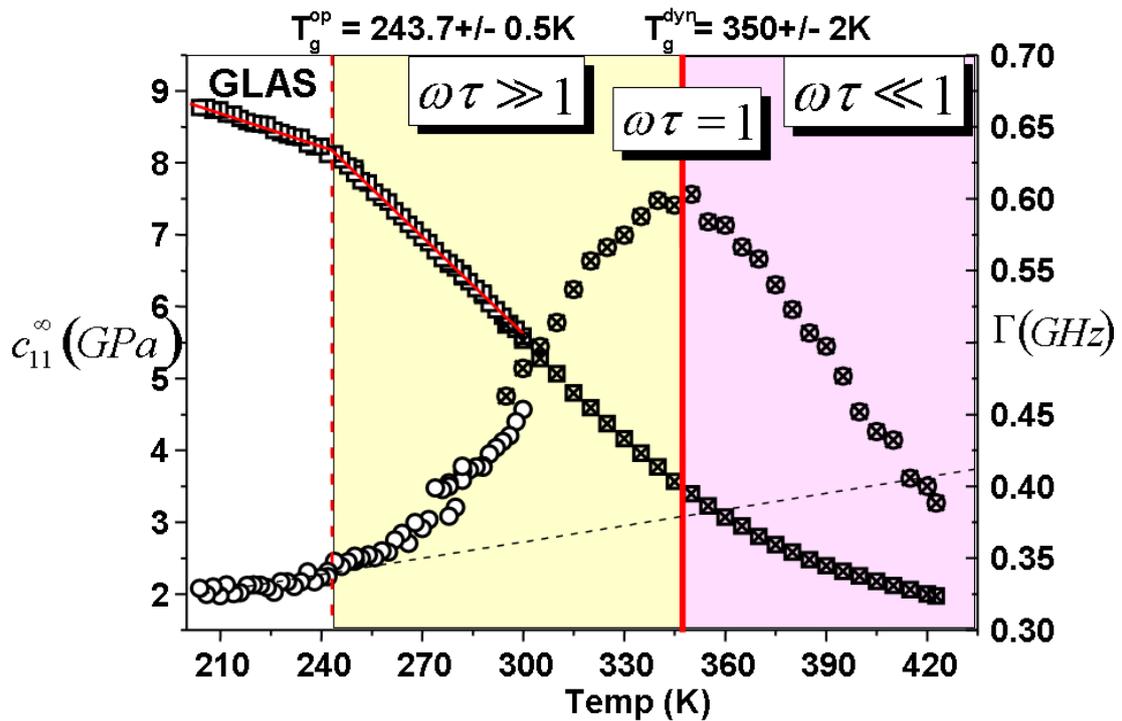


Abbildung 5.5: Epoxidharz DER331: Hochfrequenter longitudinaler elastischer Modul c_{11} und Dämpfung Γ dargestellt für 2 verschiedene Messungen: unterhalb der Raumtemperatur (Kühlrate ~ 5 K/h): offene Symbole, oberhalb der Raumtemperatur (Heirate: $+28$ K/h): gekreuzte Symbole

chen die Änderung der Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls c_{11} .

Die Dämpfung weist ein Maximum bei der sogenannten dynamischen Glasübergangstemperatur $T_g^{dyn}=350\text{K}$ auf. Diese Glasübergangstemperatur ist jene Temperatur bei der die α -Relaxationsbewegungen der Frequenz der Messsonde entsprechen ($\omega\tau = 1$). Es bedeutet nicht, dass die Translation und Diffusion der Moleküle unterhalb T_g^{dyn} nicht mehr anwesend sind, sondern nur dass diese Bewegungsmode nicht mehr mit der Messsonde beobachtbar ist.

Außerdem scheint der Anstieg in der Dämpfung Γ bei T_g^{stat} anzufangen. Das bedeutet, dass der α -Relaxator ab T_g^{stat} eingeschaltet wird. Die Lage der dynamischen Glasübergangstemperatur wird mit Zunahme der Messfrequenz zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls im Glaszustand, so wie im geklemmten viskoelastischen Zustand, ist durch die Anharmonizität des Wechselwirkungspotentials gegeben. Somit ist die Anharmonizität dieses Potentials für einen Ausdehnungskoeffizient größer als null verantwortlich. Die Anharmonizität des Potentials kann durch die Moden-Grüneisenparameter beschrieben werden [80, 81, 82]. Diese Moden-Grüneisenparameter, die eine Diskontinuität an T_g^{stat} aufweisen, zeigen, dass eine diskontinuierliche Änderung des Wechselwirkungspotentials bei T_g^{stat} stattfindet [80, 81, 82]. Es bedeutet, dass es vermutlich eine intrinsische isostrukturelle Änderung des viskoelastischen Zustands des Materials bei T_g^{stat} gibt.

Wenn der α -Relaxator ab T_g^{stat} eingeschaltet ist, ist der gemessene, sogenannte geklemmte, elastische Modul c_{11}^∞ von der Dynamik abhängig. In diesem Fall kann man eigentlich nicht mehr davon sprechen, dass der elastische Modul *geklemmt* ist. Bei hochfrequenten Messungen, liegt das Maximum der Schalldämpfung allerdings weit von T_g^{stat} entfernt, so dass eine Messung $c_{11}^{gemessen} \sim c_{11}^\infty$ liefert.

Wenn man die Temperaturabhängigkeit von c_{11} im Glas festhält (wenn die sekundären Relaxationen nicht auftreten), so verändert sich die Stärke des Knicks mit der Messfrequenz durch die Änderung der Steigung im viskoelastischen Zustand, aufgrund des dynamischen Einflusses. Je kleiner die Messfrequenz ist, einen umso größeren Einfluss kriegt die Dynamik auf die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität im viskoelastischen Bereich.

Um den Frequenzeffekt auf die Stärke des Knicks zu untersuchen, brauchen wir eine Messmethode, die es uns erlaubt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für verschiedene Frequenzen zu untersuchen. Das untersuchte Epoxidharz besteht aus Molekülen, die polare Gruppen besitzen. Diese Molekulargruppen (Oxiranringe, siehe Kapitel 2) richten sich entsprechend einem von außen angelegten elektrischen Feld \vec{E} aus. Die Ausrichtung von größeren Molekülgruppen ist nur möglich, wenn es ein kooperatives Verhalten der benachbarten Moleküle gibt. In diesem Fall, ist die Orientierung von solchen Gruppen des Epoxidharzes ein Hinweis auf den α -Relaxator, d.h. auf den Glasübergang. Die dielektrischen Untersuchungen am Epoxidharz DER331 werden als nächstes vorgestellt.

5.4 Verhalten der dielektrischen Suszeptibilität in der Nähe des Glasübergangs

In Abbildung 5.6 ist die Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts $1/\epsilon'$ des Realteils der dielektrischen Suszeptibilität für das Epoxidharz DER331 dargestellt. Untersucht wurde das Temperaturverhalten der dielektrischen Suszeptibilitäten für mehrere Frequenzen mithilfe der dielektrischen Spektroskopie (DK) (von hohen Frequenzen ($f=3.5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) bis zu tiefen Frequenzen ($f=0.01 \text{ Hz}$)), um den Übergang von der geklemmten zur statischen Suszeptibilität zu untersuchen. Es wurde hier $1/\epsilon'$ anstatt ϵ' aufgetragen, um die Daten leichter mit c_{11} vergleichen zu können.

Zuerst fällt der Knick in $1/\epsilon'$ auf, der bei einer definierten Temperatur, $T_g^{op}(DK)=244.2 \pm 0.5 \text{ K}$ auftritt, unabhängig von der Messfrequenz. Diese Temperatur ist in der Nähe der mit BS gemessenen Glasübergangstemperatur $T_g^{op}(BS)=243.7 \pm 0.5 \text{ K}$. Im Rahmen des Fehlerbereiches (die gegebenen Fehler betrachten wir als Fitfehler und mögliche ΔT -Fehler des Kryostaten) fällt die Temperatur $T_g^{op}(DK)$ des Knicks von dieser DK Messungen mit der Glasübergangstemperatur $T_g^{op}(BS)$ zusammen. Die Probe, die mit der DK untersucht wurde, wurde vor der Messung gequenchet, so dass das Material wahrscheinlich nicht nur aus rcp-Einheiten, sondern auch aus Bereichen mit geringerer Packung besteht. In diesem Fall wird der Knick zu höheren Temperaturen verschoben. Jede Probe, die mit der dielektrischen Spektroskopie untersucht worden ist, hat die gleiche

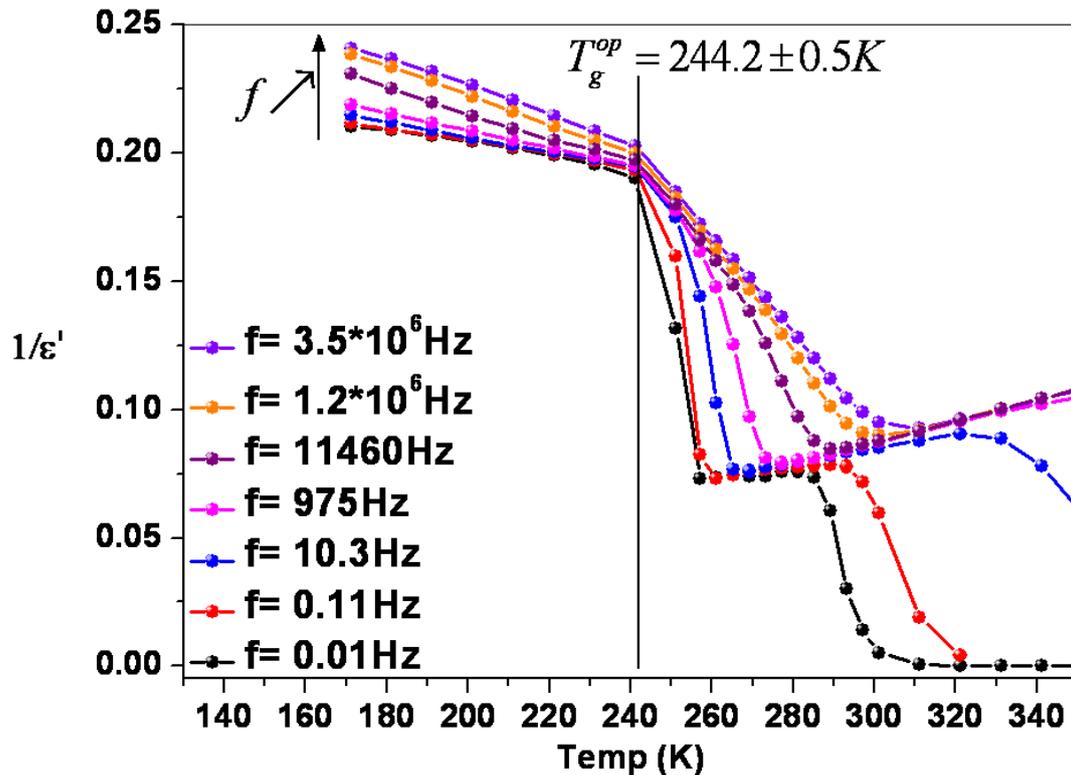


Abbildung 5.6: Epoxidharz DER331: Temperaturabhängigkeit des Realteiles $1/\epsilon'$ für verschiedene Frequenzen $f=0.01, 0.11, 10.27, 973.7, 11460.1, 3.5E6 \text{ Hz}$

Nach quenching wird die Probe mit einer langsamen Heizrate gemessen.

T_g^{op} liegt bei $244.2 \pm 0.5 K$. (Die Bestimmung von T_g^{op} ist mit Hilfe einer Knickfunktion durchgeführt. Dies wird für das Epoxidharz DER331 im Kapitel 6 beschrieben (siehe Abbildung 6.13))

Der Abfall von $1/\epsilon'$ nach der α -Relaxator Stufe wird durch die Leitfähigkeit verursacht (siehe Kapitel 4). Die Stufe des $1/\epsilon'$ noch bei höheren Temperaturen wird durch die Polarisation der Elektroden verursacht.

Vorgeschichte.

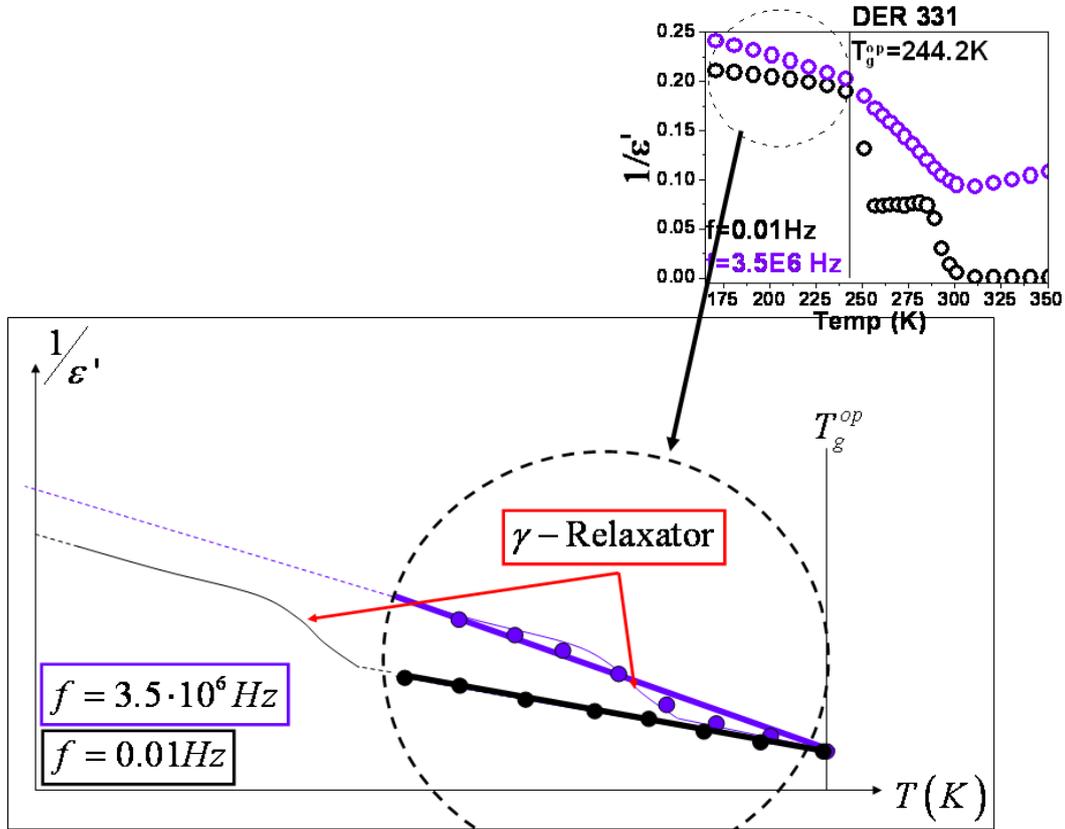


Abbildung 5.7: Schema der Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts $1/\epsilon'$ des Epoxidharzes unterhalb T_g^{op} für hohe Frequenzen ($3.5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) und tiefe Frequenzen (0.01 Hz).

Die Punkte sind die experimentellen Werte (violett für $3.5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ und schwarz für 0.01 Hz). Man sieht den Einfluss des γ -Relaxators auf die Steigung von $1/\epsilon'$ mit Zunahme der Messfrequenz.

Im Glaszustand ist die Steigung $(\frac{\partial}{\partial T})(\frac{1}{\epsilon'})$ abhängig von der Messfrequenz f : je höher f ist, desto größer wird die Steigung. Für die Temperaturabhängigkeit von $1/\epsilon'$ im Glaszustand ist die kooperative Mode nicht verantwortlich, da sie laut [13, 78] dort nicht mehr existiert - abgesehen von Aging-Effekten. Sogar aus einer kinetischen Sichtweise [61, 66], die das Verschwinden des α -Relaxators bei T_g^{stat} (also oberhalb der VFT-Temperatur) bestreitet, könnte dieses Verhalten nicht durch den, bei dieser Frequenz und Temperatur geklemmten α -Relaxator hervorgerufen werden. Mit DK Messungen hat man nicht nur die Möglichkeit, das Verhalten der Dipolorientierungsmode zu beobachten, sondern auch

die induzierten Dipolmoden, wie z.B. intramolekulare Ladungsverschiebungen,...die als sekundäre Relaxationen bezeichnet werden. Diese Relaxationen können die Ursache für die veränderte Temperaturabhängigkeit von $1/\epsilon'$ im Glaszustand sein (siehe Abbildung 5.7). Je größer die Messfrequenz ist, desto stärker werden die sekundären Relaxationen zu höheren Temperaturen verschoben. Die Stufe dieser sekundären Relaxationen nähert sich T_g^{op} und erhöht die Temperatur-Rate von $1/\epsilon'$ im Glas. Diese Erklärung trägt nur, wenn die Amplitude der Stufe so klein ist, dass man deren Änderung in $1/\epsilon'$ nicht erkennen kann (Abbildung 5.7).

In Abbildung 5.6 zeigt $1/\epsilon'$ bei T_g^{op} einen Knick, genauso wie der hochfrequenz geklemmte Modul c_{11} . Dagegen zeigt $1/\epsilon'$ bei tiefen Frequenzen eine Stufe bei T_g^{op} . In Abbildung 5.6 sieht man, dass der beobachtete Knick im $1/\epsilon'$ mit abnehmender Messfrequenz von der Stufe überlagert wird. Eine interessante Frage ist, wie sich die Suszeptibilität verhält, wenn $\omega \rightarrow 0$ geht. In anderen Worten: wie würde sich die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} verhalten? Im nächsten Abschnitt wird versucht, darauf eine Antwort zu geben.

Bei hinreichend hoher Temperatur, oberhalb der Relaxationstufe, zeigt $1/\epsilon'$ einen Anstieg, was einer Abnahme von ϵ' äquivalent ist. Die Molekülgruppen, die im elektrischen Feld ausgerichtet werden, können durch thermische Depolarisation gestört werden. Dieser Effekt ist temperaturabhängig.

Wenn man zu noch höheren Temperaturen geht, geht $1/\epsilon'$ gegen null ($\epsilon' \rightarrow \infty$). Die Ursache dafür ist dafür ein messtechnisches Problem, die Polarisation der Elektroden. Die Elektroden können sich nicht mehr depolarisieren und es werden auf den Elektroden Ladungen erzeugt, die die elektrische Antwort des Materials überdecken (siehe Kapitel 4, [83]).

Wie schon zuvor erwähnt sind die statischen und quasistatischen Suszeptibilitäten für den α -Relaxator sehr schwer zu messen. Bei quasistatischen Werten ist es sehr schwer, die Dynamik aus der Messung herauszuhalten. Man kann trotzdem versuchen, durch Extrapolation der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität die statischen und quasistatischen Gleichgewichtsparameter erhalten. Beispielsweise kann man mithilfe der dielektrischen Spektroskopie aus der Messung von $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ bei verschiedenen Temperaturen die statischen und quasistatischen Suszeptibilitäten $\epsilon_{stat}(T)$, $\epsilon_{\infty}(T)$ sowie τ (das die Dynamik beschreibt) extrapolieren. Die verschiedenen Modelle zur Beschreibung der Relaxatoren sind im Anhang B beschrieben.

Somit können wir z.B. mithilfe des Debye Modells (siehe Gleichung 5.2, siehe Anhang B)) die Temperaturabhängigkeiten von $\epsilon_{stat}(T)$, $\epsilon_{\infty}(T)$ und $\tau(T)$ ableiten, beziehungsweise alle Parameter der Debye Gleichung:

$$(5.2) \quad \epsilon^*(\omega, T) = \epsilon_{\infty}(T) + \frac{(\epsilon_{stat}(T) - \epsilon_{\infty}(T))}{1 + i\omega\tau(T)}$$

In Abbildung 5.8 sind das extrapolierte ϵ_{stat} für die α -, β -Relaxatoren als Funktion der Temperatur in der Nähe des Glasübergangs dargestellt. *Schema 1, 2 und 3* verdeutlichen, wie die Daten gewonnen wurden.

Für die β - und γ -Relaxatoren wurden die Werte von ϵ_{stat} und ϵ_{∞} unterhalb T_g^{stat} durch Fits erhalten. Das Frequenzfenster des benutzten DK Spektrometers ist leider zu gering, um die Werte von ϵ_{stat} und ϵ_{∞} für die sekundären Relaxationen oberhalb T_g^{stat} zu extrapolieren.

Für den α -Relaxator wurden die Werte von ϵ_{stat} und ϵ_{∞} oberhalb T_g^{stat} durch Fitten erlangt.

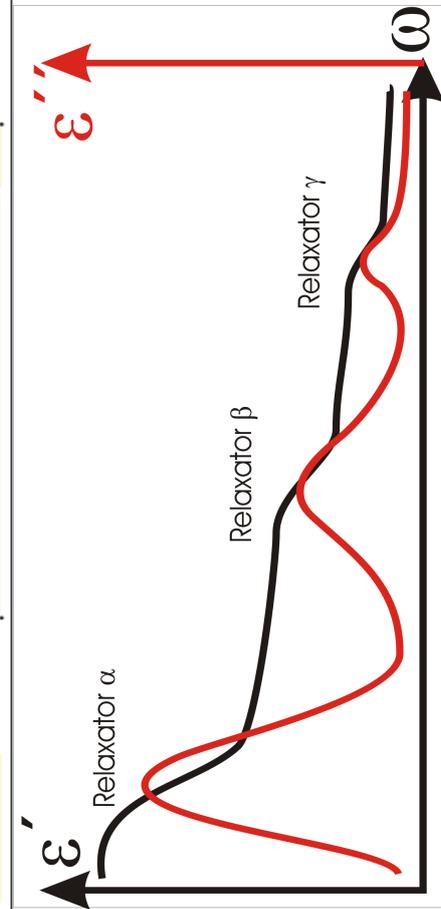
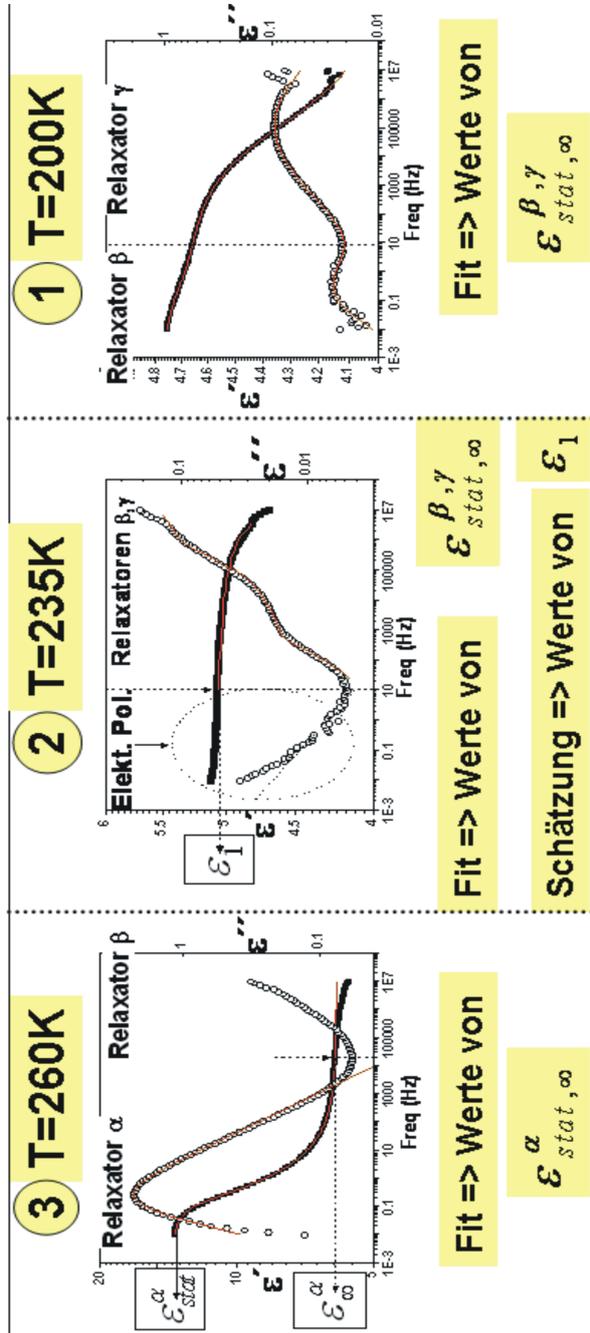
Der α -Relaxator sollte nicht mehr unterhalb T_g^{stat} anwesend sein. ϵ_1 ist den geschätzte Wert von ϵ' wenn $\omega \rightarrow \infty$ für den α -Relaxator. Folglich ist ϵ_1 oberhalb T_g^{stat} gleich $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$. Unterhalb T_g^{stat} berücksichtigt ϵ_1 die β - und γ -Relaxatoren.

Es ist überraschend, dass diese geschätzten Werte von ϵ_1 und die extrapolierte Werte $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ so gut zusammenpassen und dass man den üblichen Knick in der Kurve des quasistatischen $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ erkennen kann. Zur Vereinfachung wird im folgenden ϵ_1 auch als $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ bezeichnet.

Zusätzlich könnte man sich fragen, woher der Anstieg des Imaginärteiles ϵ'' im *Schema 2*, $T=235K$, 5.8) unterhalb 10Hz, kommt? Wenn es nicht der α -Relaxator ist, kann der Anstieg nur durch die Elektrodenpolarisation verursacht worden sein (siehe Kapitel 4). Mithilfe eines größeren Frequenzfensters könnte man die Ursache für diesen Anstieg genauer untersuchen und somit Rückschlüsse auf ϵ_1 im Glas ziehen.

Aufgrund der Abwesenheit der Translation und Diffusion der Moleküle, d.h. des α -Relaxators, unterhalb T_g^{stat} , könnte man hypothetisch denken dass ϵ^{α} diskontinuierlich von $\epsilon_{stat}=14$ bis $\epsilon_{\infty}=5$ bei T_g^{stat} fällt (mit Annahme dass $\epsilon_{stat} \sim \epsilon_{\infty}$ im Glaszustand). Bei dieser Temperatur findet die Abschaltung der Dipolorientierung, die mit dem α -Relaxator verknüpft ist, statt. Diese Hypothese treibt zur Annahme dass der Glasübergang die Ein-

5. Zur Natur des intrinsischen Glasübergangs



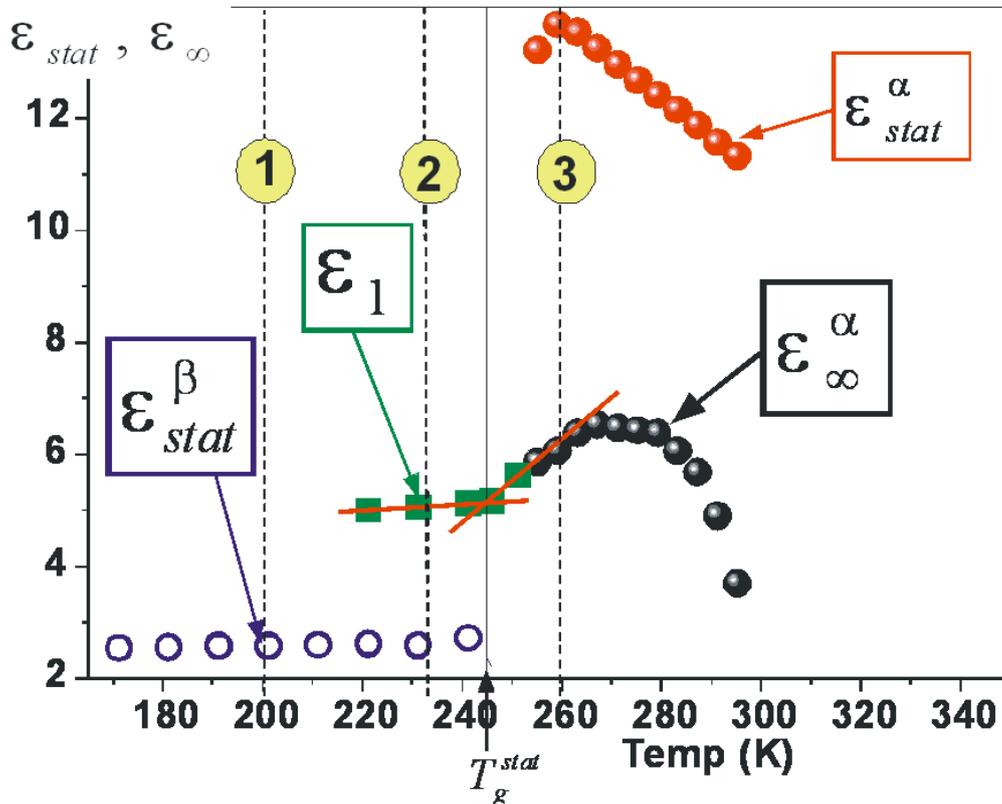


Abbildung 5.8: Epoxidharz DER331:

Temperaturabhängigkeit von ϵ_{stat} und ϵ_{∞} des:

- α -Relaxators: ϵ_{stat} (rot), ϵ_{∞} (schwarz)
- β -Relaxator ϵ_{stat} (blau)

Die als schwarze Kugeln dargestellte Werte für $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ sind mit einem Fit bestimmt worden.

Die als grüne Vierecke dargestellten Werte wurden aus den $\epsilon'(\omega)$ -Kurven geschätzt.

In Schema 1, 3 werden Meßkurven (bestimmt bei $T=200\text{K}$ und $T=260\text{K}$) vorgestellt. Aus diesen Daten wurden die Werte für die Suszeptibilitäten $\epsilon_{stat,\infty}^{\alpha,\beta,\gamma}$ durch Fits gewonnen.

Das 2. Schema zeigt eine ϵ' - und ϵ'' -Messung des DER331 bei $T=235\text{K}$. Aus diesen Daten wurden die Suszeptibilitäten $\epsilon_{stat,\infty}^{\beta}$ gefittet. Die Werte für ϵ_1 , d.h. die Schätzwerte für $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ wurden auch aus diesen Kurven abgelesen (Es wurde die Werte von ϵ' genommen, die mit der Minimum von ϵ'' verbunden sind). Diese letzten Werte können nicht als $\epsilon_{\infty}^{\alpha}$ unterhalb T_g^{stat} bezeichnet werden, weil dort kein α -Relaxator mehr existiert.

genschaften eines Phasenübergangs 2. Ordnung zeigt.

5.5 Zeitverhalten in der Nähe des Glasübergangs

Aus den extrapolierten Werten der dielektrischen Messungen kann man zusätzlich zum statischen Verhalten, das Zeitverhalten des α -Relaxators bestimmen. Es wird oft angenommen [61, 68, 69, 70], dass die Relaxationszeit τ_α mit Annäherung an die Glasübergangstemperatur so groß wird, dass man sie nicht mehr messen kann.

Wie schon vorher beschrieben, ist der α -Relaxator mit den kooperativen Prozessen verbunden. Man muss zwischen dem Zeitverhalten einer nicht-kooperativen und einer kooperativen Mode unterscheiden. Die nicht-kooperativen Relaxationen zeigen oft ein Arrheniusartiges Verhalten [84, 85]:

$$(5.3) \quad \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

Hierbei ist τ_0 die sogenannte Anklopfzeit, R die Gaskonstante und ΔG eine molare freie Energie. Bei einer nicht-kooperativen Mode ist die freie Energie ΔG die erforderliche Energie für ein Mol Moleküle, um von einem Zustand zum anderen überzugehen, ohne Einfluß der Nachbarmoleküle.

Das Zeitverhalten der kooperativen Moden wird häufig mit einem phänomenologischen Ansatz modelliert, dem Vogel-Fulcher-Tamman Ansatz [86, 87, 68, 69, 70]. Der Anstieg der Relaxationszeit τ mit sinkender Temperatur ist überexponentiell.

$$(5.4) \quad \tau_\alpha = \tau_{\alpha 0} \cdot e^{\frac{\Delta G}{R(T-T_{VFT})}}$$

Hierbei ist T_{VFT} die Vogel-Fulcher-Tamman Temperatur. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG wird durch die Kooperativität beeinflusst, was sich in sehr hohen Werten für ΔG zeigt.

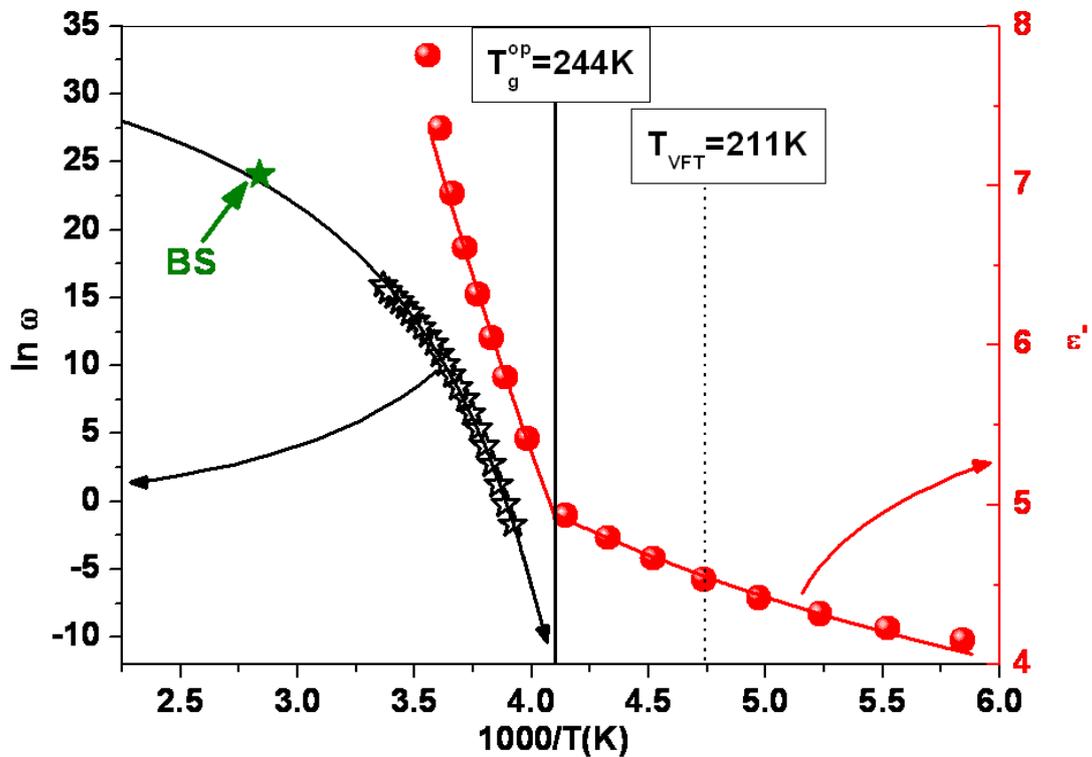


Abbildung 5.9: Epoxidharz DER331: Dynamische und quasistatische Sicht des Glasübergangs

Abhängigkeit des Logarithmus der Frequenz

- des α -Relaxators $\ln \omega$ (Links) (Schwarze Sterne (DK) und Grüner (BS) Stern)

- und der hochfrequenz-geklemmten Suszeptibilität ϵ' (rote Kugeln)

von der Inversen der Temperatur $1000/T$.

Die Relaxationsfrequenz wurde mit dem VFT-Ansatz gefittet (schwarze Linie).

In der Abbildung 5.9 ist links das dynamische Verhalten des α -Relaxators (Schwarz: DK-Messung und Grün: BS-Messung) dargestellt für das Epoxidharz DER331. Ein Fit mithilfe des VFT-Ansatz ist durch die schwarze Linie für die Brillouin und dielektrische Messungen dargestellt. Die Werte des Fits werden im Kapitel 7 gegeben und diskutiert.

Rechts ist $\epsilon' \simeq \epsilon_\infty$ dargestellt. Wie schon vorher gesehen, knickt ϵ_∞ bei $T_g \simeq 244K$ ($\sim 30K$ oberhalb T_{VFT}) ab. Wenn τ_α das Zeitverhalten des α -Relaxators beschreibt, darf es unterhalb von T_g^{stat} nicht mehr existieren und würde somit nicht divergieren [61].

Laut unsere Hypothese ist, unterhalb T_g^{stat} , die Relaxationszeit des α -Relaxators nicht mehr messbar, weil die Relaxation unterhalb T_g^{stat} nicht mehr existiert [81, 78, 3].

Weil man einen Überblick der Eigenschaften von der Nanokompositematrix in diesem Kapitel gegeben hat, wird in die folgenden Kapiteln der Einfluss von SiO_2 und Al_2O_3 Nanoteilchen auf die statischen und dynamischen Größen am Glasübergang von DGEBA untersucht.

Kapitel 6

Quasistatische und statische Eigenschaften von Nanokompositen

Propriétés statiques et quasi-statiques des nanocomposites

Dans le chapitre 3, il a été montré que l'ajout de nanoparticules „dures“ dans une matrice „molle“ de résine d'époxy agit différemment sur le module élastique longitudinale c_{11} du composite selon la nature de la particule. Ainsi à la différence du composite DER331 + SiO_2 , l'incapacité à modéliser $c_{11}(\text{DER331} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ par un modèle auto-cohérent à 2-phases nous a amené à émettre l'hypothèse de la présence d'une troisième phase, une interphase autour de ces nanoparticules, découlant principalement d'interactions non négligeables entre les molécules de résine et les nanoparticules d' Al_2O_3 .

Cette interphase autour de chaque particule, due à un changement structurel local, influencerait les propriétés macroscopiques du matériau.

Dans une première partie de ce chapitre, l'étude des modules élastiques longitudinale c_{11} et transversale c_{44} de la résine d'époxy, autour de la transition vitreuse statique est présentée (voir figure 6.1 et 6.2). L'influence des contraintes sur les résultats expérimentaux est discutée. Le dispositif expérimental développé (fabrication d'un porte-échantillon, voir figure 6.3) afin de réduire les contraintes externes provenant des différents coefficients de dilatation thermique matériau/porte-échantillon est également

décrit. Contrairement aux contraintes externes, les contraintes internes sont quant à elles, très difficilement contrôlables par l'expérimentateur. L'ajout de nanoparticules de coefficients de dilatation thermique différentes à celle de la matrice, pourrait engendrer de telles contraintes internes et influencer les modules élastiques globales du matériau.

Conformément aux résultats du chapitre précédent, la température de transition vitreuse statique, sonde de changement isostructural du matériau, est déplacée vers les hautes températures dans le cas du composite DER331+Al₂O₃ (voir figure 6.6) alors qu'elle reste inchangée pour le nanocomposite DER331+SiO₂ (voir figure 6.5), ce qui confirme l'hypothèse d'interactions plus fortes entre les molécules de la résine de DER331 et les nanoparticules d'Al₂O₃.

Une surprenante transformation linéaire a été mise en évidence entre les modules élastiques $c_{11}(x)$ et $c_{44}(x)$, avec x pouvant être la température ou le degré de polymérisation selon que le matériau amorphe étudié soit un oligomère (DER331, DER332) ou un polymère (Epoxy, Polyuréthane). Cette relation, dite la relation de Cauchy généralisée (gCR), $c_{11}=A+B \cdot c_{44}$ permet de réduire à un seul module indépendant la caractérisation élastique du matériau [88, 89, 4, 90, 91, 92]. Le paramètre B de cette gCR a toujours été trouvé égal à 3 et correspond au caractère isotrope du matériau. Cette hypothèse est confirmée par les études de Mountain et Zwanzig [88] dans le cas d'un liquide, mesurée à hautes fréquences.

Dans ce chapitre, nous montrons que cette gCR peut être obtenue théoriquement pour un matériau macroscopiquement isotrope, constitué de nanocristaux cubiques orientés aléatoirement (voir figure 6.7 dans le cas d'une nanocéramique de Ceroxid). Le paramètre A d'un tel matériau correspond à la déviation des hypothèses de Cauchy pour le nanocristal cubique $c_{12} - c_{44} = A$ (voir figure 6.8). Dans ce cas précis, le paramètre A serait lié aux propriétés de symétrie de l'unité local du matériau.

Mais pour une matrice amorphe comme la résine d'époxyde, où l'unité locale n'est pas définie, la signification structurelle du paramètre A , non nul, reste à préciser.

Afin d'étudier la transition entre un matériau isotrope dont l'unité locale n'est pas définie (par exemple, DER331) et un matériau isotrope dont l'unité local est définie (par exemple, la nanocéramique), des nanoparticules ont été ajoutées progressivement à la matrice de DER331. Si la nanoparticule présente un paramètre A_2 de déviation des hypothèses de Cauchy plus grandes que celui de la matrice A_1 , alors on s'attend à ce que l'ajout de

nanoparticules entraîne une variation continue de A_1 vers A_2 .

L'ajout jusqu'à 20%-vol. de nanoparticules de SiO_2 dans la matrice DER331 entraîne simplement un déplacement des valeurs de c_{11} et c_{44} vers des hautes valeurs, sans violation de la gCR: la pente B reste constante. Mais de façon plus surprenante, le paramètre A reste invariable avec l'ajout de nanoparticules de SiO_2 (voir figure 6.11). L'ajout de 10%-vol. de SiO_2 a ainsi le même effet sur la gCR qu'une baisse de température de 35K de la matrice DER331. Une conséquence pratique est qu'il serait ainsi possible de prédire la valeur des modules élastiques du composite si l'on connaît celles de sa matrice et la gCR correspondante. Ceci suppose aussi que la transition de la gCR d'un matériau isotrope amorphe à celle du matériau nanocéramique se produit plutôt de façon discontinue à une certaine concentration x_c de particules dans la matrice, supérieure à 20% en volume (voir figure 6.10).

L'ajout de nanoparticules d' Al_2O_3 dans la matrice DER331 suit fidèlement la gCR dans le domaine visco-élastique. Cependant, dans le domaine vitreux, une déviation des paramètres de la gCR semble se dessiner (voir figure 6.12). Cet effet a déjà été observé, dans le cas d'une résine DER332, subissant des contraintes fortes cassant ainsi le caractère isotrope du matériau [91]. Ces contraintes étaient dues principalement aux différents coefficients de dilatation thermique entre le porte-échantillon et le matériau. Le module de cisaillement, n'étant pas lié aux variations de volume, est moins influencé par les contraintes que le module longitudinal c_{11} , entraînant ainsi pour une baisse de température une variation moindre pour c_{11} que pour c_{44} . Pour nos nanocomposites, étant étudiés dans le porte-échantillon présenté dans la figure 6.3, les contraintes probables sont d'origines internes. Les coefficients de dilatation thermiques d' Al_2O_3 et de DER331 étant différents, le mouillage probable de la résine sur les particules pourrait engendrer de telles contraintes lors d'un changement de température. Cet effet est d'autant plus fort que les interactions entre particules et molécules de résine sont fortes.

La mesure diélectrique des matériaux étudiés, présentée dans le paragraphe 6.3 confirme les comportements différents des températures de transition vitreuse, obtenus sur les modules élastiques (voir paragraphe 6.1):

- pour la comparaison entre oligomères: $T_g^{op}(\text{DER331}) > T_g^{op}(\text{DER332})$ (voir figure 6.14)

- avec l'ajout de nanoparticules dans la matrice de résine: $T_g^{op}(DER331) \sim T_g^{op}(DER331 + SiO_2)$ et $T_g^{op}(DER331) < T_g^{op}(DER331 + Al_2O_3)$ (voir figure 6.16)

La mesure de $\epsilon'(T)$, présentée dans cette dernière figure 6.16, met en évidence un changement de comportement de $\epsilon'(T)$ à T_g par rapport à celle de sa matrice:

- pour $T < T_g$; $\epsilon'(T)(DER331) < \epsilon'(T)(DER331 + Al_2O_3)$
- pour $T > T_g$; $\epsilon'(T)(DER331) > \epsilon'(T)(DER331 + Al_2O_3)$

$\epsilon'(T)$ est mesurée à suffisamment hautes fréquences pour que le relaxateur α soit figé. Ainsi ce changement de comportement à T_g implique qu'un ou plusieurs des relaxateurs secondaires sont influencés par la dynamique du relaxateur α . Par conséquent la dépendance en température du temps de relaxation de ces relaxateurs secondaires peut ne plus présenter le comportement arrhénien attendu. Ce dernier point sera présenté et étudié dans le chapitre 7.

Comme il a été montré dans le paragraphe 5.4, il est possible d'obtenir le comportement des susceptibilités à l'équilibre statique et quasi-statique ϵ_{stat} et ϵ_∞ pour les relaxateurs α , β et γ des différents matériaux étudiés. Il est possible, par conséquent, de recevoir pour chaque relaxation le nombre de relaxateurs $\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty$ et d'étudier l'influence des nanoparticules sur ceux-ci.

La comparaison entre les nanocomposites (voir figure 6.15) montre que $\epsilon_{stat}^\alpha - \epsilon_\infty^\alpha$ est diminué par l'ajout des nanoparticules d' Al_2O_3 alors qu'il semble inchangé par l'ajout des nanoparticules de SiO_2 . La quantité de dipôles orientés, responsable du relaxateur α , est plus faible dans le composite $DER331+Al_2O_3$ que dans la matrice pure. Ceci vérifie une nouvelle fois l'hypothèse qu'il existe des interactions entre les nanoparticules d' Al_2O_3 et la résine $DER331$, engendrant ainsi une interphase non négligeable.

6.1 Elastische Eigenschaften der Nanokomposite

Handelt es sich bei den untersuchten Proben um ein homogenes elastisches Kontinuum und befindet man sich im Bereich der Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes so können die elastischen Eigenschaften, je nach Randbedingungen, durch den elastischen Steifigkeitstensor c_{ij} oder den Tensor der elastischen Nachgiebigkeit s_{ij} beschrieben werden. Im Fall der Brillouin-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.1) ist der elastische Deformationstensor die unabhängige Größe im Hooke'schen Gesetz, folglich ist der elastische Steifigkeitstensor die zugeordnete Suszeptibilität. Im Falle kleiner akustischer Verluste wird die Darstellung des Hooke'schen Gesetzes beibehalten aber ins Komplexe erweitert (Voigt-Notation) [50, 48, 49].

Im allgemein lassen sich die elastischen Eigenschaften eines homogenen isotropen Festkörper durch einen Kompressions- und einen Schermodul darstellen. Die Kompressionseigenschaften können je nach Messmethode entweder durch den Elastizitätsmodul E (Youngscher Modul) oder mit Hilfe des longitudinalen elastischen Modul c_{11} [48, 49, 50] beschrieben werden. Die benutzte Sonde in der Brillouin Spektroskopie ist eine ebene Schallwelle (idealisiert: unendlich ausgedehnte Wellenfront). Für longitudinale Wellen enthält die Deformationsantwort im isotropen Festkörper folglich keine Querkomponenten. Der elastische Modul c_{11} ist i.a. größer als der Youngsche Modul, wobei für Querdeformation $c_{12} \neq 0$ gilt. Die Scherelastizität des Körpers wird durch den Schermodul c_{44} beschrieben. Bei der reinen Scherpannung entfällt die Volumenänderung und folglich die Querdeformation.

Für die nachfolgenden Betrachtungen hat die BS-Methode einen andere Vorteil: durch die hohe Messfrequenz werden quasistatische Eigenschaften bestimmt und durch die große Wellenlänge ($\sim 300\text{nm}$) erfolgt dies im Rahmen der elastischen Kontinuumstheorie [47]. Bei mehrkomponentigen Materialien (Strukturierung unterhalb der Phononenwellenlänge) misst die Brillouin Streuung effektive elastische Moduln. Das Ziel ist hier nicht eine ausführliche Analyse der elastischen Eigenschaften von Kompositen mit Mittelungsmodellen. Vielmehr steht die Frage im Mittelpunkt, wie die Nanoteilchen den Glasübergang, aus statischer so wie aus dynamischer Sicht, beeinflussen. Dabei wird insbesondere die Verknüpfung mit der rcp-Theorie berücksichtigt (siehe rcp-Modell in Kapitel 5, Abbildung

5.3).

Die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten im elastischen Tensor wird i.a. durch die Symmetrie des homogenen elastischen Kontinuums bestimmt. Isotrope Materialien werden durch zwei unabhängige elastische Moduln charakterisiert. In tensorieller Schreibweise lässt sich das elastische Verhalten eines isotropen Festkörpers durch die Moduln c_{11} , c_{12} und c_{44} beschreiben, wobei diese nicht unabhängig sind: die Isotropiebedingung lautet [50, 49], siehe auch Abschnitt 6.2:

$$(6.1) \quad c_{11} = c_{12} + 2c_{44}$$

In Abschnitt 6.1.3 wird die Temperaturabhängigkeit der elastischen Moduln der Nanokomposite, insbesondere in der Nähe des Glasübergang, charakterisiert.

Man kann sich fragen, wie die Nanoteilchen die rcp-Bereiche und die Reduktion des freien Volumen in Bereichen mit geringerer Packung in der Epoxidharzmatrix beeinflussen können. Wie wird die Struktur verändert, wenn die Nanoteilchen mit der Molekülmatrix in Wechselwirkung treten? Und wie wird diese Strukturänderung die statischen (siehe Kapitel 6) sowie die dynamischen (siehe Kapitel 7) Eigenschaften beeinflussen?

Die quasistatischen mechanischen Eigenschaften der reinen Matrix DGEBA DER331 wurden zuerst untersucht. Eine Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Messergebnisse (siehe Abbildung 6.1.1). Der Vergleich mit einem Epoxidharz mit geringerem Molekulargewicht (Harz DGEBA DER332) wird herangezogen um den Einfluss der Molekülgröße auf die elastischen Suszeptibilitäten zu analysieren.

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben sind die elastischen Module c_{ij} für isotrope Materialien gegeben durch:

$$(6.2) \quad c_{11,44}(T) = \rho(T) \cdot v_{L,T}^2(T)$$

Weil wir keinen Zugang zur der Temperaturabhängigkeit der Dichte $\rho(T)$ haben, werden die elastischen Eigenschaften im folgenden durch $c_{11,44}/\rho$ dargestellt.

6.1.1 Die reine Matrix: Epoxidharz DGEBA DER331

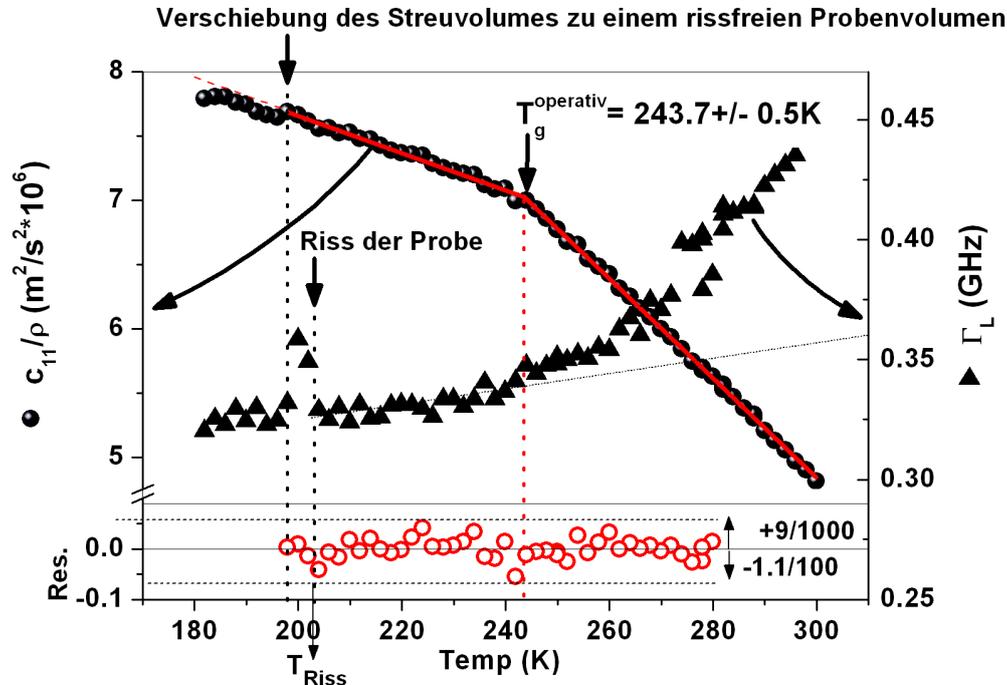


Abbildung 6.1: Epoxidharz DGEBA DER331: Quadrat der longitudinalen Schallgeschwindigkeit $v_L^2 = (c_{11}/\rho)(T)$ (Links) und Schalldämpfung Γ_L (Rechts) als Funktion der Temperatur, gemessen mit einer Abkühlungsrate von -5K/h .

$(c_{11}/\rho)(T)$ wurde mit einer Knickfunktion (rote Linie) im Intervall 300K bis 202K gefittet. $(c_{11}/\rho)(T)$ und Γ zeigen eine Anomalie bei $\sim 200\text{K}$. Diese stammt von einem Riss, in jenem Probestück, das sich im Streuvolumen befindet.

Die Residuen des Fits sind durch offene Kreise dargestellt.

In Abbildung 6.1 sind c_{11}/ρ und die longitudinale Schalldämpfung Γ_L als Funktion der Temperatur für das Epoxidharz DGEBA DER331 aufgetragen. Die Messung wurde mit einer Abkühlungsrate von -5K/h bis 180K durchgeführt. Während der Messung entstand bei $T=202\text{K}$ ein Riss in der Probe - im Streuvolumen. Dadurch haben sich die, beim Abkühlen entstandenen Spannungen, zumindest teilweise abgebaut. Das Vermeiden der Spannungen wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Bei $T=196\text{K}$ wurde das Streuvolumen verändert, so dass es keinen Riss mehr enthält.

DER331 Zustand	T_g^{op} (K)	$(c_{11}/\rho)(T \rightarrow 0K)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2}$)	$ \frac{\partial}{\partial T}(c_{11}/\rho) (T)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2} K^{-1}$)
Viskoelastisch, $T \geq T_g^{op}$	243.7±0.5	-	0.0387±0.0006
Glas, $T_{Riss} \leq T \leq T_g^{op}$	243.7±0.5	10.55±0.07	0.0145±0.0006

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Fitfunktion $f(T)=c_{11}/\rho(T)$ (siehe Gleichung 6.3) für das Epoxidharz DER331 (siehe Abbildung 6.1).

Die Ergebnisse des Fits ergeben: die operative Glasübergangstemperatur T_g^{op} , der Absolutwert (c_{11}/ρ) für $T \rightarrow 0K$ und die Temperaturabhängigkeit von (c_{11}/ρ) für verschiedene Zustände des Materials:

- viskoelastischer Zustand
- Glas-Zustand.

Das Epoxidharz zeigt eine Änderung der Steigung seiner Suszeptibilität $(c_{11}/\rho)(T)$ bei einer definierten Temperatur, die als T_g^{op} bezeichnet ist (siehe Kapitel 5). Um die Temperaturabhängigkeit von $(c_{11}/\rho)(T)$ im Glas- und im viskoelastischen Zustand, sowie die operative Glasübergangstemperatur T_g^{op} zu bestimmen, wurden die Messdaten mit Hilfe einer Knickgeraden gefittet:

$$(6.3) \quad f(T) = A + B \cdot T + C \cdot |T - T_g^{op}|$$

Die Residuen sind nicht größer als 1.1% und statistisch verteilt (siehe Abbildung 6.1).

Die Ergebnisse des Fits sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Üblicherweise liegt der Fehler bei der Bestimmung des elastischen Moduls mit der Brillouin Spektroskopie bei $\sim 0.3\%$ [47].

Während der Abkühlung geht das Epoxidharz vom viskoelastischen Zustand in den Glaszustand über. Der Übergang wird durch einen Knick von (c_{11}/ρ) und den Anfang des Anstiegs der Schalldämpfung Γ_L bei T_g^{op} erkenntlich. Trotz der Anwesenheit von Spannungen im Glaszustand ist der Anstieg von Γ_L deutlich zu erkennen.

Abbildung 6.2 zeigt c_{44}/ρ als Funktion der Temperatur für das Epoxidharz DGEBA DER331. Hier ist auch der Einfluss der Spannungen zu erkennen.

Die Streuung der (c_{44}/ρ) -Werte in der Abbildung 6.2 hat verschiedene Ursachen. Die Bestimmung der Schallfrequenz der transversalen Phononen (diese sind mit c_{44} verknüpft) ist

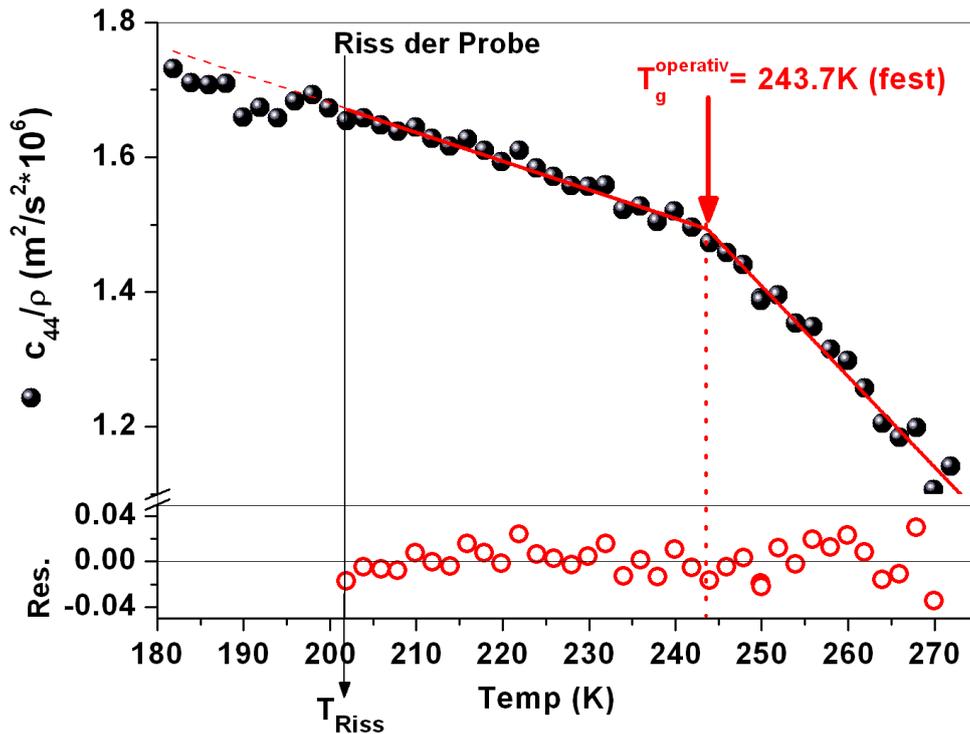


Abbildung 6.2: Epoxidharz DGEBA DER331: Quadrat der transversale Schallgeschwindigkeit $v_T^2 = (c_{44}/\rho)(T)$ als Funktion der Temperatur, dargestellt unterhalb der Raumtemperatur, mit einer Abkühlungsrate von -5K/h , gemessen mit Brillouin Spektroskopie.

$(c_{44}/\rho)(T)$ ist gefittet mit einer Knickfunktion (rote Linie) bis 202K.

Die $(c_{44}/\rho)(T)$ -Daten zeigen eine Anomalie bei $\sim 200\text{K}$, die durch einen Riss in jenem Probeanteil, das sich im Streuvolumen befindet, verursacht wurde.

Die Residuen des Fits der $(c_{44}/\rho)(T)$ -Daten sind durch offene rote Kugeln dargestellt.

DER331 Zustand	T_g^{op} (K)	$(c_{44}/\rho)(T \rightarrow 0K)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2}$)	$ \frac{\partial}{\partial T}(c_{44}/\rho) (T)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2} K^{-1}$)
Viskoelastisch, $T \geq T_g^{op}$	243.7	-	0.0134±0.0004
Glas, $T_{Riss} \leq T \leq T_g^{op}$	243.7	2.52±0.04	0.0042±0.0004

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Fitfunktion $f(T)=c_{44}(T)$ (siehe Gleichung 5.3) für das Epoxidharz DER331 (siehe Abbildung 6.2).

Die Fits ergeben: die Glasübergangstemperatur T_g^{op} , der Absolutwert (c_{44}/ρ) für $T \rightarrow 0K$ und die Temperaturabhängigkeit des (c_{44}/ρ) für verschiedene Zustände des Materials:

- viskoelastischer Zustand
- Glas-Zustand

schwieriger als die der longitudinalen Phononen (diese sind mit c_{11} verknüpft). Dies rührt zum einen daher, dass die Intensität der transversalen Phononen schwächer ist, zum anderen liegen die transversalen Phononenlinien am Rande des quasi-elastischen gestreuten Lichts (Rayleigh Peak). Der Fehler in der Bestimmung von (c_{44}/ρ) bleibt dennoch unterhalb von 1%.

Zum Fitten der (c_{44}/ρ) -Kurve wurde das T_g^{op} aus dem Fit der $(c_{11}/\rho)(T)$ -Kurve als fixer Parameter benutzt. Die Ergebnisse des Fits sind in Tabelle 6.2 nochmals zusammengefasst.

Vermeiden von äußeren Spannungen

In Abbildungen 6.1 und 6.2 erkennt man, dass es im Bereich des Glaszustandes zu einem Spannungsaufbau gekommen sein muss. Diese Spannungen können verschiedene Ursachen haben [93]. Der Probenhalter, der einen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizient besitzt, könnte z.B. solche Spannungen mit Änderung der Temperatur verursachen. Sie können auch durch intrinsische Eigenschaften der Probe hervorgerufen werden. Experimentellen Zugangs haben wir nur zur ersten Ursache. Daher ist es von große Wichtigkeit, Probenhalter zu verwenden, die Spannungsfreiheit gewährleisten (siehe Schema 6.3). Die Lage wird komplizierter wenn interne Spannungen, die durch Nanoteilchen verursacht werden, zusätzlich auftreten. Solche Effekte sind schwer zu quantifizieren und werden nicht ein Hauptziel dieser Arbeit sein.

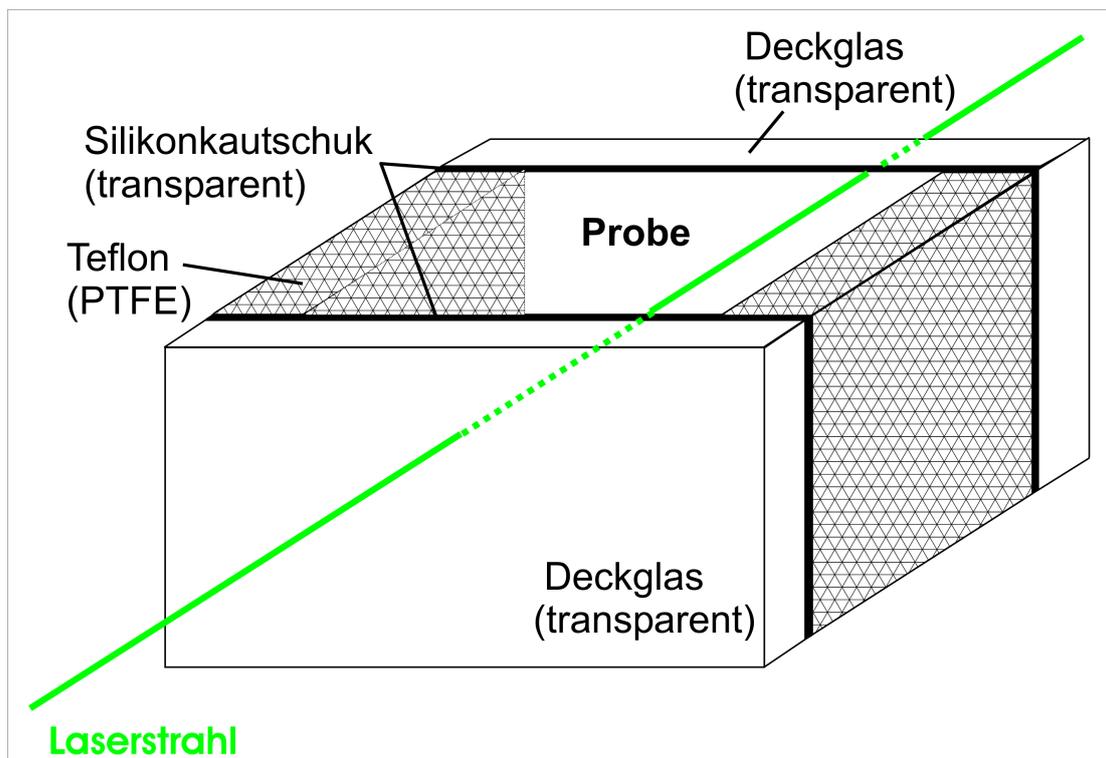


Abbildung 6.3: Schema des Probenhalters, der konstruiert wurde, um die Spannungen zu vermeiden, die aus den verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials und der Halterung stammen.

6.1.2 Vergleich mit Epoxidharz DGEBA DER332

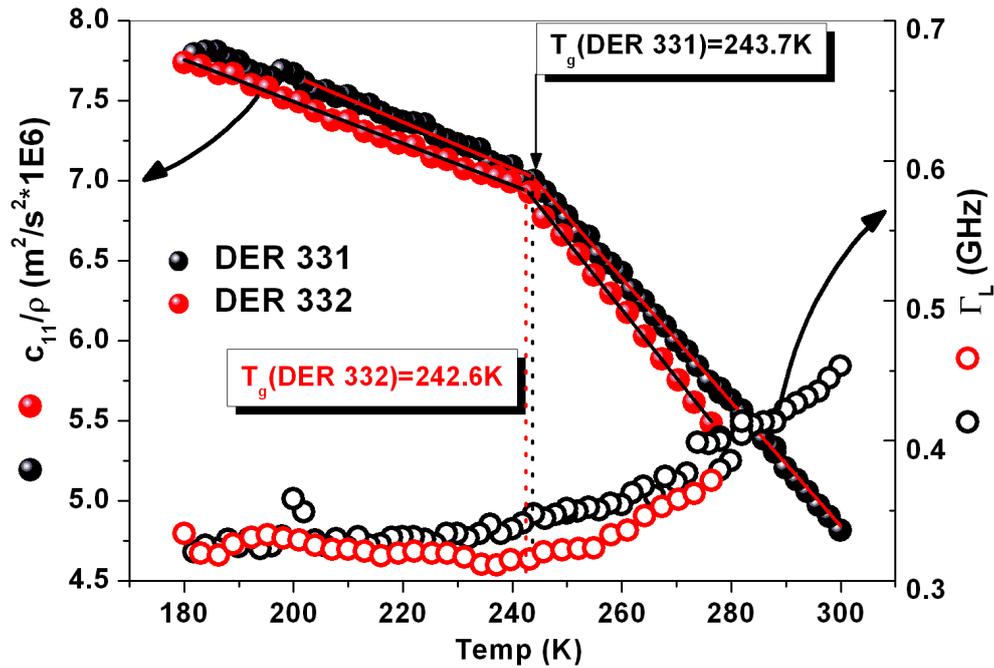


Abbildung 6.4: Quadrat der longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_L^2 = (c_{11}/\rho)(T)$ (Links) und die Dämpfung Γ_L (Rechts) als Funktion der Temperatur für die Epoxidharze DER331 und DER332. Die Proben wurden mit Brillouin Spektroskopie untersucht. Jede Kurve wurde mit dem Knickfit gefittet:

- DER331: rote Linie
- DER332: schwarze Linie.

Das Epoxidharz DER331 wurde mit einer Abkühlrate von -5K/h untersucht.

Das Epoxidharz DER332 wurde mit einer Heizrate von $+2\text{K/h}$ von Thomas Britz gemessen, nachdem das Material gequencht wurde [13].

Bevor der Einfluss der Nanopartikel auf die Eigenschaften des Epoxidharzes DER331 untersucht wird, soll hier der Einfluss der Moleküllänge dargestellt werden. Das Epoxidharz DGEBA DER 331 enthält, im Gegensatz zum Epoxidharz DER332, 85% Monomere

Epoxidharz	T_g^{op} (K)	$c_{11}/\rho(T \rightarrow 0K)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2}$)
DER331	243.7±0.5	10.1±0.3
DER332	242.6±0.4	10.01±0.07

Tabelle 6.3: Aufgetragen in der Tabelle sind die operative Glasübergangstemperatur T_g^{op} und der Absolutwert (c_{11}/ρ) für $T \rightarrow 0K$ (Vgl. Abbildung 6.4) gegeben.

Für DER331 wird angenommen, dass die Probe spannungsfrei war.

und 15% Di-, Trimere,... (siehe Kapitel 2). Wenn die Größe der Moleküle zwei- oder dreimal vergrößert ist, erwartet man veränderte mechanische Eigenschaften (zum Beispiel intuitiv einen größerem elastischen Modul (siehe Abbildung 6.4), wie auch eine größerer Viskosität (siehe Anhang A)). In der Abbildung 6.4 ist die Temperaturabhängigkeit von $(c_{11}/\rho)(T)$ für die beiden Epoxidharze dargestellt. Es ist denkbar, dass mit Abnahme der Temperatur, die Reduktion der freien Volumen aus den Bereichen mit geringerer Packung eines Materials bestehend aus kleinen Molekülen wie DER332, eher bei tieferer Temperatur erreicht wird als für ein Material mit größeren Molekülen, wie DER331. Ob dieser Effekt groß genug ist, um die operative Glasübergangstemperatur der beiden Harze (siehe 6.3) zu unterscheiden, ist schwer vorauszusehen. Die Verschiebung von T_g^{op} mit Vorhandensein von größeren Molekülen (siehe Tab. 6.3) geht in die erwartete Richtung. Es ist fraglich, inwieweit T_g^{op} von DER331 und DER332 im aufgrund des verschiedenen experimentelle Protokolls vergleichbar sind (siehe Abbildung 6.4).

Das Verhalten der longitudinalen Schalldämpfung von DER332 zeigt ebenfalls das Verhalten wie im Falle von DER331: die Schalldämpfung steigt erst bei T_g an.

Hier stellt sich der Frage, wie die Zumischung von Nanoteilchen die mechanische Eigenschaften der Epoxidharze beeinflusst. Dies wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

6.1.3 Nanokomposite: DER331 + Nanopartikel

Die Beimischung von harten Teilchen in eine weiche Matrix erhöht i.a. den effektiven elastischen Modul (siehe Abschnitt 3.3 und [94]). Für Teilchen mit einer Größe im Nanometerbereich treten zusätzliche Effekte wie räumliche Beschränkung oder Grenzflächeneffekt

auf. Der Einfluss von zwei verschiedenen Nanoteilchen in der Epoxidharzmatrix wird untersucht: SiO_2 und Al_2O_3 . In Kapitel 3 haben sich unterschiedliche Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen das Verhaltens von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit dem Epoxidharz DER331 ergeben:

- Angenommen dass die SiO_2 -Nanoteilchen nur sehr gering mit den DGEBA Molekülen wechselwirken. In diesem Fall hat nur die durch die Nanopartikel bewirkte räumliche Einschränkung einen Einfluss auf die Dynamik der Moleküle. Welche Auswirkung hat das auf die Glasübergangstemperatur? Werden diese Nanoteilchen einen Einfluss auf die Bereiche mit geringerer Packung haben, insbesondere zur Reduktion des freie Volumens dieser Bereiche?
- Die Al_2O_3 -Nanoteilchen treten stärker mit den Molekülen des DER331 in Wechselwirkung. Diese zusätzliche Beeinflussung kann die Ursache des beobachteten erheblichen Anstiegs des Moduls erklären. Das läßt sich nicht mit einem 2-Komponenten Modell modellieren (siehe Kapitel 3). Gleiche Überlegungen gelten für die Viskosität (siehe Anhang A) Wenn es stärkere Wechselwirkungen zwischen Teilchen und DGEBA Molekülen gibt, muss es eine lokale Änderung der Struktur um die Teilchen geben. Die entstandene Interphase erreicht eine Größe, die nicht mehr vernachlässigbar ist, wenn der Interpartikelabstand zwei oder drei mal der Größenordnung der Größe der Interphase ist.

Die mechanische Interphase bei Epoxid-Polymeren auf einem Al_2O_3 Metall kann bis zu $200\mu\text{m}$ groß werden bei einer Probendicke von 1mm [7]. Diese Interphase ist erheblich größer als die chemische Interphase. Werden die Nanokomposite nicht nur aus Interphase und Nanoteilchen bestehen? Aufgrund der nicht reaktiven Matrix, im Sinn der Polymerisation, erwarten wir keine große Interphase wie beim Epoxid. Die μ -Brillouin Spektroskopie zeigt keine mechanische Interphase von Epoxidharz auf Metallsubstrate im μ -Bereich [7].

Die μ -Brillouin Spektroskopie ist nicht in der Lage Interphasen im Nanometerbereich nachzuweisen. Deshalb wird nun verursacht die Anwesenheit solcher Interphasen indirekt zu beweisen. Ein Auftritt einer Interphase bedeutet eine Strukturveränderung. Diese Änderung wird auch die effektive Glasübergangstemperatur beeinflussen, die als Sonde der strukturelle Änderung genutzt wird.

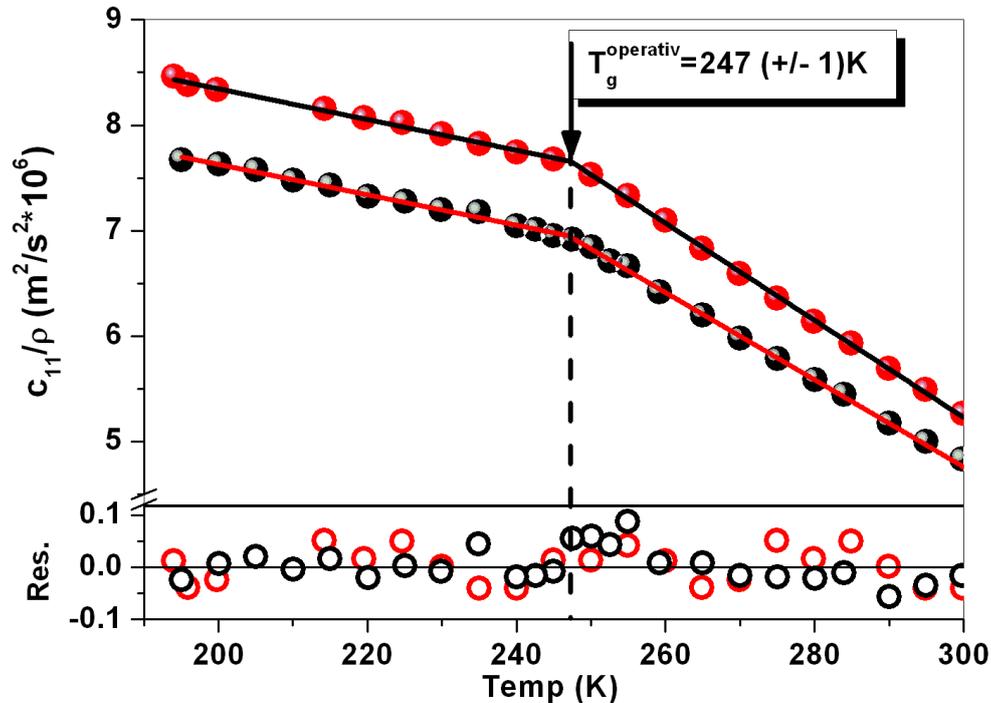
DER331+SiO₂-Nanoteilchen

Abbildung 6.5: DER331+x-vol%SiO₂-Nanokompositen für x=0 und 20: Quadrat der longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_L^2 = (c_{11}/\rho)(T)$ (Links) als Funktion der Temperatur, dargestellt unterhalb der Raumtemperatur, mit einer grossen Abkühlrate von -40K/h, gemessen mit der Brillouin Spektroskopie.

Für jedes Materials wurden die $(c_{11}/\rho)(T)$ -Daten mit einer Knickfunktion über den ganzen Temperaturbereich gefittet.

Die Residuen der Fits sind als offene Kugeln sind durch dargestellt.

In der Abbildung 6.5 ist die Temperaturabhängigkeit des $(c_{11}/\rho)(T)$ für eine ungefüllte (schwarz) und 20%-SiO₂ gefüllte (rote) Epoxidharz DER331-Probe dargestellt. Die Probe wurde von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen mit einer Rate von -40K/h abgekühlt. Die Probe ist so schnell abgekühlt, dass das Material in der Nähe des Glasübergangs das Gleichgewicht nicht erreichen kann. Man sieht hier sehr schön den kinetischen Effekt: für das Epoxidharz liegt die operative Glasübergangstemperatur nicht bei 243.7K

Epoxidharz- Nanokomposite	T_g^{op} (K)	$(c_{11}/\rho)(T \rightarrow 0K)$ $(10^6 \cdot m^2 s^{-2})$
DER331	247.0 ± 0.7	10.5 ± 0.1
DER331+20-vol% SiO ₂	247.3 ± 0.6	12.3 ± 0.1

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Fitfunktion $f(T)=c_{11}(T)$ (siehe Gleichung 5.3) für die Nanokomposite: DER331+x-vol%SiO₂ (x=0 und 20) (siehe Abbildung 6.5).

Die Ergebnisse des Fit gibt uns für jedes Material an: die operative Glasübergangstemperatur T_g^{op} und der Absolutwert (c_{11}/ρ) für $T \rightarrow 0K$.

Die Materialien sind unter gleichen experimentellen Bedingungen untersucht worden.

sondern bei 247K.

Mit Einföllung von 20-vol%-SiO₂ (siehe Abbildung 6.5), ist, wie nach einer Mischungsregel zu erwarten, c_{11}/ρ zu höheren Werten verschoben. Im Kapitel 3.3 konnten wir die elastische Eigenschaften der Nanokomposite mit einem zwei-Phasen Modell gut beschreiben. Die daraus folgende Hypothese war, dass die Nanopartikel die Struktur der Matrix nicht/kaum beeinflussen. In Abbildung 6.5 ist gezeigt, dass das Hinzugeben von Nanoteilchen T_g^{op} des n-SiO₂ Komposits nicht/kaum verändert; $T_g^{op}(DER331 + 20 - vol\%SiO_2) \sim 247K$. Die Anwesenheit von nichtwechselwirkende Nanoteilchen werden nicht/gering die Packung der Moleküle der Matrix beeinflussen. Während der chemischer Herstellung dieser Proben könnte die Schale um die Nanoteilchen [12] eine schützende Hülle für die Teilchen bilden. Daraus könnten die geringeren Wechselwirkungen zwischen SiO₂-Nanoteilchen und Matrix folgen.

DER331+Al₂O₃-Nanoteilchen

In der Abbildung 6.6 ist die Temperaturabhängigkeit des Al₂O₃-Nanokomposits während einer Abkühlung aufgetragen. Die Residuen des Fits sind in dieser Abbildung ebenfalls dargestellt. Sie zeigen eine gute Verteilung der Punkte. Die Ergebnisse dieses Fit sind in Tab. 6.5 zusammengefasst.

Zu sehen ist ein Anstieg des (c_{11}/ρ) mit Erhöhung der Konzentration der Nanoteilchen x bei bestimmter Temperatur. Im Kapitel 3 haben wir gesehen, dass das Zwei-Komponenten Modell nicht hinreichend ist, um die experimentellen Ergebnisse zu modelisieren: die Hypo-

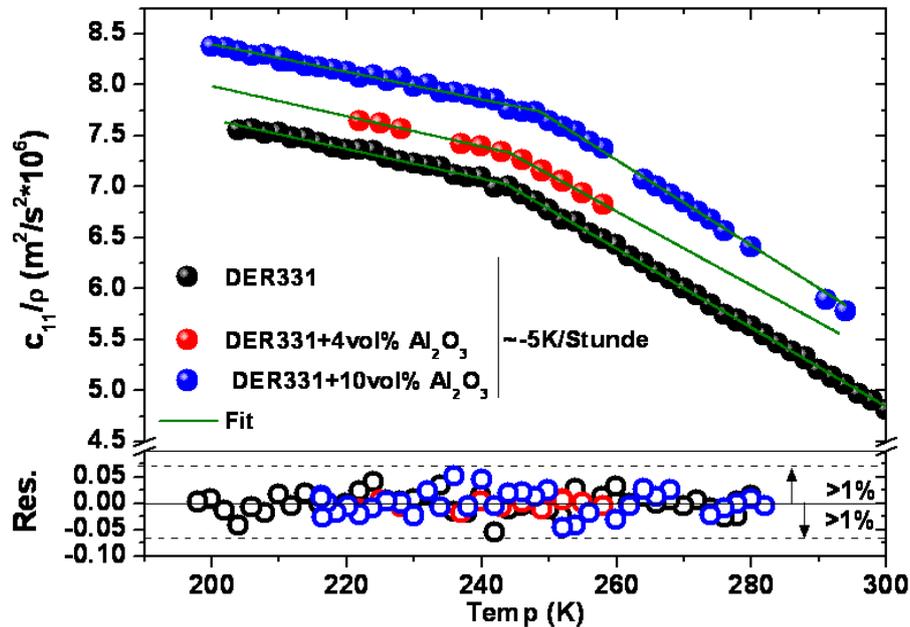


Abbildung 6.6: DER331+x-vol%Al₂O₃-Nanokompositen mit x=0, 4 und 10. Das Quadrat der longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_L^2=(c_{11}/\rho)(T)$ (Links) ist als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die Probe wurde mit BS gemessen und die Daten mit einer Knickfunktion gefittet. Im unteren Bereich sind die Residuen des Fits angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

these einer Interphase um die Nanoteilchen war erforderlich, dieses beobachtete Verhalten des n-Al₂O₃ Komposits zu beschreiben. Bei dem n-Al₂O₃ Komposits wird nicht nur räumliche Einschränkung sondern auch ein Interphasen Effekt die Eigenschaften des Komposits beeinflussen.

Die Interphase beeinflusst zuerst die Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_g^{op} zu höheren Temperaturen mit Zunahme der Nanoteilchenkonzentration. Die Moleküle in der Nähe der Grenzfläche zu den Nanoteilchen werden sich anders verhalten als diejenigen im Bulk. In diesem Fall, wenn stärkere Wechselwirkungen vorhanden sind, werden die DGEBA Moleküle, die mit den Teilchen wechselwirken, sich anders verhalten als wenn sie

Epoxidharz- Nanokomposite	T_g^{op} (K)	$(c_{11}/\rho)(T \rightarrow 0K)$ ($10^6 \cdot m^2 s^{-2}$)
DER331	243.7 ± 0.5	10.5 ± 0.1
DER331+4-vol% Al_2O_3	244.1 ± 0.6	10.9 ± 0.1
DER331+10-vol% Al_2O_3	248.7 ± 0.5	11.2 ± 0.1

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Fitfunktion $f(T)=c_{11}(T)$ (siehe Gleichung 5.3) für die Nanokomposite: DER331+x-vol% Al_2O_3 (x=0, 4 und 10) (siehe Abbildung 6.6).

Die Ergebnisse des Fit gibt uns für jedes Material an: die Glasübergangstemperatur T_g^{op} und der extrapolierte Absolutwert (c_{11}/ρ) für $T \rightarrow 0K$.

Die Materialien sind unter den gleichen experimentelle Bedingungen untersucht worden: sehr langsame Abkühlung, so dass das Material immer den gleichen Glaszustand erreicht.

frei wäre. Es folgt eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur.

Aus dem thermischen Untersuchungen (TMDSC, Arbeitsgruppe Sanctuary) ist zu folgern, dass die Fläche des Imaginärteil des c_P mit Einfüllung von Nanoteilchen nicht verändert wird, sondern eine Verschiebung zu höher Temperatur des Maximum des Peaks, sowie eine Verbreiterung des Peaks zu beobachten ist. Das bedeutet, dass die Menge von Molekülen, die am Glasübergang teilnimmt gleich ist, unabhängig von der Anwesenheit der Nanoteilchen. Daher können die Wechselwirkungen zwischen Al_2O_3 -Nanoteilchen und Matrixmolekülen keine chemische Natur (z.B. Kovalenz Bindung) haben. Im Rahm des BMBF-Projekt [95] wird gezeigt, dass DGEBA Filme auf nativen Alu-Substraten im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur nach einiger Zeit praktisch Rückstandsfrei desorbieren. Mit der Annahme, dass die Chemie der Grenzfläche der Metalsubstrate und der Nanoteilchen nicht zu gross miteinander unterscheiden, sind die Wechselwirkungen zwischen der Al_2O_3 -Teilchen und die Matrixmoleküle eher physikalische Bindungen (z.B. Van der Waals) als chemische.

Werden die Einfüllung von Nanoteilchen im Harzmatrix, durch räumlichen Einschränkungen oder/und Strukturänderungen die phenomenologischer überraschender generalisierte Cauchy Relation des amorphes Materials verletzen? Diese Punkt wird im nächsten Abschnitt eingeleitet und diskutiert.

6.2 Die generalisierte Cauchy Relation (gCR) der Nanokomposite

Die Elastizitätstheorie ist von der Kristallphysik abgeleitet. Die elastischen Eigenschaften eines verlustlosen kubischen Einkristalls sind durch die elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} vollständig bestimmt. Für isotrope Materialien bleibt die Zahl dieser Tensorkonstanten erhalten. Es kommt aber die sogenannte Isotropiebedingung (siehe Gleichung 6.1) als einschränkende Bedingung hinzu. Die Zahl der unabhängigen elastischen Konstanten reduziert sich also beim Übergang von kubischer zu isotroper Symmetrie von 3 auf 2! Handelt es sich bei dem isotropen System nicht mehr um einen Einkristall, um einen Polykristall oder ein Glas, sondern um eine Flüssigkeit, die sich aber noch elastisch verhält, dann verschwindet die elastische Scherkonstante c_{44} und es verbleibt nur noch der Modul c_{11} bzw. der Kompressionsmodul $\lim_{c_{44} \rightarrow 0} K = c_{11} - \frac{4}{3} \cdot c_{44} = c_{11}$ als beschreibende mechanische Grösse [96, 97].

Bei hinreichend hohen Messfrequenzen werden u.a. die Translationsfreiheitsgrade geklemmt [47] und Flüssigkeiten verhalten sich mechanisch wieder wie Gläser. Setzt man wieder vernachlässigbare akustische Verluste voraus dann werden bei entsprechend hochfrequenter mechanischer Anregung wieder die beiden elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} zur Beschreibung des elastischen Zustandes der Flüssigkeit benötigt. Diese elastischen Konstanten dürfen natürlich nicht mit niederfrequent gemessenen Grössen verwechselt werden. Die hochfrequent geklemmten elastischen Konstanten bezeichnet man auch als c_{11}^{∞} und c_{44}^{∞} . Die Isotropiebedingung gilt in diesem Falle natürlich wieder:

$$(6.4) \quad c_{11}^{\infty} = c_{12}^{\infty} + 2 \cdot c_{44}^{\infty}$$

Für Kristalle existieren Bedingungen, die die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten reduziert: sie werden Cauchy Relationen genannt [96]. Wie oben diskutiert sind für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines kubischen Kristalls i.a. drei elastische Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} erforderlich. Wenn der kubische Kristall zusätzlich die verbleibende Cauchy Bedingung

$$(6.5) \quad cCR : c_{12} = c_{44}$$

erfüllt, verbleiben nur noch zwei unabhängige elastische Konstanten zur Beschreibung der

elastischen Eigenschaften des kubischen Einkristalls. Es sei aber schon hier darauf hingewiesen, dass die genannte Cauchy Bedingung nicht mit der Isotropiebedingung identisch ist.

Die Bedingungen für die Gültigkeit der Cauchy Relationen lauten folgendermaßen [88]:

- Jedes Atom muss ein Inversionssymmetriezentrum sein
- Das intermolekulare Potentiale muss ein Zentralpotential sein
- Das intermolekulare Potential muss harmonisch sein.

Wenn ein Kristall kubischer Symmetrie die Cauchy Bedingungen nicht erfüllt, wird die Gleichung (6.5):

$$(6.6) \quad c_{12} = c_{44} + A$$

wobei A die Abweichung von der Cauchy Bedingung des kubischen Einkristalls misst.

Im Kontext der vorliegenden Arbeit stellt sich die Frage ob man für den isotropen Zustand ebenfalls die Existenz von Cauchy Bedingungen erwarten darf. Diese Frage muss zweigeteilt beantwortet werden. Geht man davon aus, das der makroskopisch isotrope Zustand keramischer Natur ist, besteht also der makroskopisch isotrope Zustand aus kleinen Kristalliten, die selber die Cauchy Bedingungen erfüllen, so sollte sich die Existenz dieser Cauchy Bedingungen auch auf die Eigenschaften des isotropisierten Systems auswirken (siehe unten). Anders ausgedrückt, es könnte sich eine Cauchy Bedingung für den isotropen keramischen Zustand herauskristallisieren.

Geht man dagegen davon aus, dass es sich bei dem isotropen Material um ein amorphes glasartiges Material oder gar um eine hochfrequent geklemmte Flüssigkeit handelt so ist nicht ohne weiteres zu erkennen, wie die Voraussetzungen für die Existenz von Cauchy Bedingungen [88] erfüllt werden könnten. Ebenso unklar ist, wie eine Cauchy Bedingung des isotropen amorphen Zustands grundsätzlich aussehen könnte.

Geht man in einem Gedankenexperiment davon aus, dass man die Grösse der Kristallite in einem keramischen System stetig verringert, so ist nicht einzusehen warum und wie eine einmal bestehende Cauchy Bedingung aufgehoben werden sollte. Man befindet sich also in dem Dilemma, dass für den amorphen isotropen Zustand einerseits die Existenz einer

Cauchy Bedingung nicht erwartet wird andererseits der Grenzübergang vom kristallinen zum amorphen Zustand den Erhalt einer einmal bestehenden Cauchy Bedingung aber nahe legt. Diese Überlegungen lassen es sinnvoll erscheinen, sich den keramischen Zustand unter dem Gesichtswinkel der Cauchy Bedingungen etwas genauer anzusehen.

Zu diesem Zweck betrachten wir zunächst auf der Basis kubischer Kristallite den keramischen Zustand isotroper Symmetrie. Wir nehmen also für das Folgende an, dass die Linearabmessungen der Kristallite in der betrachteten Keramik alle klein sind gegenüber der Wellenlänge der mechanischen Sonde mit der die mechanischen Eigenschaften gemessen werden sollen. In diesem Fall ist das betrachtete System auf der Längenskala der Kristallite anisotrop aber auf der Skala der Wellenlänge der Messsonde verhält sich das System isotrop. Folgt man Sengupta [49] und führt eine Orientierungsmittelung durch, so findet man:

$$(6.7a) \quad \langle c_{11}^{iso} \rangle = \frac{1}{5} \cdot (3 \cdot c_{11} + 2 \cdot c_{12} + 4 \cdot c_{44})$$

$$(6.7b) \quad \langle c_{12}^{iso} \rangle = \frac{1}{5} \cdot (c_{11} + 4 \cdot c_{12} - 2 \cdot c_{44})$$

$$(6.7c) \quad \langle c_{44}^{iso} \rangle = \frac{1}{5} \cdot (c_{11} - c_{12} + 3 \cdot c_{44})$$

Erwartungsgemäss führen die Gleichungen (6.7a, 6.7b, 6.7c) auf die Isotropiebedingung, welche die Anzahl der verbleibenden elastischen Konstanten von ursprünglich drei auf zwei reduziert:

$$(6.8) \quad \langle c_{11}^{iso} \rangle = 2 \cdot \langle c_{44}^{iso} \rangle + \langle c_{12}^{iso} \rangle$$

Wenn jeder kubische Kristall der Nanokeramik, die Cauchy Bedingungen (Gleichung 6.5) erfüllt, kann die Gleichung (6.8) in die Cauchy Relation für isotrope Materialien (iCR) umgeschrieben werden:

$$(6.9) \quad (iCR) \quad \langle c_{11}^{iso} \rangle = 3 \cdot \langle c_{44}^{iso} \rangle$$

Die Beziehung $c_{11}=3 \cdot c_{44}$ kann hilfsweise als kanonische Cauchy Bedingung für den isotropen Zustand definiert werden, also vorläufig auch für nicht-kristalline Systeme als gültig angenommen werden. Der Vorfaktor 3 repräsentiert also die isotrope Symmetrie zusätzlich zur eigentlichen Isotropiebedingung. Er wird im Folgenden als Isotropiefaktor

$B(=3)$ bezeichnet.

Bei Gültigkeit der (*iCR*, Gleichung 6.9) reduziert sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten für den isotropen Zustand auf eins. Bei isotropen Materialien, die der (*iCR*) genügen ist also nur noch ein unabhängiger elastischer Modul nötig, um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.

Kehren wir noch einmal zurück zur Nanokeramik: Wenn die Einheiten der Nanokeramik, die Cauchy Hypothese nicht erfüllen, wird die (*iCR*) nicht gelten. Wie oben erwähnt, kann man die Abweichung von der Cauchy Bedingung des kubischen Kristalls, $c_{12} - c_{44} = A$ (Gleichung 6.6), durch einen Parameter A ausdrücken. Die Orientierungsmittelung über die stochastisch verteilten Kristallite liefert in diesem Falle neben der Isotropiebedingung die folgende Relation:

$$(6.10) \quad \langle c_{11} \rangle = 3 \cdot \langle c_{44} \rangle + A$$

Diese Beziehung soll im Folgenden als generalisierte Cauchy Relation bezeichnet werden. Macht man weiterhin die nichttriviale Annahme, das die Missweisung A nicht von der Temperatur abhängt, so würde sich die Relation wie folgt verallgemeinern lassen:

$$(6.11) \quad \langle c_{11}(T) \rangle = 3 \cdot \langle c_{44}(T) \rangle + A$$

Zwischen der temperaturabhängigen longitudinalen und transversalen elastischen Konstanten ergäbe sich in diesem Falle eine ausgesprochen interessante lineare Transformation.

Um die eventuelle Existenz einer solchen linearen Transformation zu testen, wurde eine nano-kompaktierte transparente CeO_2 -Keramik¹ (siehe Abbildung 6.7) mit Hilfe der Brillouin-Spektroskopie als Funktion der Temperatur untersucht (siehe Abbildung 6.8).

In der Tat wird eine lineare Transformation gefunden. Der sich aus dieser linearen Funktion ergebende Achsenabschnitt beträgt (51 ± 10) GPa. Im Rahmen des statistischen Fehlers ist dieser Wert mit der Missweisung bezogen auf die Cauchy Bedingung des kubischen Zustands mit $A=45\text{GPa}$ [98] kompatibel. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man also im Falle von Ceroxid von der Gültigkeit der Gleichung 6.11 ausgehen. Gl. 6.11 impliziert, dass wenn man einmal die Konstante A bei einer gut zugänglichen Temperatur

¹Die Probe ist von Dr. Tschöpe hergestellt, Arbeitsgruppe Prof. Birringer, Universität des Saarlandes

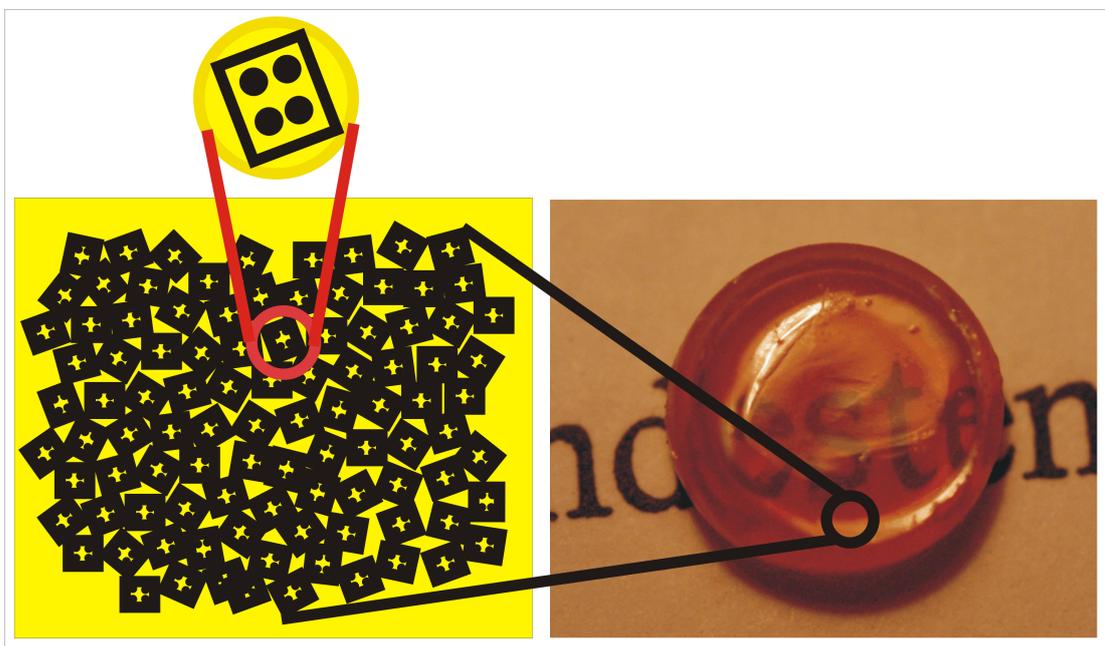


Abbildung 6.7: Rechts: Foto der durchsichtigen kompaktierten CeO_2 -Nanokeramik
Links: Schematische Darstellung einer Vergrößerung auf Nanometerskala. Jede Einheit besitzt kubische Symmetrie.

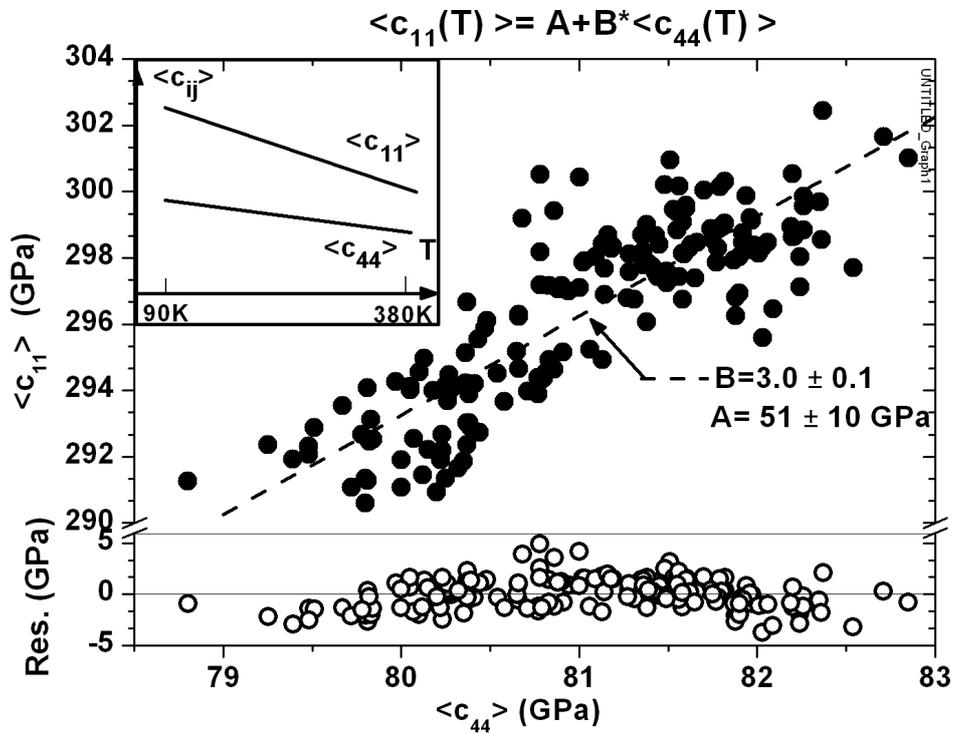


Abbildung 6.8: CeO₂-Nanokeramik: Lineare Beziehung zwischen dem gemittelten longitudinalen elastischen Modul $\langle c_{11} \rangle$ und dem gemittelten transversalen elastischen Modul $\langle c_{44} \rangle$. In Inset ist die Temperaturabhängigkeit der $\langle c_{11,44} \rangle$ von CeO₂ abgebildet. Der Lineare Fit ist durch die gestrichelte Linie repräsentiert und die Residuen des Fits als Kreise dargestellt.

Der Fit ergibt die Werte $B=3.0\pm 0.1$ und $A=51\pm 10$ GPa.

bestimmt hat, dann kann allein auf Basis von c_{11} Werten die zugehörigen c_{44} Werte bei anderen Temperaturen berechnen.

Die Frage der Übertragbarkeit der am Ceroxid gewonnenen Ergebnisse, insbesondere die Existenz einer linearen Transformation zwischen c_{11} und c_{44} , auf glasige und fluide amorphe Systeme kann derzeit nur experimentell überprüft werden. Diese Überprüfung erfolgt in dieser Arbeit am amorphen Harz DER331 und an Nanokompositen mit DER331 als Matrixmaterial. Die Nanokomposite nehmen eine Zwischenstellung zwischen den rein amorphen Harzen und den Keramiken ein. Als Nanoteilchen wurden n-SiO₂ und n-Al₂O₃

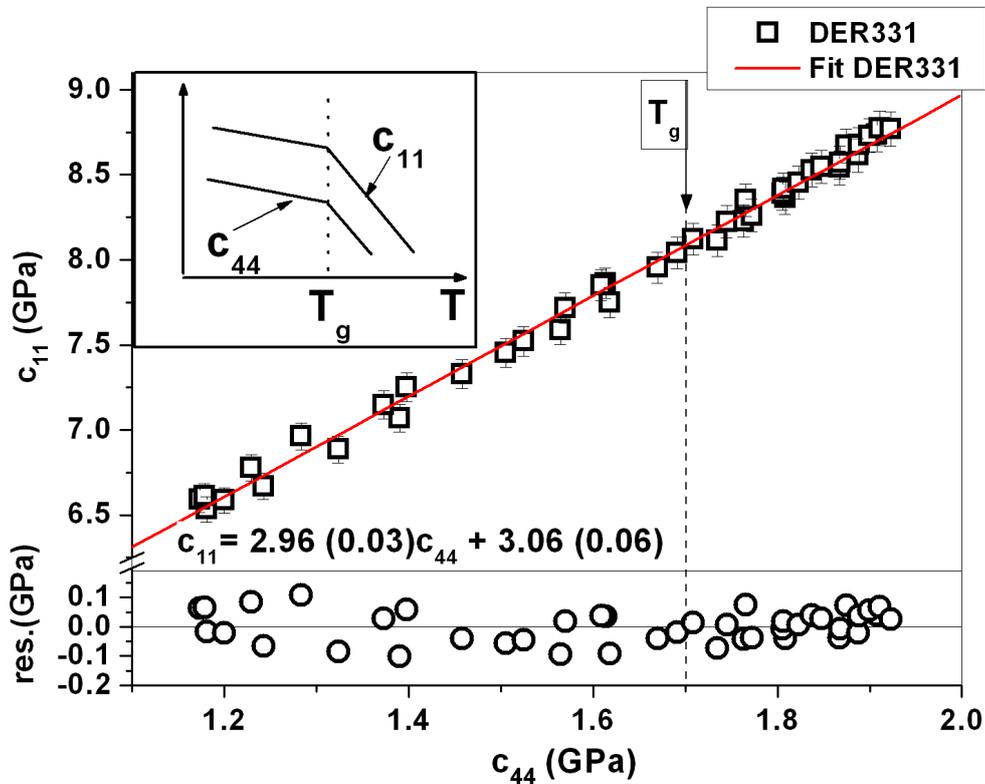


Abbildung 6.9: gCR für das isotrope Epoxidharz DGEBA DER331

Lineare Beziehung zwischen dem longitudinalen elastischen Modul c_{11} und dem transversalen elastischen Modul c_{44} . Oben links ist die Temperaturabhängigkeit beider Größen skizziert.

eingesetzt.

Die in Abbildung 6.9 dargestellte $c_{11}=c_{11}(c_{44})$ -Kurve von DER331 wurde als Funktion der Temperatur bestimmt. Der Insert schematisiert die Temperaturabhängigkeit von c_{11} und c_{44} im Glasübergangsbereich. Wie im Falle des Ceroxids ergibt sich in einem weiten Temperaturbereich eine lineare Transformation mit der Steigung drei und einem positiven Achsenabschnitt A . Der Achsenabschnitt A kann natürlich nicht mehr mit einer Missweisung gegenüber der Cauchy Bedingung für den kubischen Einkristall in Verbindung gebracht werden, da es diesen Referenzzustand nicht mehr gibt. Die Existenz einer linearen Transformation, oder in anderer Formulierung, der generalisierten

Cauchy Relation überrascht umso mehr, als sie auch am thermischen Glasübergang nicht gebrochen wird. D.h. es ist möglich, den Missweisungsparameter A z.B. im Glaszustand zu bestimmen um sich weitere geklemmte c_{44} -Daten alleine aus c_{11} -Daten zu bestimmen, und zwar auch im flüssigen Bereich. Da diese Vorhersage nur geklemmte c_{11} -Daten und die Annahme der Existenz von c_{44} -Daten benötigt, bleibt die Cauchy Gerade nach tiefen c_{44} -Werten hin beschränkt. Der Grenzwert wird erreicht wenn auch bei beliebig hohen Messfrequenzen c_{44}^∞ Null wird. Genau in diesem Falle wird $c_{11}^\infty = A$. Während dieser Fall, im Fall der Keramik nicht eintreten kann, erhält der Missweisungsparameter im Falle von Glasbildnern eine neue operative Bedeutung nämlich die einer endgültigen Stabilitätsgrenze für die Schersteifigkeit.

Der vorhergesagte Isotropieparameter $B = 3$ wird auch im statistischen Sinne bestätigt. $B = 3$ wurde für hinreichend hohe Sondenfrequenzen theoretisch auch für Flüssigkeiten von Mountain und Zwanzig vorhergesagt [88]. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich der Symmetriebegriff „Isotropie“ hier auf das elastische homogene Kontinuum bezieht und damit mit der Wellenlänge der Messsonde geeicht werden muss. Auf der Längenskala von typischen Gitterzellen verliert dieser Begriff generell seine Bedeutung.

Auf Grund der bisherigen Diskussionen kommt man zu folgender vorläufiger Einordnung der Parameter A und B . B misst in keramischen und in amorphen Systemen die „makroskopische Isotropie“. A misst in keramischen Systemen mit kubischen Strukturelementen die Missweisung von der idealen Cauchy Bedingung. In amorph-fluiden Systemen misst der Missweisungsparameter A die Scherstabilität bei hohen Messfrequenzen. Ganz offensichtlich misst der Parameter A aber nicht die Abweichung zwischen lokaler und globaler Symmetrie [92]. Eine solche Annahme würde das Auftreten einer idealen Cauchy-Relation in Nanokeramiken verhindern. Natürlich wäre es erfreulich, wenn man auch dem Parameter A in amorphen Systemen eine strukturelle und nicht nur eine operative Bedeutung zuweisen könnte.

Ein Interpretationsansatz (siehe Schema 6.10) könnte sich aus folgender Überlegung ergeben: Ausgangspunkt sei ein anorganisches Nanopulver X kubischer Symmetrie mit einem Missweisungsparameter A_2 . Das kristalline Pulver X wird einerseits kompaktiert

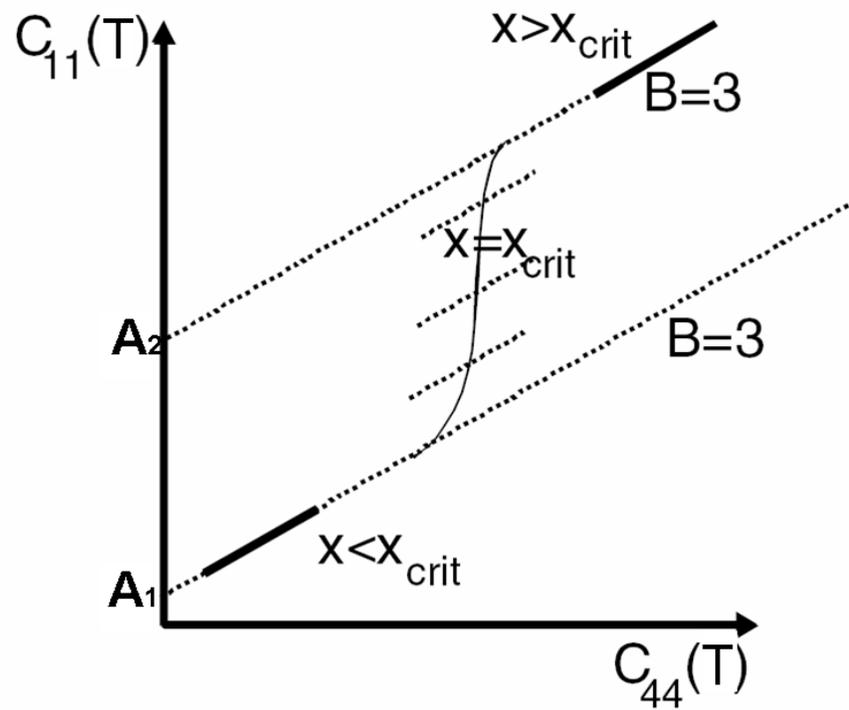


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der gCR von einem Matrixharz gefüllte mit Nanoteilchen: x ist die Volume-Konzentration von Nanoteilchen im DGEBA Harz (siehe im Text).

und in eine isotrope Nanokeramik überführt. Die Temperaturabhängigkeit der isotrop gemittelten elastischen Konstanten liefere eine generalisierte Cauchy Relation für den isotropen Zustand mit dem Achsenabschnitt A_2 . Ein anderer Teil des Nanopulver wird nun mit verschiedenen Konzentrationen x in ein organisches Matrixmaterial, z.B. in DER331 verbracht. DER331 habe als ungefüllte Matrix den Missweisungsparameter $A_1 < A_2$. In einer ersten Näherung erwartet man für jede Konzentration x eine temperatur-induzierte Cauchy Gerade deren A -Wert sich stetig und monoton dem der Nanokeramik annähert. Die genaue Evolution der $c_{11}(x) = c_{11}(c_{44}(x))$ -Kurve und was insbesondere bei der Perkolation x_c der Nanoteilchen passiert kann nicht vorhergesagt werden.

Abbildung 6.11 zeigt für das n-SiO₂ Komposit erstaunlicherweise eine lineare Relation zwischen den elastischen Moduln c_{11} und c_{44} . Die elastischen Moduln c_{11} und c_{44} verschieben sich zwar mit steigender Konzentration x zu jeweils höheren Werten ergeben aber eine lineare Transformation mit der Steigung drei und dem gleichen Missweisungsparameter A_1 wie das reine DER331. Dieses Ergebnis widerspricht zwar nicht der Vorhersage da die maximale Volumenkonzentration der SiO₂ n-Teilchen nur 20-vol% beträgt. Nichts destoweniger ist das Ergebnis aber sehr überraschend. Dieses Ergebnis impliziert im gegebenen Konzentrationsbereich identische Missweisungsparameter A_1 für unterschiedlich gefüllte Harze. Ein Annäherung von A_1 in Richtung auf A_2 ist nicht beobachtbar. Dieses Ergebnis vermittelt den Eindruck, dass sich das für die Cauchy Relation relevante Temperaturverhalten von c_{11} und c_{44} im Wesentlichen aus dem Temperaturverhalten des Harzes ableiten lässt. Eine Temperaturabstieg von 35K des reines Harz hat die gleiche Einfluss auf die elastischen Moduln als einer Einfüllung von 10-vol%SiO₂. Die SiO₂ Nanoteilchen scheinen sich, bezogen auf die generalisierte Cauchy-Relation des Harzes inert zu verhalten und den Gesamtmodul lediglich zu höheren Werten zu verschieben. Die dielektrischen Untersuchungen an diesen SiO₂ Nanokompositen (siehe auch Kapitel 7) würden einer derartige Betrachtungsweise nicht widersprechen.

Insofern ist es äusserst interessant sich die generalisierte Cauchy Relation von Al₂O₃ Nanokompositen auf DER331 Basis genauer anzusehen. Für dieses System sagen nämlich mechanische Untersuchungen wesentlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den Al₂O₃ Nanoteilchen und den Molekülen des DER331 Harzes voraus. Abbildung 6.12 zeigt die entsprechend generalisierte Cauchy Relation für das Nanokomposit als Funktion der n-

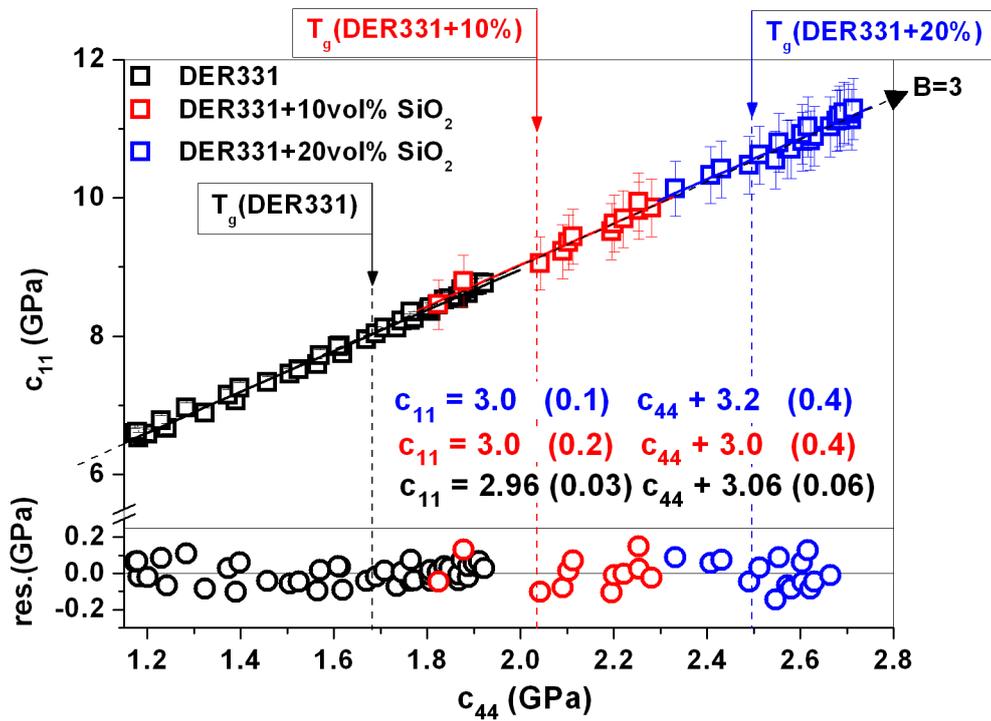


Abbildung 6.11: gCR für x-vol%-SiO₂-nanogefüllte Materialien (x=0, 10, 20).

Die Residuen der Fits als Kreise dargestellt. Die Ergebnisse sind in (6.6) zusammengefasst.

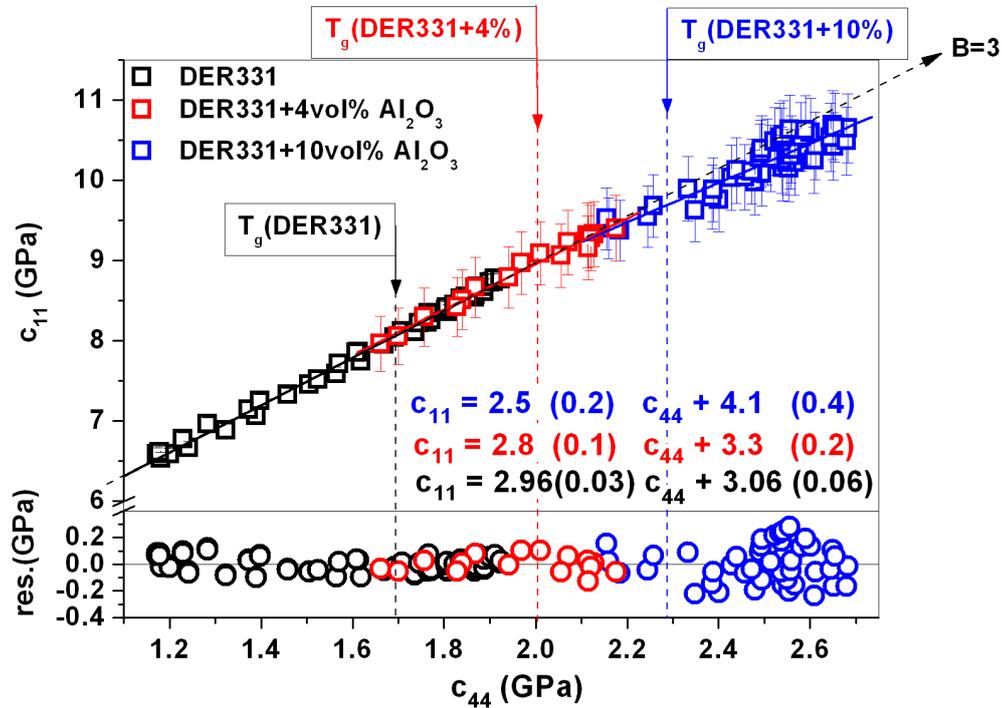


Abbildung 6.12: gCR für x-vol%- Al_2O_3 -nanogefüllte Materialien (x=0, 4, 10).

Die Residuen der Fits als Kreise dargestellt. Die Ergebnisse sind in (6.6) zusammengefasst. Die gestrichelte Linie stellt die lineare Transformation mit gegebener Steigung $B=3$.

Al_2O_3 Konzentration. Für die flüssige Phase wird die erwartete lineare Transformation mit den Parameter $B \sim 3$. Überraschenderweise zeigt auch die flüssige Phase einen Parameter $A(n - Al_2O_3) = A(DER331)$; die stärkere Wechselwirkungen zwischen der Al_2O_3 -Teilchen und der Moleküle scheinen unwirksam auf die Vorhandensein der Relation. Trotzdem zeigt im Glas die Einfüllung von Nanoteilchen einen Tendenz die Linearität der gCR zu verletzen.

Solche Effekten sind schon für ein Epoxidharz DER332 im Glaszustand beobachtet worden [91] und durch Spannungseinfluss erklärt worden. Da das Epoxidharz im einer Glaskuvette zu tiefer Temperatur abgekühlt wurde, ist es wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glaskuvetten und Harz zu Spannungen gekommen. Die Verletzung der Parameter B der gCR bedeutet, dass der transversale und longitudinale

Epoxidharz- Nanokomposite	Parameter $A \pm \Delta A$ (GPa)	Parameter $B \pm \Delta B$
DER331	3.06 ± 0.06	2.96 ± 0.03
DER331+4-vol% Al_2O_3	3.3 ± 0.2	2.8 ± 0.1
DER331+10-vol% Al_2O_3	4.1 ± 0.4	2.5 ± 0.2
DER331+10-vol% SiO_2	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.4
DER331+20-vol% SiO_2	3.2 ± 0.4	3.0 ± 0.2

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Fitfunktion $c_{11}(T) = A + B \cdot c_{44}(T)$ mit $B=3$ festgehalten. für das Epoxidharz DER331, so wie für die Nanokomposite.

Modul unterschiedlich von den Spannungen beeinflusst ist. Da die c_{44} kaum von der Volumenänderung beeinflusst ist, wird dieser Einfluss stärker das c_{11} beeinflussen. Daraus folgt ein Symmetriebruch, der zur Verletzung der gCR führt.

In unserem Fall wurden die Nanokomposite mit Hilfe von speziellen Probenhaltern (siehe Abbildung 6.3) gemessen. Trotzdem können innere Spannungen, durch innere Grenzfläche an den Nanoteilchen zur Verletzung der Linearität der gCR im Glaszustand führen. Im Gegensatz zu SiO_2 -Nanoteilchen zeigen die Al_2O_3 -Nanoteilchen stärker von diese Spannungen beeinflusst zu sein. Daraus folgt, dass die SiO_2 -Nanoteilchen sich weniger wie benetzende Teilchen für die Harzmoleküle verhalten als die Al_2O_3 -Nanoteilchen. Dies Ergebnis untermauert die Hypothese stärkere Wechselwirkung zwischen Al_2O_3 -Nanoteilchen und Matrixmoleküle.

Durch das Einfüllen von Nanoteilchen zeigt sich überraschendweise eine lineare Relation mit den gleichen Parametern wie für das ungefüllte Material (bis 20- und 10-vol% für SiO_2 - bzw. Al_2O_3 - Nanoteilchen), unter die Voraussetzung dass keine Spannungen vorhanden sind. Die Spannungen können zum Symmetriebruch führen und eine Verletzung der gCR verursachen. Dieser Effekt ist nicht einfach zu vermeiden. Nur eine Beschichtung dieser Teilchen, wie bei den SiO_2 -Nanoteilchen könnte eine Lösung sein. Ausserdem ist noch eine strukturelle Bedeutung des Parameters A für amorph Materials wie Polymere, Oligomere nicht klar und braucht weitere Untersuchungen.

6.3 Dielektrische Eigenschaften (DK) der Komposite

Wie schon im Kapitel 2 besprochen, können bei einigen Molekülgruppen von Epoxidharzen unter einem angelegten \vec{E} -Feld Ladungsverschiebungen stattfinden. Im Nanokompositen kann das Verhalten dieser Molekülgruppen durch die Nanoteilchen beeinflusst werden. Die Einföüllung von Nanoteilchen, die unterschiedliche mit den Matrixmoleküle wechselwirken können, beeinflussen so auf unterschiedliche Weise diese Ladungsverschiebung. Damit ist es dann möglich, die Molekülgruppen zu bestimmen, deren Bewegung hauptsächlich durch die Wechselwirkungen mit den Nanoteilchen beeinflusst wird. Das ist der Grund, warum in diesem Zusammenhang dielektrische Messungen von grossem Interesse sind.

Vergleich zwischen DER331 und DER332

Wie schon im Kapitel 5 (siehe Abbildung 5.8) gezeigt, hat man die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der quasi-statischen ϵ_∞ und statischen Suszeptibilität ϵ_{stat} für jeden Relaxator durch einen Fit zu bestimmen (siehe Anhang B).

Das interessante Ergebnis war das unterschiedliche Verhalten der Suszeptibilitäten beim Glasübergang (Stufe und Knick für ϵ_{stat} bzw. ϵ_∞). $\Delta\epsilon = \epsilon_{stat} - \epsilon_\infty$ ist ein Maß für die Polarisierbarkeit, bezüglich eines Relaxators, eines Materials. Beim T_g^{stat} ist die Klemmung des α -Relaxators mit dem $\Delta\epsilon^\alpha = \epsilon_{stat}^\alpha - \epsilon_\infty^\alpha = 9$ verknüpft worden für das Harz DER331 (siehe Abbildung 5.8).

Bevor man den Einfluss der Nanoteilchen auf die Polarisierbarkeit des α -Relaxators betrachtet, wird den Einfluss der Vergleich zwischen den beiden Epoxidharze DER331 und DER332 auf der α -Relaxator untersucht (siehe Abbildung 6.13). Im Glaszustand ist der Verhalten des geklemmten Grössen des α -Relaxators ϵ_∞^α für die beiden Harze nicht zu unterscheiden. Trotzdem scheint $\epsilon_\infty^\alpha(DER332)$ oberhalb T_g^{stat} grösser als $\epsilon_\infty^\alpha(DER331)$. Ob dieser Unterschied mit dem 15%tigen Anteil von veränderten Molekülen verbunden ist, bleibt zu fraglich.

In Abbildung 6.14 ist der Realteil der geklemmten (bezüglich des α -Relaxators) Permittivität ϵ' als Funktion der Temperatur für die Harze gezeigt.

Wie schon bemerkt ist im Glaszustand kein Unterschied zwischen der Polarisierbarkeit der beiden Harze zu sehen. Im viskoelastischer Zustand, im Bereich wo der α -Relaxator

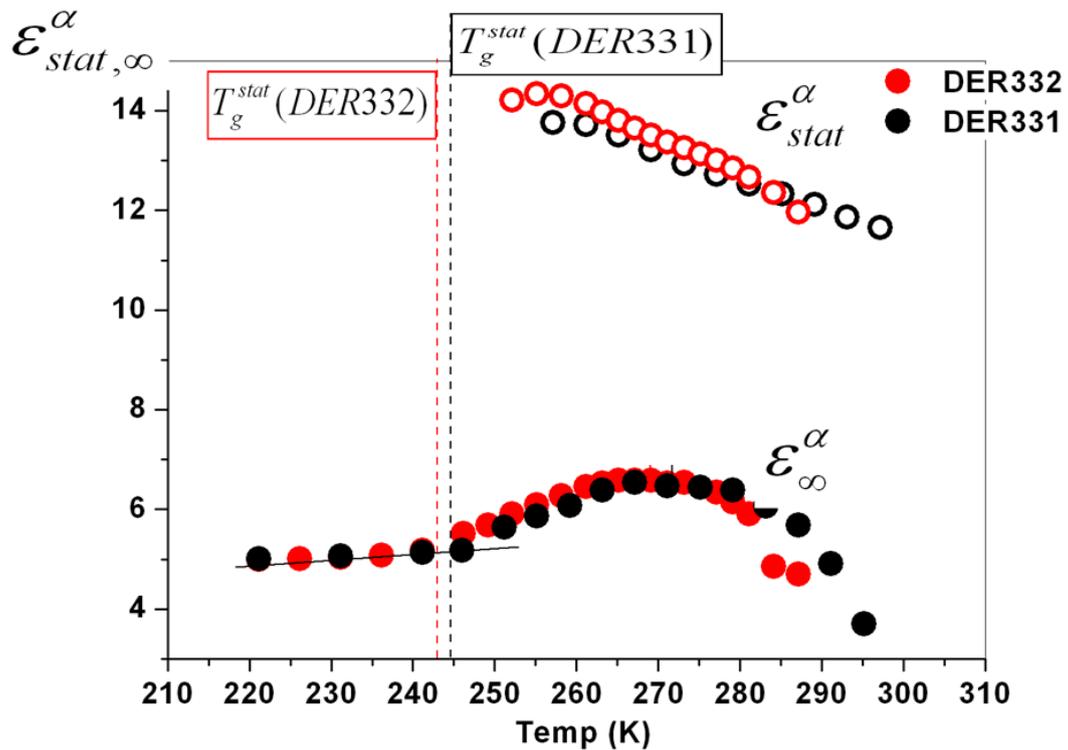


Abbildung 6.13: Vergleich der statischen und quasi-statischen Dielektrizitätskonstanten von DER331 und DER332 für den α -Relaxator:

Die rote und schwarze gestrichelte Linie zeigen die Glasübergangstemperaturen T_g^{stat} für DER332, bzw. DER331.

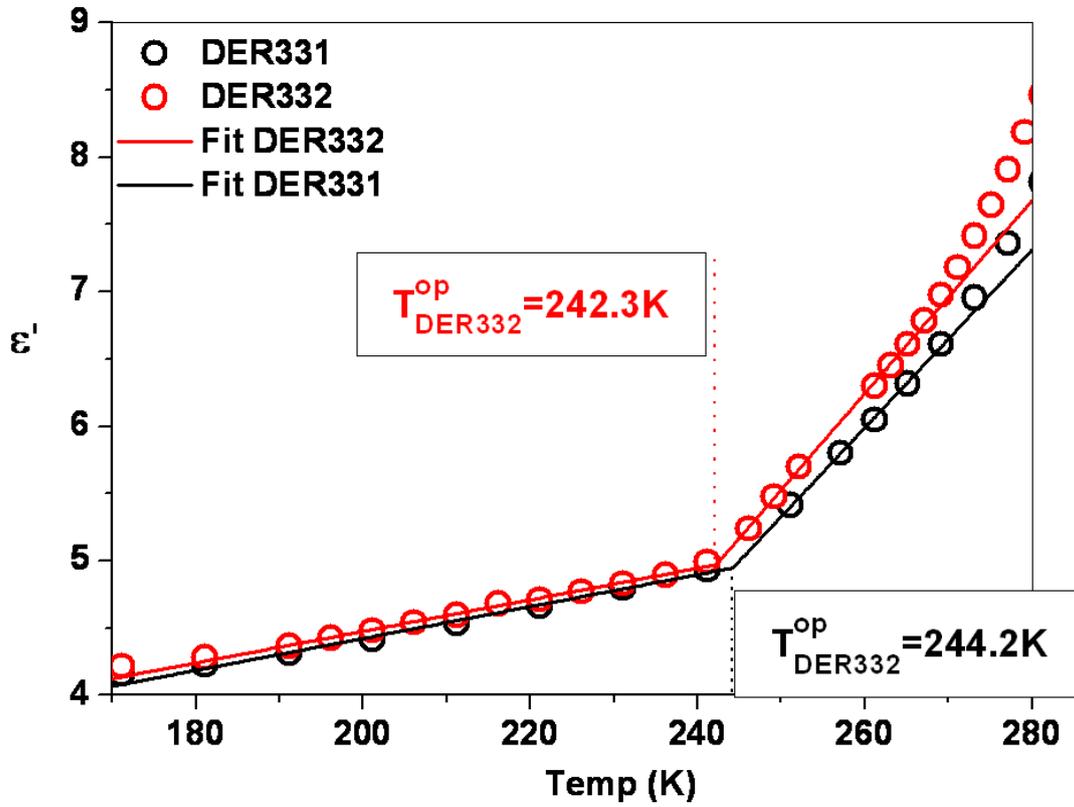


Abbildung 6.14: Realteil der Permittivität ϵ' von DER331 und DER332 als Funktion der Temperatur in der Nähe des statischen Glasübergangs.

Die Probe ist mit genügend hohen Frequenzen ($f = 3.5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) gemessen, so dass der α -Relaxator geklemmt ist.

Die Kurve sind mit dem Knickfit (6.3) gefittet.

Die gestrichelte Linie gibt die Glasübergangstemperatur an.

eingeschaltet ist, liegt die Polarisierbarkeit ϵ'_∞ höher bei DER332 als bei DER331. Da in diesem Fall die Dynamik des α -Relaxators geklemmt ist, bedeutet dies, dass ein oder mehrere sekundäre Relaxatoren ab T_g^{stat} ihre Verhalten ändern müssen. Die Klemmung des α -Relaxators liegt anscheinend bei einer höheren Temperatur für DER331 als für DER332: $T_g^{op}(DER331) \sim 244.2\text{K} > T_g^{op}(DER332) \sim 242.3\text{K}$, wobei der Unterschied wieder sehr klein ist. Spekulativ gedacht wäre die Richtung der Verschiebung der Glasübergangstemperatur für mechanische und dielektrische Suzeptibilitäten gut passend mit der Hypothese des Erreichen einer besseren Molekülpackungsdichte bei DER332 als bei DER331.

Nanokomposite

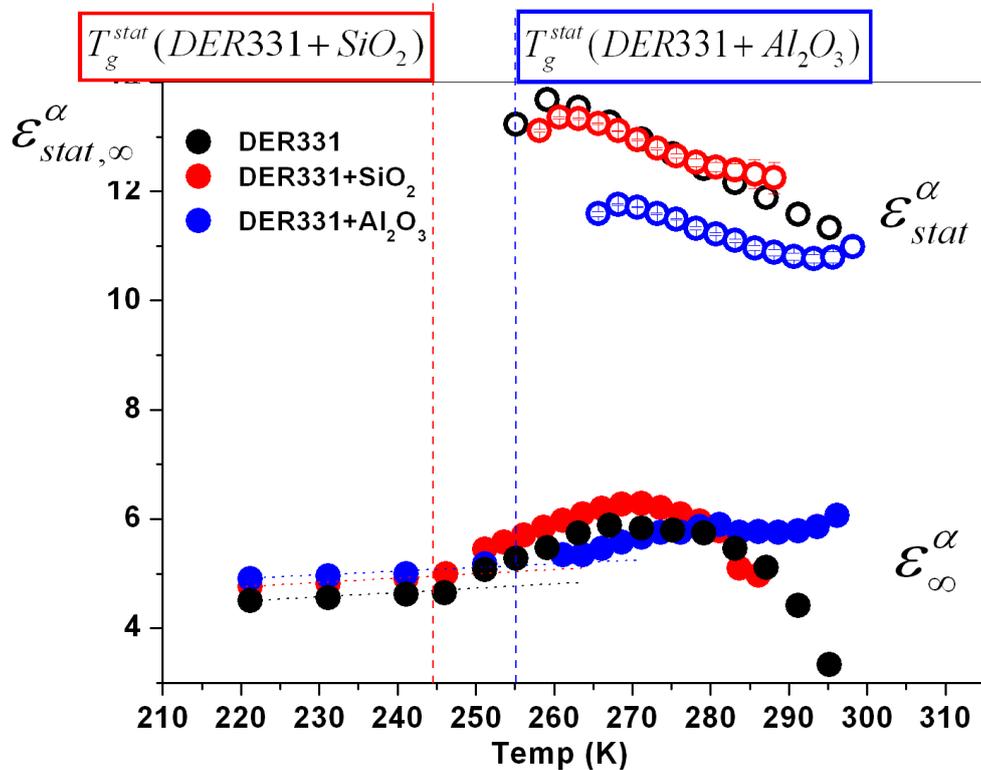


Abbildung 6.15: Vergleich der statischen und quasi-statischen Dielektrizitätskonstanten für den α -Relaxator

Die dargestellten Materialen sind die Matrix: DER331 (schwarz), DER331+10-vol%SiO₂ (rot) und DER331+10-vol%Al₂O₃ (blau).

Die rote und blaue gestrichelte Linie zeigen die Glasübergangstemperatur T_g^{stat} für DER331+SiO₂, bzw. DER331+Al₂O₃.

Wie schon mehrmals erwähnt wirken sich die Al₂O₃-Nanopartikel auf den α -Relaxator der Matrixmoleküle aus (Verschiebung der $T_g^{op}(BS)$, erhebliche Anstieg der elastischen Moduln (siehe Kapitel 3.3) und der Viskosität (siehe Anhang A)). Die DK-Messungen untermauern diese Betrachtung und zeigen, dass $\Delta\epsilon(n - Al_2O_3) < \Delta\epsilon(DER331)$ (siehe Abbildung 6.15); im Gegensatz zu SiO₂-Nanoteilchen verringern die Al₂O₃-Nanoteilchen die kooperativen Bewegungen der Moleküle des α -Relaxators stark.

Dies bestätigt die ehemalige Hypothese der stärkere Wechselwirkungen zwischen Al_2O_3 -Nanoteilchen und der Matrixmolekülen als zwischen SiO_2 -Nanoteilchen und der Matrixmolekülen.

Das Harz DER331 und n- SiO_2 zeigen ein ähnliches Verhalten im viskoelastischen Zustand, die aus dem Konkurrenzeffekt zwischen Polarization durch ein \vec{E} -Feld und Thermodepolarization herkommt. Der Verhalten von $\epsilon_\alpha^{stat,\infty}$ der n- Al_2O_3 zeigt dagegen ein Anstieg bei höhere Temperatur, dessen Ursache noch unklar ist.

Abbildung 6.16 bestätigt die Hypothese der Verschiebung des T_g^{op} zu höherer Temperatur für n- Al_2O_3 im Vergleich zu n- SiO_2 als für reines Harz. Trotz liegt $T_g^{op}(DK)(10 \text{ vol}\%-\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 255\text{K}$ oberhalb $T_g^{op}(BS)(10 \text{ vol}\%-\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 247\text{K}$. Da das Material im DK-Experiment vor der Heizlauf-Messung gequenchet worden ist, wird das Material nicht nur aus rcp sondern auch aus Bereichen geringerer Packung bestehen. Dieser Effekt kann verantwortlich für den Unterschied der operativen Glasübergangstemperatur sein.

Der Quenching bleibt effektlos für die Verschiebung der Glasübergangstemperatur bei n- SiO_2 im Vergleich zum reinen Harz. Die Entstehung der rcp mit Temperaturabnahm wird geschehen, ungeachtet von der Anwesenheit der SiO_2 -Nanoteilchen. Die Schicht um die Teilchen kann eine schützende Rolle spielen, die zum beobachtenden Ergebnisse führt.

Im Glaszustand liegen ϵ_∞^α für beide n-Komposite oberhalb des reinen Harzes. Eine interessante Beobachtung ist folgende: Im glas- wie im viskoelastischen Zustand liegt die Polarisierbarkeit der n- SiO_2 oberhalb der des Harzes DER331. Dagegen zeigt oberhalb und unterhalb T_g^{op} die Polarisierbarkeit der n- Al_2O_3 unterschiedliches Verhalten; die Polarisierbarkeit im viskoelastischen Zustand bei n- Al_2O_3 liegt unterhalb der des Harzes DER331.

Sodass ϵ_{stat}^α und ϵ_∞^α im viskoelastischer Zustand den gleichen Verhalten zeigen mit Einfüllung von Al_2O_3 -Nanoteilchen setzt eine Beeinflussung des α -Relaxators zur ein oder mehrere sekundäre Relaxatoren voraus.

Diese Punkte wird im nächstens Abschnitt diskutiert im Fall des dynamische Verhalten des Glasübergangs.

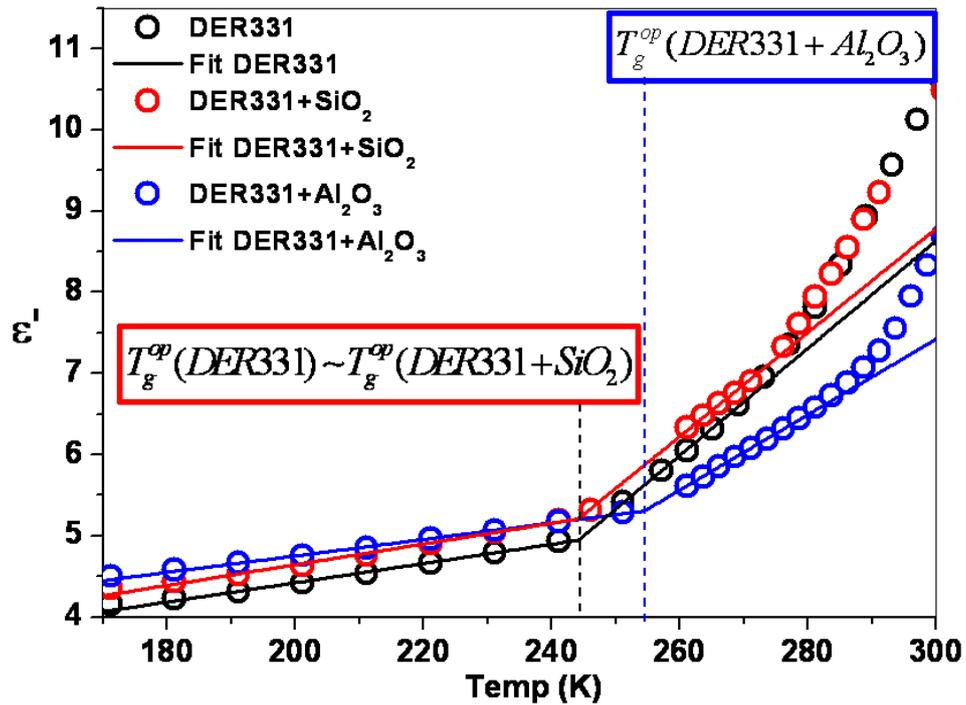


Abbildung 6.16: Realteil der Permittivität ϵ' als Funktion der Temperatur in der Nähe des statischen Glasübergangs, gemessen bei genügend hohen Frequenzen, so dass der α -Relaxator geklemmt ist. Die dargestellte Materialien sind der Matrix: DER331 (schwarz), DER331+10-vol%SiO₂ (rote) und DER331+10-vol%Al₂O₃ (blaue).

Die Kurve sind mit dem Knickfit (6.3) gefittet. Die gestrichelte Linie gibt die Glasübergangstemperatur an.

Kapitel 7

Dynamische Eigenschaften der Nanokomposite

Propriétés dynamiques des nanocomposites

Ce chapitre présente l'influence des nanoparticules sur le comportement dynamique des relaxateurs. Celui-ci est caractérisé par la dépendance en température du temps de relaxation $\tau(T)$. En général, on distingue deux types de comportements: le comportement arrhénien, qui concerne principalement les relaxateurs secondaires (voir equation 5.3) et le comportement coopératif du relaxateur primaire α , décrivant généralement la transition vitreuse (voir equation 5.4).

L'étude du comportement dynamique du relaxateur α , par différentes méthodes de mesure, spectroscopies diélectrique et Brillouin, est dans un premier temps présentée. Le terme „relaxation“ étant défini comme le retour d'un système macroscopique à l'équilibre thermodynamique après une perturbation à l'équilibre, la relaxation de la réponse va dépendre de la nature du stimulus et des conditions aux limites.

Ces méthodes spectroscopiques, présentant des voies complètement différentes pour obtenir la dépendance en température du temps de relaxation $\tau(T)$, la comparaison directe de leurs mesures expérimentales n'est pas possible, comme l'indiquent aussi les résultats des fits des valeurs de $\tau(T)$ (voir Tab.7.1).

L'étude du comportement dynamique du relaxateur α pour les matériaux résines et composites est présentée dans le paragraphe (7.1.2). Cette étude montre que le temps de relaxation $\tau(T)$, à une température définie, baisse soit par ajout de di-trimères,... dans un matériau constitué uniquement de monomères, soit par ajout de nanoparticules d' Al_2O_3 dans une matrice de DER331 (voir figure 7.2). L'ajout de nanoparticules de SiO_2 dans la résine DER331 n'a quant à lui qu'un très faible effet sur τ . Ces résultats confirment les observations du changement de la viscosité de DER331 par ajout de nanoparticules (voir annexe A): pour un ajout de 10%-vol. de Al_2O_3 et de SiO_2 , la viscosité est multipliée respectivement d'un facteur 150 et 2. La différence de valeur de ce facteur peut être expliquée par le traitement de surface des nanoparticules de SiO_2 , conduisant ainsi à une passivité de ces particules vis-à-vis des molécules de la résine DER331.

Le comportement dynamique des relaxateurs secondaires est décrit dans le paragraphe (7.2). Sur la figure (7.3) est présentée dans un premier temps, la dépendance en température des relaxateurs α , β et γ de la résine d'époxy, utilisée comme référence pour comparaison avec les matériaux composites.

Le relaxateur β affiche un comportement arrhénien en-dessous de T_g . Si ce comportement restait arrhénien au-dessus de T_g , le temps de relaxation du relaxateur β deviendrait supérieur à celui du relaxateur α à la température $T = 283K$. Ce cas est improbable: le relaxateur β perd donc son caractère arrhénien au-dessus de T_g , influencé par les mouvements possibles de translation/orientation et diffusion, comme le décrit le processus de Johari-Goldstein [86, 87, 99, 100, 101, 102, 103].

La comparaison de $\tau_{\alpha,\beta,\gamma}(T)$ entre les deux résines DER331 et DER332 (voir figure 7.4) montre que seuls les relaxateurs α et β sont influencés par le changement structurel du matériau. Le relaxateur β étant influencé par l'ajout de di-trimères,... en dessous de T_g , domaine où le relaxateur α est inexistant, l'hypothèse du couplage entre les relaxateurs α et β ne peut être retenue. On peut supposer par contre que ces relaxateurs sont liés à des mouvements réagissants différemment au champ électrique \vec{E} d'un même groupe moléculaire.

On pourrait ainsi émettre, spéculativement, l'hypothèse que ce groupe moléculaire est l'oxiranring avec sa possibilité d'une part de s'orienter et d'autre part d'être le lieu de

déplacement de charges le long de la liaison C-O-C (voir figure 2.4).

L'ajout de nanoparticules engendre des comportements différents avec la matrice de résine selon que les nanoparticules sont d' Al_2O_3 ou de SiO_2 . L'addition d' Al_2O_3 augmente le temps de relaxation des relaxateurs α et β , et semble ne pas influencer ou que très faiblement le relaxateur γ . Cette perturbation locale a le même effet que la di-trimérisation des monomères. Par analogie, on pourrait se représenter les interactions entre ces particules et les molécules de DER331 par des sites de connections de nature physique à la surface de ces particules. Il est exclu que ces interactions soient de nature chimique (voir [95]). En revanche, les nanoparticules de SiO_2 n'influence que très peu les relaxateurs α et β . Cette observation peut être la conséquence de la couche entourant les particules, qui joue le rôle de bouclier vis-à-vis des molécules de résine. La faible variation de la dépendance en température du temps de relaxation du relaxateur γ avec l'ajout des nanoparticules de SiO_2 reste quant à elle dans la marge des erreurs de mesure, compte tenu de la fiabilité de ces résultats dans le domaine de fréquence de ces relaxations.

In diesem Kapitel soll das dielektrische Relaxationsverhalten von DER331 und seinen Nanokompositen mit SiO₂- und Al₂O₃-Teilchen diskutiert werden. Die Empfindlichkeit des Matrixmaterials in Hinblick auf seinen molekularen Aufbau wird durch Vergleich mit dem monomeren System DER332 untersucht. Als Nanoteilchen wurde ein System mit geringer Wechselwirkung zur Matrix (n-SiO₂) und ein System mit stärkerer Wechselwirkung zur Matrix (n-Al₂O₃) ausgewählt. Die dielektrischen Untersuchungen werden an einigen Stellen durch mechanische Messergebnisse ergänzt (Brillouin-Spektroskopie (siehe Kapitel 6) und Viskosität (siehe Anhang A)). Der Versuch, die verschiedenen Relaxationsphänomene miteinander in Verbindung zu bringen und zu deuten hat selbstverständlich spekulativen Charakter.

7.1 Der dynamische Glasübergang: α -Relaxation

7.1.1 Vergleich der Messmethoden

Wie schon erwähnt (siehe Kapitel 5.2) wird das Relaxationsverhalten aus der Frequenzabhängigkeit komplexer Suszeptibilitäten wie ϵ^* , c_{ij}^* , ... sein. Letzten Endes sind alle makroskopisch relevanten Relaxationserscheinungen auf molekulare Freiheitsgrade zurückzuführen. Dabei ist es in der Regel schwierig einen makroskopischen „Relaxationsfreiheitsgrad“ unmittelbar auf die verursachenden molekularen Freiheitsgrade abzubilden. Insbesondere ist nicht zu erwarten, dass unterschiedlichen Suszeptibilitäten wie die dielektrische Suszeptibilität ϵ^* oder die mechanische Suszeptibilität c_{ij}^* das gleiche Relaxationszeitspektrum zeigen.

Im Falle von strukturellen Glasbildnern, wozu auch DER332 und DER331 gehören, ist der am niedrigsten liegende Relaxationprozess der kooperative α -Prozess, wie schon im Kapitel 5.2 erwähnt. Mit steigender Relaxationsfrequenz folgen die in der Regel Arrhenius-artigen β - und γ -Prozesse. Je nach Meßmethode, ist unter isothermen und isobaren Bedingungen nur ein sehr kleines Relaxationszeitfenster zugänglich (siehe 4), in solchen Fällen werden Relaxationsfrequenzen bzw. Relaxationszeiten auch aus der Temperaturabhängigkeit von Suszeptibilitäten extrahiert. Während die dielektrische Spektroskopie heute einen sehr großen Meßfrequenzumfang zur Verfügung stellt, erlaubt die zweite, für diese Arbeit zentrale Meßmethode, die Brillouinspektroskopie, nur die

Variation des Wellenvektors und nicht die Variation der Frequenz. Ausserdem sind Brillouinspektren nur für eine relativ kleine Variation des akustischen Wellenvektors experimentell messbar. Aus diesem Grunde bestimmt man im Falle der Brillouinspektroskopie vor allem den Imaginärteil der Hyperschallgeschwindigkeit $v^*(\omega)$ und bestimmt aus der Lage des Verlustmaximums $\Gamma(\omega)$ die zum eingestellten akustischen Wellenvektor gehörige Relaxationsfrequenz.

Hierbei ist aber zu bedenken, dass Brillouin-Messungen in der sogenannten 90A-Streugeometrie die Schallgeschwindigkeit bei reellem Wellenvektor und nicht bei reeller Frequenz bestimmen. Damit wird die Schallfrequenz im Relaxationsfall zur komplexen Größe. Bedenkt man weiter, dass im Falle des in diesem Falle ja gedämpften Phononen-Oszillators die Frequenzlage des gedämpften Oszillators renormiert und zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben wird, so bedeutet dies, dass die Frequenz bei der der akustische Verlustpeak auftritt, der Realteil einer komplexen Frequenz im Bereich höchster Dämpfung darstellt. Die aus temperaturabhängigen Brillouin-Daten bestimmte Relaxationsfrequenzen haben also wenig mit einem frequenzabhängigen Experiment zu tun, welches bei derjenigen reellen Frequenz durchgeführt wird das im Brillouin-Experiment im Hyperschallmaximum beobachtet wird.

Im Fall der vorliegenden Brillouin-Untersuchungen haben wir sogar nur eine einzige Streugeometrie benutzt (fester Wellenvektor \vec{k}) (siehe Kapitel 4). Identifiziert man hilfsweise die Temperaturlage des akustischen Verlustpeaks mit einer „Hauptrelaxationszeit“ so kann man diese mit den in dielektrischen Messungen bestimmten operativ vergleichen.

In Abbildung 7.1 ist der Logarithmus der Relaxationsfrequenz von dem Harz DER331 als Funktion des Kehrwertes der Temperatur für den α -Relaxator für zwei experimentelle Szenarien gezeigt. Die experimentellen Relaxationszeit-Daten sind mit dem VFT-Ansatz gefittet worden (siehe Kapitel 5.5, Gleichung 5.4). Daraus lassen sich zumindest im Prinzip folgende Parameter bestimmen: die Anklopffzeit τ_0 , die Aktivierungsenergie ΔG und die VFT-Temperatur T_{VFT} . Die beiden Fits unterscheiden sich dadurch, dass einmal ausschliesslich die dielektrischen Messungen berücksichtigt werden. Der zweite Fit bezieht den Brillouin-Messwert mit ein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die Einbeziehung des Messwertes aus der Brillouinspektroskopie ist, wie schon ange-

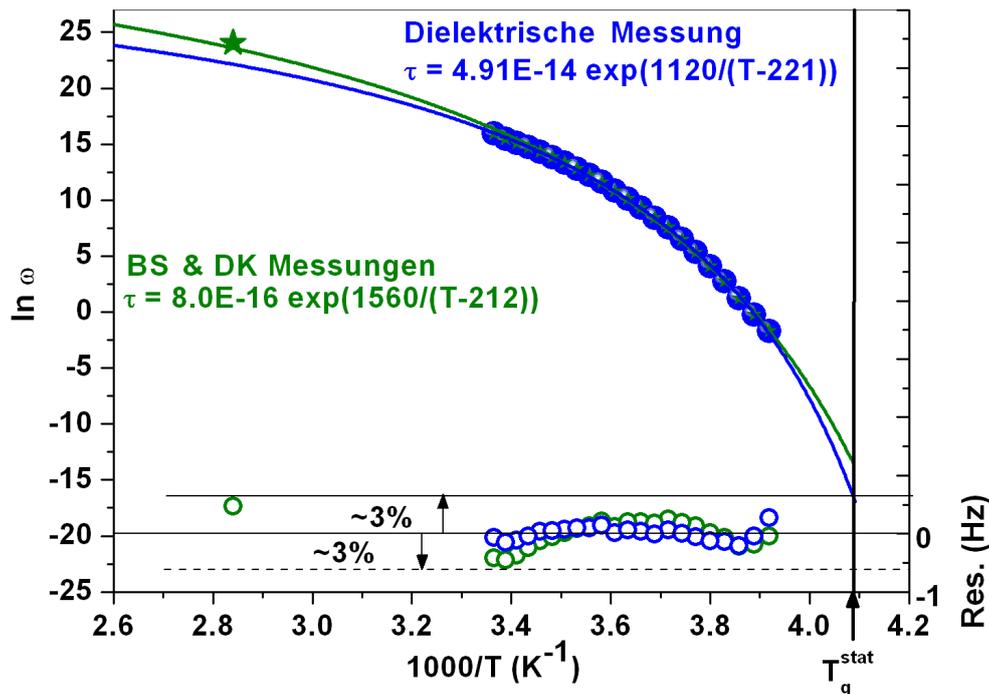


Abbildung 7.1: Epoxidharz DER331: Vergleich der Brillouin-spektroskopischen und dielektrischen Untersuchungen für den Haupt-Relaxator.

Logarithmus der intrinsischen Frequenz als Funktion von $1000/T$.

Die Ergebnisse der DK-Messungen sind gefittet und in blau dargestellt.

Die Ergebnisse der DK- und Brillouin-spektroskopischen Messungen sind gefittet und im grüne Linie dargestellt.

Die verknüpfte Residuen sind Kreise präsentiert. Die Ergebnisse der verschiedenen Fits sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Messmethode	τ_0 (s)	$\Delta G/R$ (K)	T_{VFT} (K)
DK	$(4.91 \pm 0.08) * 10^{-14}$	1115 ± 50	221 ± 1
DK und BS	$(8.0 \pm 0.2) * 10^{-16}$	1560 ± 90	212 ± 2

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Fits aus Abbildung 7.1

Dargestellt wurde der α -Relaxator gefittet mit einem VFT-Ansatz für:

- die Ergebnisse der dielektrische Messung
- die Ergebnisse der dielektrische und Brillouin Messungen

Gegeben sind folgende Parameter: die Anklopfzeit τ_0 , der Parameter $\Delta G/R$ und die Temperatur T_{VFT} ; wobei die Relaxationszeit τ laut VFT-Ansatz divergieren muss.

deutet, in zweierlei Hinsicht fragwürdig: einerseits wurde diese Relaxationsfrequenz nicht für eine feste Messfrequenz sondern für einen festen Wellenvektor bestimmt, andererseits gehört diese Relaxationsfrequenz zu einer völlig anderen Suszeptibilität. In soweit ist ein Vergleich der Parameter von sehr beschränktem Wert. Macht man den Vergleich versuchsweise dennoch, dann findet man für die beiden Fitszenarien deutlich abweichende Parametersätze wobei die Residuen von beiden Fits eine Inkompatibilität zwischen Fitfunktion und Datensätzen zeigen. Aus streng statistischer Sicht muß also auch der Fit an die rein dielektrischen Daten verworfen werden. Damit verkommen die ausgerechneten Fehlergrenzen der berechneten Parameter bestenfalls zu Anhaltspunkten. Setzt man sich über diesen statischen Einwand hinweg, ergibt sich keine wesentliche Präferenz für eines der Fitzenarien. Die DK-Daten überdecken ein viel zu kleines Frequenzband um eine halbwegs sichere Festlegung von τ_0 und T_{VFT} zu erlauben. Insofern bilden die in Tabelle (7.1) angegebenen Parametersätze bestenfalls Richtwerten und die angegeben Fehlergrenzen sind aus statistischer Sicht irrelevant und sagen lediglich etwas über die Kompatibilität des Brillouin-Wertes mit den DK-Daten aus.

An dieser Stelle wird ein selbstkritischer Kommentar erforderlich: Die Tatsache, dass auch der dielektrische Datensatz keinen im statischen Sinne verträglichen Fit liefert (s.a. die Residuen) deutet darauf hin, dass sich entweder die Fitfunktion für den gemessenen Datensatz nicht eignet oder das die α -Relaxationszeiten methodische Verzerrungen aufweisen. Da die VFT-Darstellung sich datenanalytisch i.a. tolerant verhält, spricht einiges für methodische Verzerrungen bei den α -Relaxationszeiten.

7.1.2 Vergleich zwischen Epoxidharzen und Nanokompositen

In Abbildung 7.2 ist die Aktivierungsdarstellung der Relaxationsfrequenzen für den α -Relaxator der Epoxidharze DER331 und DER332, sowie für nanogefüllte Materialien DER331+10vol-%Al₂O₃ und +10vol-% SiO₂ gezeigt. Die Fit-Ergebnisse sind in Tabelle (7.2) dargestellt. Für die generelle statistische Bewertung der Ergebnisse inklusive der angegebenen Fehler gelten dieselben Vorbehalte wie in Abschnitt 7.1.

Epoxidharz-Nanokomposite	τ_0 (s)	$\Delta G/R(K)$	$T_{VFT}(K)$
DER332	$(4.4 \pm 0.1) * 10^{-14}$	1060 \pm 100	219 \pm 1
DER331	$(4.91 \pm 0.08) * 10^{-14}$	1120 \pm 50	221 \pm 1
DER331+10vol-%SiO ₂	$(7.6 \pm 0.2) * 10^{-14}$	1100 \pm 100	222 \pm 2
DER331+10vol-%Al ₂ O ₃	$(15.0 \pm 0.1) * 10^{-14}$	1120 \pm 100	229.1 \pm 0.7

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Kurve aus Abbildung 7.2

Dargestellt wurde der α -Relaxator gefittet mit einem VFT-Ansatz für:

- DER332
- DER331
- DER331+10-vol% SiO₂
- DER331+10-vol% Al₂O₃

Der Fit liefert Ergebnisse für: die Anklopfzeit τ_0 , der Parameter $\Delta G/R$ und die Temperatur T_{VFT} ; wobei die Relaxationszeit τ laut VFT-Ansatz divergieren muss.

Vergleichen wir zuerst die beiden Harze DER331 und DER332. Die Relaxationsfrequenz des α -Relaxators liegt bei gegebener Temperatur signifikant höher für DER 332 gegenüber DER331. Bedenkt man, dass DER331 Dimere und Trimere zusätzlich zu den Monomeren enthält, so bestätigt die Beobachtung der α -Relaxationsfrequenzen den durch die unterschiedlichen molekularen Gegebenheiten aufgespannten Erwartungshorizont. Messungen der Viskosität bestätigen diesen Befund (siehe Abbildung A).

Schauen wir jetzt, wie die Nanoteilchen die Relaxationsfrequenz des α -Relaxators beeinflussen. Die 10vol-%SiO₂-Nanoteilchen modifizieren das Relaxationsverhalten von DER331 kaum! Dieses Ergebnis wird durch die geringe Verschiebung der statischen

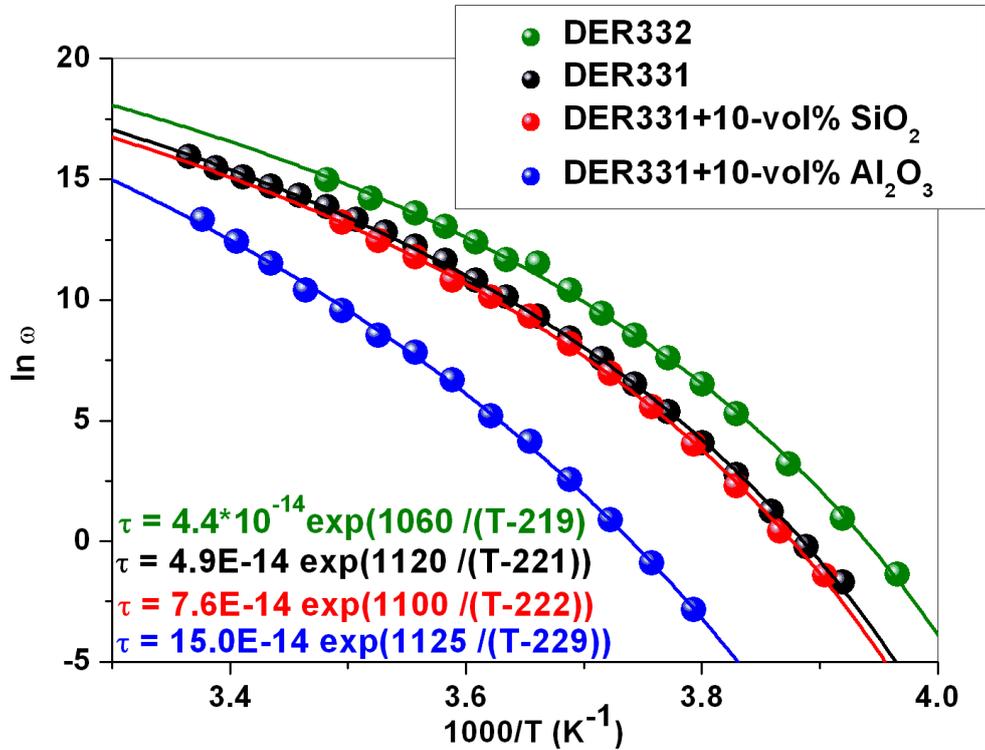


Abbildung 7.2: Epoxidharze und Nanokompositen: Haupt-Relaxator (dielektrische Spektroskopie) für die nanogefüllte Materialien.

Logarithmus der intrinsischen Frequenz für den α -Relaxator für die (DK und BS) als Funktion der Kehrwerts der Temperatur für:

- DER332: grüne Punkte
- DER331: schwarz Punkte
- DER331+10vol-%SiO₂
- DER331+10vol-%Al₂O₃

Die Ergebnisse der verschiedenen Fits (mit der VFT Ansatz) sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

operativen Glasübergangstemperatur bestätigt (siehe Kapitel 6).

Der Einfluss von 10vol-% Al_2O_3 auf das Relaxationsverhalten von DER331 ist wesentlich deutlicher. Entsprechend der drastischen Zunahme der Viskosität (siehe Abbildung A.1) der Nanokomposite mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration nehmen die Relaxationsfrequenzen der Al_2O_3 -gefüllten Systeme bei festen Temperaturen gegenüber dem reinen DER331 deutlich ab.

Aus diesen Ergebnissen darf man schliessen, dass das Harz DER331 eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit den Al_2O_3 - Nanoteilchen als mit den SiO_2 Nanoteilchen eingeht. Bei dieser vorläufigen Interpretation wurde kein Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Sorten von Nanoteilchen hergestellt. Bei den Al_2O_3 Nanoteilchen gehen wir davon aus, dass keine spezifische Oberflächenbehandlung durch den Hersteller vorgenommen wurde, das sagt natürlich noch nichts über die physikochemischen Eigenschaften von n- Al_2O_3 aus. Bei den SiO_2 -Nanoteilchen gehen wir davon aus, dass im Verlaufe des chemischen Herstellungsprozesses eine Oberflächenpassivierung vorgenommen wurde. Vergleichende Untersuchungen mit n- SiO_2 welches aus der Gasphase gezogen wurde liegen bisher nicht vor.

7.2 Verhalten der Sekundärrelaxationen

7.2.1 Das Harz DER331

Die Abbildung 7.3 zeigt die Aktivierungsdarstellungen der α -, β - und γ -Relaxatoren des Epoxidharzes DER331. Die offenen und gefüllten Symbole zeigen die Reproduzierbarkeit der Messungen. Der kooperative α -Relaxator wurde schon diskutiert. Der sogenannte γ -Relaxator verhält sich erwartungsgemäß Arrhenius-artig. Die zunehmenden Abweichungen bei hohen Relaxationsfrequenzen sind nicht ernstzunehmen, da sie in einen Frequenzbereich fallen, der durch die angewendete Meßmethode nicht mehr korrekt behandelt wird.

Das eigentlich interessante Verhalten zeigt der β -Relaxator. Im Messbereich verhält er sich zwar Arrhenius-artig, würde in der Extrapolation zu hohen Temperaturen aber die

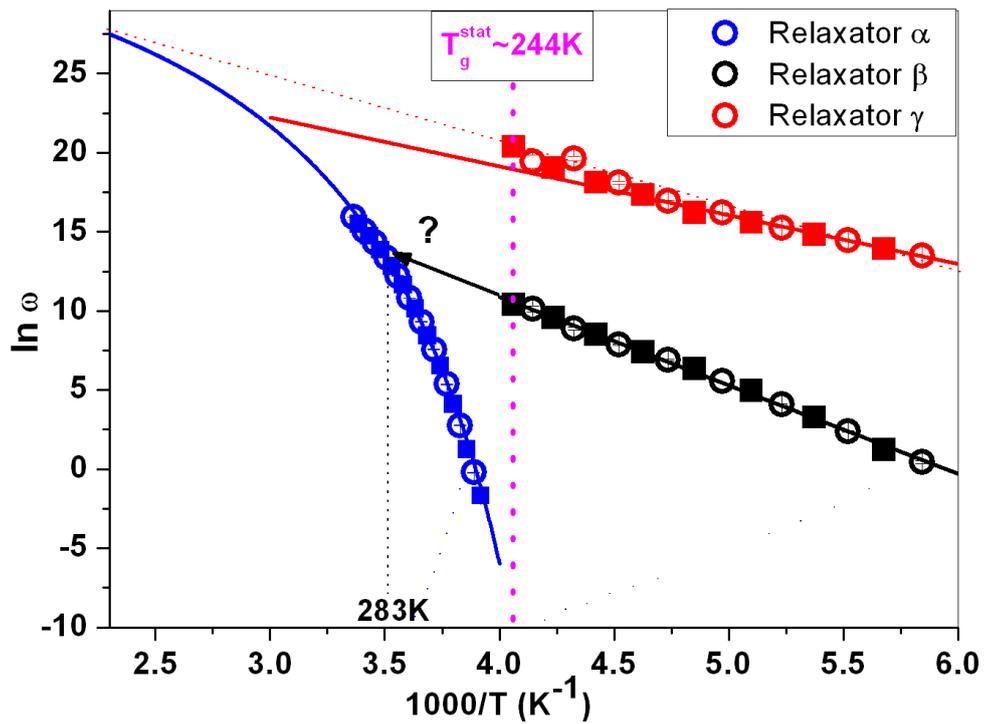


Abbildung 7.3: Epoxidharz DER331: Logarithmus der intrinsischen Frequenz $\ln \omega$ als Funktion des Kehrwerts von Temperatur für Haupt- und Sekundärrelaxationen:

- der α -Relaxator: blaue Zeichen
- der β -Relaxator: schwarze Zeichen
- der γ -Relaxator: rote Zeichen

Die Kreise und gefüllte Quadrate sind die Werte von zwei verschiedene Messungen. Es zeigt die Reproduzierbarkeit des Versuchs.

Kurve des α -Relaxators schneiden. Da dieser Fall verboten ist, kann man davon ausgehen, dass oberhalb des thermischen Glasübergangs die Frequenz des β -Relaxators überexponentiell ansteigt und sich dem α -Relaxator annähert. Da dieses Verhalten aber nicht durch Messdaten gesichert ist kann nicht genug betont werden, dass es sich um eine Hypothese handelt. Folgt man dieser Hypothese, dann kann man das nicht-exponentielle Verhalten des β -Relaxators oberhalb des thermischen Glasübergangs mit einer Kopplung zwischen dem molekularen α - und β -Relaxator in Verbindung bringen. Über die exakte Situation lassen integrale Messmethoden wie die dielektrische Spektroskopie natürlich keine Aussagen zu.

7.2.2 Vergleich DER331/DER332

Eine ebenfalls komplizierte Interpretationssituation ergibt sich für den Vergleich zwischen dem Temperaturverhalten der β -Relaxatoren von DER331 und DER332 (siehe Abbildung 7.4).

Vergleichbar zum Verhalten der α -Relaxatoren von DER332 und DER331 liegen auch die Relaxationsfrequenzen des β -Prozesses von DER332 systematisch oberhalb von denen von DER331. Dieses Ergebnis wird für den γ -Relaxator nicht wiedergefunden! Damit entfällt das Argument, dass alleine die durch die Anwesenheit von Dimeren und Trimeren bewirkte erhöhte Strukturviskosität alle Relaxationsfrequenzen im Glaszustand in ähnlicher Weise verringert. Da aber der α -Relaxator im Glaszustand nicht mehr aktiv ist, kann man nicht ohne weiteres die Idee einer Kopplung zwischen α - und β -Prozess in den Glaszustand hinein fortschreiben [99, 100, 101]. Denkbar wäre aber, das α - und β -Prozess im Wesentlichen an den gleichen Molekülgruppen hängen, diese Molekülgruppe aber im elektrischen Wechselfeld unterschiedlich polarisiert wird [102, 103]. Das würde bedeuten, dass die an den beiden Relaxationsprozessen beteiligten Molekülgruppen im elektrischen Wechselfeld zwei grundsätzlich unterschiedliche Ladungsverschiebungsmuster im Raum zeigen können. Dabei könnte es sich z.B. um feldinduzierte Dipolorientierung eines vorhandenen Dipols und um zusätzliche Dipolinduzierung handeln.

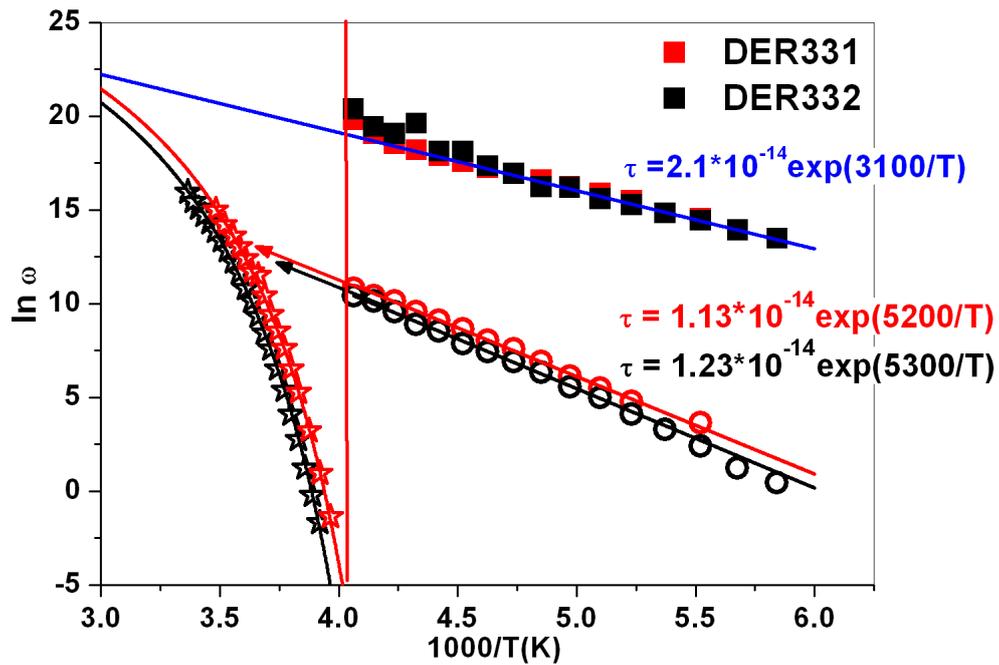


Abbildung 7.4: Vergleich der intrinsischen Relaxationsfrequenz der Epoxidharze DER331 und DER332:

Verlauf der α -, β - und γ Relaxationen in Abhängigkeit des Kehrwerts von der Temperatur ($1000/T$) für:

- DER331: schwarze Zeichen
- DER332: rote Zeichen

7.2.3 Nanopartikel in der DER331 Matrix

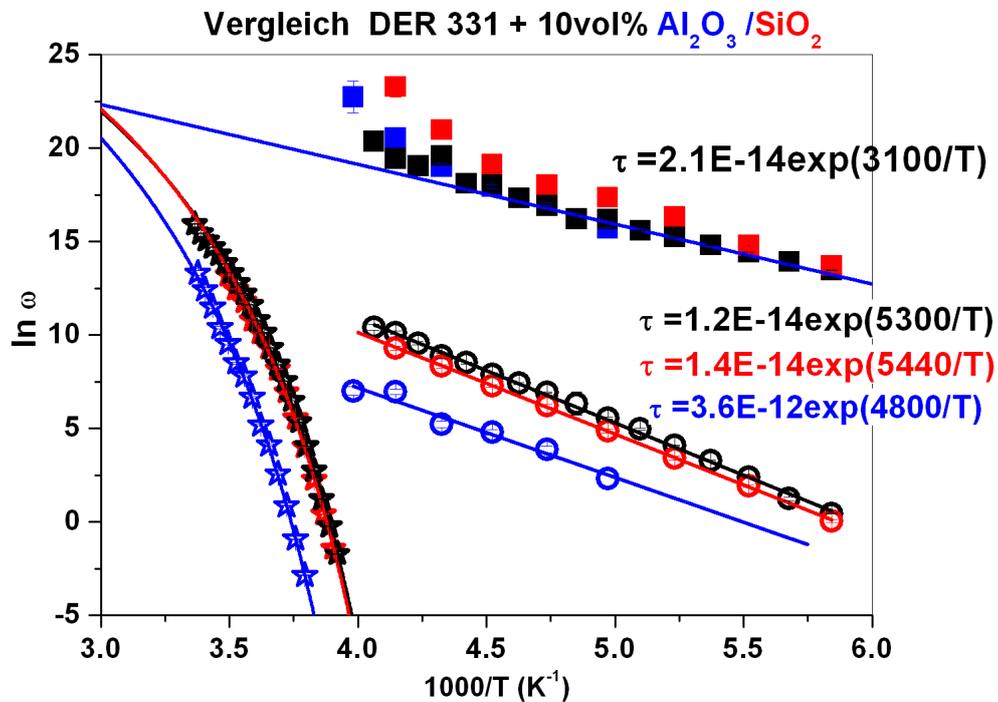


Abbildung 7.5: Vergleich der intrinsischen Relaxationsfrequenz des Epoxidharz DER331 und 10-vol% Al_2O_3 und SiO_2 nanogefüllte Materialien: Verlauf der α -, β - und γ - Relaxationen in Abhängigkeit des Kehrwerts von der Temperatur ($1000/T$).

Die Abbildung 7.5 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der α -, β - und γ -Relaxatoren von 10vol% SiO_2 - und 10vol% Al_2O_3 -Nanokompositen auf der Basis von DER331. Es wurde schon ausführlich diskutiert, dass sich die α -Relaxatoren von reinem DER331 und DER331 mit 10vol% SiO_2 Nanoteilchen kaum unterscheiden. Beim β - und γ -Relaxator ist die Situation grenzwertig. Die Daten deuten auf eine leichte Verschiebung der Relaxationsfrequenzen von β - und γ -Relaxator in unterschiedliche Richtungen hin. Dabei ist nicht recht einzusehen, warum gerade der β -Relaxator von n- SiO_2 /DER331 sich hochfrequenter verhalten sollte als das Harz selber, während sich der zugehörige β -Prozess niederfrequenter als das reine Harz verhält.

Signifikant ist die Herabsetzung der β -Relaxationsfrequenzen von n-Al₂O₃/DER331 gegenüber seinem Matrixmaterial, d.h. gegenüber dem reinen Harz DER331. Diese Tendenz ergab sich schon beim α -Relaxationsprozess und ist beim β -Prozess fast noch stärker ausgeprägt. Beim zugehörigen α -Prozess wurde die Erniedrigung der α -Relaxationsfrequenzen von 10vol% n-Al₂O₃/DER331 mit der erhöhten Viskosität dieses Systems in Verbindung gebracht (siehe Anhang A). Diese Erhöhung der Viskosität muss natürlich mit der schon früher angesprochenen Wechselwirkung zwischen Al₂O₃-Nanoteilchen und DER331 zu tun haben. In gewisser Weise wirken also Di- und Trimerisation sich ähnlich aus wie das Hinzufügen von Al₂O₃ n-Teilchen. Anders ausgedrückt, die Oberflächen der Al₂O₃ n-Teilchen wirken wie temporäre Vernetzungszentren für DER331 Moleküle. Natürlich ist auch in diesem Falle wieder zu berücksichtigen, dass der betrachtete β -Relaxationsprozess in der Glasphase des zugeordneten Nanokomposites stattfindet. Bei der angesprochenen Viskosität muss es sich also um eine Strukturviskosität handeln, die sich selektiv auf die für den β -Relaxationsprozess molekulare Gruppe(n) auswirkt.

Natürlich wäre es schön, wenn man die molekularen Gruppen, die sowohl für den α -Prozess in der Fluidphase und den β -Prozess in der Glasphase benennen könnte. Keine von den in dieser Arbeit eingesetzten Messmethoden eignet sich zu in dieser Richtung unmittelbaren Aussagen. Damit ist man auf Spekulationen angewiesen. Ein im Sinne der angesprochenen dielektrischen Doppelfunktion verdächtiger Kandidat scheint der Oxiranring zu sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Untersuchungen der Grenzfläche zwischen einer DGEBA-Schicht und einer nativen Al_2O_3 -Oberfläche ergeben, dass das Verdampfen der DGEBA-Moleküle gänzlich möglich war. Dies hat gezeigt, dass es nicht zu chemischen Wechselwirkungen zwischen den DGEBA-Molekülen und dem Al_2O_3 -Substrat kommt. Brillouin Mikroskopie-Studien der DGEBA/ Al_2O_3 -Grenzfläche deuten desweiteren darauf hin, dass die elastischen Konstanten des DGEBA-Harzes (zumindest auf Mikrometerskala) nicht durch das Substrat beeinflusst werden.

In dieser Arbeit wurde allerdings gezeigt, dass das Hinzufügen von 10 Volumenprozent Al_2O_3 -Nanoteilchen in dasselbe Harz eine Steigerung des elastischen Moduls c_{11} um $\sim 50\%$ bewirkt. Dieses Verhalten konnte nicht durch ein einfaches theoretisches Zwei-Phasenmodell beschrieben werden. Hiermit ergibt sich folgende Frage: wie können diese lokalen, durch die Nanoteilchen hervorgerufenen Störungen solch eine eindeutige Veränderung der globalen Eigenschaften des Materials bewirken?

In diesem Kontext werden Komposite, bestehend aus dem DGEBA-Harz DER 331 und den Al_2O_3 - oder SiO_2 -Nanoteilchen untersucht. Das Verständnis der vorher genannten lokalen Strukturänderungen, und deren Einfluss auf die globalen Materialeigenschaften würde das Herstellen von neuen Materialien mit, im Vorherein, klar definiertem Eigenschaftsspektrum erleichtern.

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde zuerst der Glasübergang des DGEBA-Harzes DER 331 beschrieben. Danach wurde der Einfluss der Wechselwirkungen zwischen

Harz/Nanoteilchen und der räumliche Beschränkung des Harzes vorgestellt. Schliesslich wurde eine mögliche Strukturierung der untersuchten Nanokomposite diskutiert.

8.1 Der intrinsische Charakter des Glasübergangs

Die Hypothese des intrinsischen Charakters des Glasübergangs wurde in meiner Arbeit nur erwähnt und für weitere Überlegungen benutzt.

Bohn [81] und Baller [78] waren es, die das Verschwinden des α -Relaxators unterhalb der statischen Glasübergangstemperatur T_g^{stat} zeigten. Sie haben mit ihrem experimentellen Messprotokoll, den Zeitrelaxationmessungen [81, 78, 13], den intrinsischen Charakter des Glasübergangs überprüft. Quasistatische Suszeptibilitäten sind in der Regel experimentell einfacher zu bestimmen; Beispiele für eine quasistatische Suszeptibilität sind der bei hohen Anregungsfrequenzen gemessene elastische Modul c_{ij} und der Brechungsindex n . Da diese Suszeptibilitäten bei genügend hohen Frequenzen gemessen werden, ist der α -Relaxator geklemmt. In diesem Fall ist es sehr interessant zu wissen, wie sich die untersuchte Suszeptibilität unter Berücksichtigung des α -Relaxators in der Nähe des Glasübergangs verhält (siehe Kapitel 5).

Das Verhalten einer statischen Suszeptibilität ist aus experimentellen Gründen nicht einfach zu bestimmen, da die meisten Experimente dynamischer Natur sind und damit eine gewisse Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität nicht auszuschließen ist. In meiner Arbeit habe ich gezeigt, dass man mit bestimmten Fitmodellen indirekterweise, die statische dielektrische Suszeptibilität erhalten kann. Unter der Annahme, dass beim Abkühlen des Materials in die Nähe der Glasübergangstemperatur der α -Relaxator verschwindet, ergibt sich ein Sprung in der entsprechenden statischen dielektrischen Suszeptibilität ϵ_{stat}^α von höheren zu tieferen Werten (Mit der Annahmen dass es keine Ageing gibt und dass $\epsilon_{stat}^\alpha \sim \epsilon_\infty^\alpha$ unterhalb T_g^{stat}). Das bedeutet dass es eine Diskontinuität in der Suszeptibilität bei T_g^{stat} gibt. Dieses Verhalten wirft die Frage auf, ob der Glasübergang einen Phasenübergang 2. Ordnung darstellt. Allerdings kann man berechtigterweise die Genauigkeit unserer Überlegung in Frage stellen, da, wie schon in Kapitel 5 beschrieben, die statische Suszeptibilität bei der Glasübergangstemperatur nicht erhalten ist; das Frequenzfenster des DK-Spektrometers ist nicht groß genug. Die Universität Luxemburg plant die Anschaffung eines neuen Spektrometers, mit welchem diese offene Fragestellung genauer untersucht werden könnte. Das würde ein ergiebiges Thema für eine Diplom- oder

Doktorarbeit darstellen.

Wir profitierten von dem Umstand, dass das untersuchte Epoxidharz aus polaren Molekül-Gruppen besteht. Diese können sich unter dem Einfluss eines \vec{E} -Feldes ausrichten, müssen sich dabei aber wegen der räumlichen Beschränkung durch benachbarte Moleküle kooperativ verhalten. Deswegen sind DK-Messungen so hilfreich, um Informationen über den Glasübergang zu gewinnen, da sich dieses kooperative Verhalten der Moleküle in der Nähe des Glasübergangs in der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Materials widerspiegelt. Für Glasbildner, die diese Eigenschaften nicht vorweisen, ist die DK-Messung nicht anwendbar zur Untersuchung des Materialverhaltens in der Nähe des Glasübergangs. Für solche Materialien wurde zur Erforschung des Verhaltens der statischen Suszeptibilität in der Nähe des Glasübergangs auch an eine andere Möglichkeit gedacht; der mechanische statische Schermodul kann mit Hilfe eines Rheometers für eine Frequenz $f \rightarrow 0$ bestimmt werden. Dieses Verfahren hat jedoch seine Grenzen, insbesondere das Auftreten von Spannungen im Material mit Abnahme der Temperatur aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Material und Probenhalter stellt ein Problem dar. Es ist theoretisch möglich, mit dem gleichen experimentellen Verfahren wie bei DK-Untersuchungen das Verhalten der statischen Suszeptibilität in der Nähe des Glasübergangs zu untersuchen. Ein Rheometer ist auch in der Universität Luxemburg seit kurzem installiert, um diese Problematik des Glasübergangs u.a. näher zu erforschen.

Die Überlegungen zum Glasübergang des Epoxidharzes wurden geführt, um die Eigenschaften des Matrixmaterials der Nanokomposite zu bestimmen und deren Einfluss auf das Komposit einzuschätzen. Die statische Glasübergangstemperatur, sowie die Relaxationszeit des α -Relaxators wurden beobachtet, um die Änderung ihres Verhaltens mit der Einfüllung der Nanoteilchen in das Matrixmaterial zu charakterisieren. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, mögliche Informationen über die strukturellen Eigenschaften des Kompositmaterials zu erhalten.

8.2 Wirkung der Grenzfläche

Das Hauptanliegen bei der Einfüllung von Nanoteilchen in das Matrixmaterial, anstelle von Mikro- oder Makroteilchen, ist die Erforschung der Wirkung der Teilchengrenzfläche auf die Eigenschaften des Komposits. Die wesentlich größere Menge an Grenzfläche beim Einfüllen von Nanoteilchen hat einen nicht mehr vernachlässigbaren Einfluss auf die effektiven Eigenschaften des Materials.

In Nanokompositen beeinflussen die Teilchen die Eigenschaften des Matrixmaterials zum einen durch die räumliche Beschränkung der Matrixmoleküle. Zusätzlich können diese Moleküle mit der Grenzfläche der Nanoteilchen wechselwirken; das wird im zweiten Punkte dieses Abschnitts zusammengefasst.

8.2.1 Räumliche Beschränkung

Die räumliche Beschränkung im Nanokomposit fängt in dem Moment an, in dem man Nanoteilchen in das Material einbringt. Die Anwesenheit der Teilchen bewirkt eine Veränderung des Verhaltens der Matrixmoleküle um die Teilchengrenzfläche und folglich, wenn es genügend Grenzfläche gibt, eine Veränderung der Eigenschaften des Komposits (z.B. Anstieg der Viskosität). Aufgrund der geringeren Wechselwirkung der Matrixmoleküle mit der Grenzfläche von SiO₂-Nanoteilchen (im Vergleich zu Al₂O₃-Nanoteilchen) sind SiO₂-Komposite bessere Kandidaten, um diesen Effekt zu untersuchen.

Bei diesen Nanokompositen bleiben die statischen Eigenschaften der Matrix unverändert: die statische Glasübergangstemperatur T_g^{stat} sowie die Stärke der dielektrische α -Relaxation $\Delta\epsilon^\alpha = \epsilon_{stat}^\alpha - \epsilon_\infty^\alpha$.

Dennoch beeinflussen die SiO₂-Teilchen das Temperaturverhalten der Relaxationszeit des α -Relaxators, als auch die Viskosität aber dieser Effekt ist viel geringer im Vergleich zur Wirkung der Al₂O₃-Teilchen. Laut Hersteller gibt es um die SiO₂-Teilchen eine passivierende Beschichtung, die verantwortlich ist für den geringen Einfluss der Füllteilchen auf die Struktur des Harz. Die Beobachtung, dass die Kristallisierung des Harzes DER331 in den Nanokompositen nicht von den Teilchen beeinflusst wird, bestätigt diese Hypothese.

Zusätzlich wird eine höhere Füllrate von Nanoteilchen in der Matrix zu Beschränkungs-

effekten für die Matrixmoleküle führen. Das heißt, dass die Matrix auch nanoskalig wird. Die Änderung des Verhaltens der Moleküle um die Teilchengrenzfläche kann nicht mehr als vernachlässigbar betrachtet werden. Der Einfluss dieses Effektes als auch des Perkolations-effektes auf die Materialeigenschaften wurde in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Parallel dazu zeigt die generalisierte Cauchy Relation (gCR) bis zum 20-vol% Einfüllung von Nanoteilchen keinen Bruch in der Linearität. Sie wird mit Ansteigen der Konzentration von Nanoteilchen allerdings zu höheren Werten von c_{11} und c_{44} verschoben. Ein Temperaturabfall von 35K hat den gleichen Effekt auf die gCR der Harzmatrix wie die Einfüllung von 10-vol% SiO₂-Nanoteilchen. Diese Beobachtung zeigt die Universalität dieser linearen Transformation für isotrope Materialien. Der isotrope Charakter von amorphen Materialien ist durch den Parameter $B = 3$ gegeben. Eine strukturelle Bedeutung des Parameters A bleibt noch unklar. Vergleicht man das reine Harz mit einer Nanokeramik, so fällt auf, dass beide in der gCR den gleichen Parameter $B=3$ besitzen aber unterschiedliche Parameter A vorweisen. Man erwartet also mit Anstieg der Konzentration von Metalloxidnanoteilchen in der Harzmatrix, dass sich der Parameter A des Nanokomposits in der gCR dem der Nanokeramik annähert. Da dies aber bis zu ca. 20-vol% SiO₂-Einfüllung nicht der Fall ist, kann man sich fragen, ob dieser Übergang eher unstetig bei einer definierten Teilchenkonzentration x_c geschieht. Die Suche nach einem Kompositmaterial, dass man experimentell bis zur vermuteten Konzentration x_c untersuchen könnte, wäre sehr interessant (siehe Kapitel 6.2).

8.2.2 Grenzflächen-Wechselwirkung

Wechselwirkungen zwischen den Nanoteilchen und den Matrixmolekülen an den Teilchengrenzflächen verändern die makroskopischen Eigenschaften des Materials. Wir haben den Einfluss dieser Wechselwirkungseffekte auf die Eigenschaften von Nanokompositen am Beispiel von Al₂O₃-Nanokompositen untersucht.

Es wurde gezeigt, dass nicht nur das dynamische Verhalten des Materials (Relaxationszeiten) sondern auch seine statischen und quasistatischen Eigenschaften verändert werden (siehe Kapitel 6). Die statische Glasübergangstemperatur wird zu höheren Temperaturen

verschoben, was man sowohl in den mechanischen als auch dielektrischen Suszeptibilitäten nachweisen kann. Diese Verschiebung kann nur aus einer Veränderung der Eigenschaften der Matrixmoleküle an der Nanoteilchengrenzfläche aufgrund von Wechselwirkungen resultieren. Allerdings ist die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des Al_2O_3 -Komposites mit einem 2-Phasen Modell, im Gegensatz zu den SiO_2 -Nanokompositen, nicht möglich. Die Deutungshypothese ist die Entstehung von Interphasen im Material aufgrund des Vorhandenseins von Wechselwirkungen zwischen Nanoteilchen und Matrixmaterial. Diese könnten der Grund sein für die Verminderung der Kristallisierung des Harzes bei Anwesenheit der Al_2O_3 -Nanoteilchen im μ -Skala.

Die dielektrischen Untersuchungen zeigen eine Verknüpfung zwischen den α - und β -Relaxatoren. Dieser Effekt ist als Johari-Goldstein Prozess bekannt [86, 87, 99, 100, 101, 102, 103]. Da die Al_2O_3 -Teilchen die beiden Relaxatoren ober- und unterhalb T_g beeinflussen, ist es denkbar, dass diese Relaxatoren gleiche Molekülgruppen aber andere Bewegungsmoden widerspiegeln. Eine doppelt funktionalisierte Molekülgruppe könnte den Oxiranring sein.

Obwohl die Gültigkeit der gCR im viskoelastischen Zustand nicht gebrochen wird, kann diese Transformation im Glaszustand durch innere Spannungen verletzt werden. Der isotrope Charakter des Materials geht im Glaszustand mit Abnahme der Temperatur wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Teilchen und Matrix verloren (Parameter $B \neq 3$). Dieser Effekt, der nicht im SiO_2 -Komposit vorkommt, wird verstärkt, wenn das Harz die Teilchen benetzt.

Man kann aus diesen Betrachtungen ein mögliches Schema der Struktur des Nanoteilchenkomposites generieren (siehe Schema 8.1).

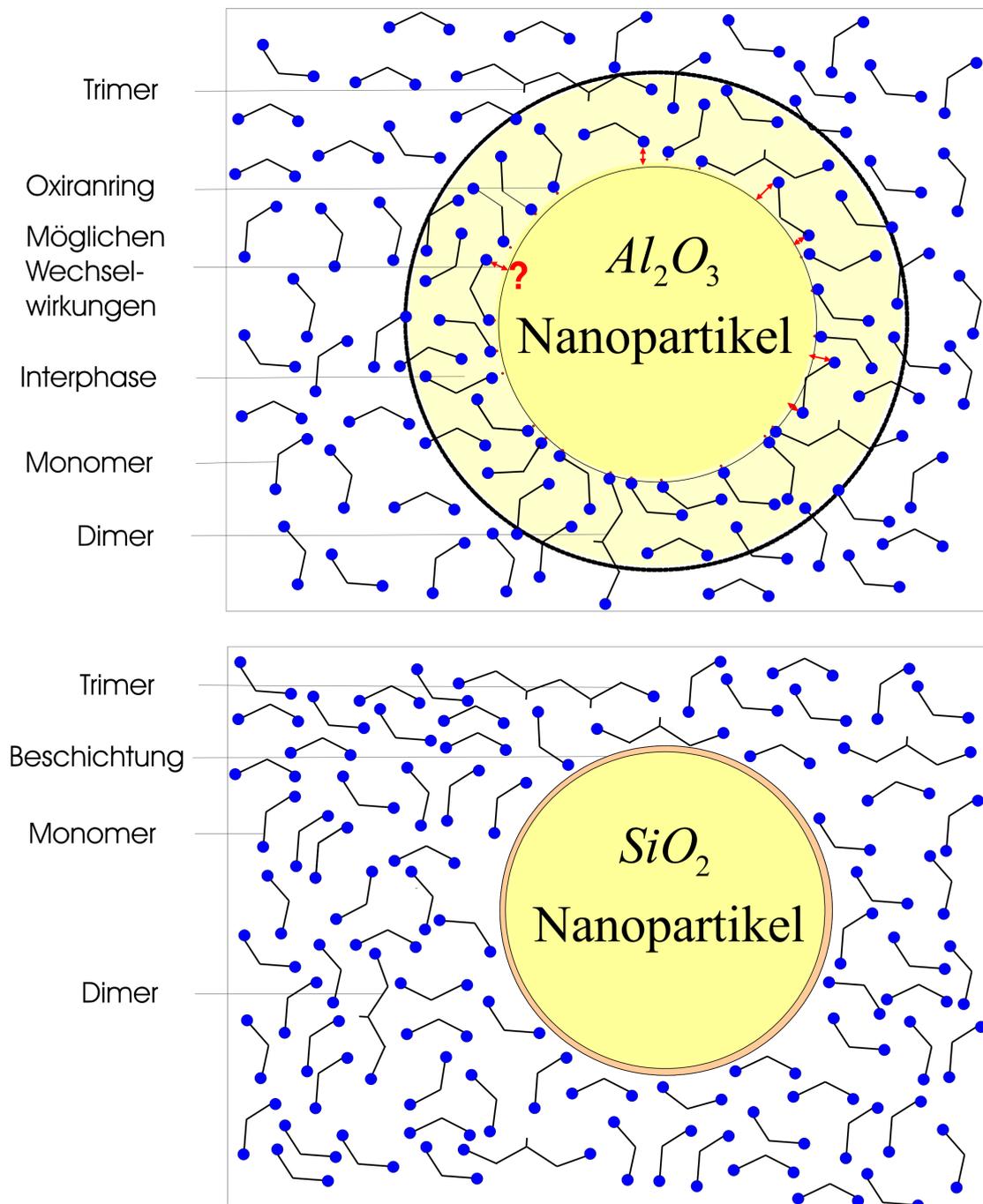


Abbildung 8.1: Nanostruktur des mit Al_2O_3 - bzw. SiO_2 -Nanoteilchen gefüllten Epoxidharze

8.3 Konsequenz der Arbeit

Die ganze Arbeit soll als ein Einstieg in das physikalische Verständnis des Verhaltens von Klebstoffen aus Epoxid-Nanokompositen betrachtet werden. Die Nanoteilchen zeigen unterschiedliches Verhalten in der Wechselwirkung mit den Harzmolekülen. Die notwendige Einfüllung des Härter in das Epoxidharz wird das untersuchte System komplexer machen. Die Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen und Epoxidharzmolekülen werden in Konkurrenz mit neuen Wechselwirkungen zwischen Nanoteilchen und Härter bzw. Härter und Harz stehen. Während der Polymerisation werden hauptsächlich die Reaktionen des Oxiranrings des Harzes mit der Amino-Gruppe des Härter realisiert werden [7]. Das bedeutet für das mit Al_2O_3 -Nanoteilchen gefüllte Epoxid, dass die mögliche Wechselwirkungen von dem Oxiranring des Harzes mit der Nanoteilchen in Konkurrenz mit der chemische Reaktion zwischen Oxiranring und der Amino-Gruppe des Härter steht. Dazu ist außerdem denkbar, dass die Amino-Gruppe auch eine Tendenz vorweist, mit den Al_2O_3 -Nanoteilchen zu reagieren. Diese Annahme beruht auf der Kenntnis, dass die chemische Adhäsion von dem Härter auf einem Al_2O_3 -nativen Substrat durch die Amino-Gruppe gewährleistet wird.

Im Fall des SiO_2 -gefüllten Epoxides ist es denkbar, dass die Konkurrenz zwischen der möglichen Wechselwirkung des Oxiranrings des Harzes mit der Nanoteilchengrenzfläche oder mit den Aminen des Härter inexistent ist. Diese Nanokomposite wären somit ein gutes Material um die Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen und der Amine-Gruppe des Härter zu untersuchen.

Parallel dazu ist die Interphasenproblematik von großem Interesse. Eine Nanosonde, die an die Brillouinspektroskopie gekoppelt ist, wird derzeit entwickelt um die elastischen Eigenschaften direkt in der Interphase zu untersuchen. Dieser Zugang zum Profil der elastischen Eigenschaften des Nanokomposites kann sich als hilfreich für das Verständnis des Übergangs zwischen lokalen und globalen Materialeigenschaften erweisen.

Alle diese Überlegungen könnten die Grundlage für ein schönes Thema einer Diplom oder Doktorarbeit sein.

Doktoranten und Diplomanten der drei am Laboratoire Européen de Recherche Universitaire Saar-Lor-Lux (L.E.R.U.S.L.L.) beteiligten Universitäten arbeiten weiter-

hin in diesem breiten Themenfeld. Eine mögliche Erweiterung dieses Themas ist die Studie der Eigenschaften von Klebstoffkompositen mit piezoelektrischen Nanoteilchen. Diese könnten als dünne Schicht auf ein Substrat aufgebracht werden und in Kombination mit auf dem Film aufgebrachten Elektrodenstrukturen zur Entwicklung neuer **S.A.W.** (**S**urface **A**coustic **W**ave)-Komponenten dienen. Die Studie dieser neuen Materialien ist von Interesse, sowohl für das Verständnis von strukturellen Prozessen im Material und physikalischen Eigenschaften, als auch für konkrete industrielle Anwendung im Telekommunikationsbereich und in der Sensorik.

Résumé

Des études antérieures d'une couche de résine de DGEBA, déposé sur un substrat natif d' Al_2O_3 et ne présentant, après évaporation, aucun résidu sur le substrat, ont démontré qu'il n'existe aucune réaction chimique entre ces molécules et cette surface. L'étude des propriétés élastiques de telles résines par microscopie Brillouin n'a d'ailleurs montré aucun changement des modules élastiques à la surface d' Al_2O_3 (au moins à l'échelle microscopique).

Dans ce travail, il a été pourtant montré que l'ajout de 10% volumique de nanoparticules d' Al_2O_3 dans cette même matrice de résine entraîne une augmentation du module c_{11} de $\sim 50\%$, qui ne peut pas être décrit par un simple modèle théorique à 2 phases.

Une question ressort de ces observations: comment ces perturbations locales peuvent-elles engendrer un changement aussi radical des propriétés globales du matériau?

Des composites, „simples“ constitués de résine DGEBA DER331 et de nanoparticules d' Al_2O_3 et de SiO_2 sont étudiés dans le cadre de cette problématique. Une compréhension du changement structurel local de la matrice par l'ajout de nanoparticules et de son influence sur les propriétés globales matériau, pourrait permettre de contrôler la création de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées.

Dans ce manuscrit, la propriété que possède la matrice DER331 à vitrifier a été d'abord décrite, avant la présentation de l'effet des interactions surfaciques et la restriction spatiales sur les propriétés des matériaux composites (voir section 8.3). La structuration possible des nanocomposites étudiée a été ensuite présentée (figure 8.2).

8.1. Le caractère intrinsèque de la transition vitreuse

L'hypothèse du caractère intrinsèque de la transition vitreuse a été formulée et discutée dans ce travail.

La connaissance du comportement du relaxateur α , généralement associé au mouvement coopératif de diffusion, translation ou rotation des molécules est essentielle pour une compréhension plus précise de la transition vitreuse. Bohn [81] et Baller [78] ont montré que le temps de relaxation du relaxateur α disparaît en-dessous de la transition vitreuse

statique T_g^{stat} . Dans ce travail de thèse, le but n'a pas été de mesurer ce temps de relaxation pour différentes susceptibilités, mais de comprendre le comportement des susceptibilités à l'équilibre, à l'approche de la température de transition vitreuse (voir chapitre 5).

La susceptibilité à l'équilibre que l'on peut facilement déterminer expérimentalement est en fait la susceptibilité quasi-statique, c'est-à-dire mesurée à suffisamment hautes fréquences pour que le relaxateur α soit figé. La mesure du module élastique c_{ij} mesurée par la spectroscopie Brillouin ou l'indice de réfraction n est présentée dans ce travail.

Le comportement de la susceptibilité statique est quant à elle difficile à déterminer pour des raisons expérimentales.

Dans mon travail de thèse, j'ai montré qu'il est possible d'obtenir indirectement la susceptibilité statique diélectrique. Lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse, si on fait l'hypothèse que le relaxateur α disparaît, la susceptibilité statique diélectrique $\epsilon_{\text{stat}}^\alpha$ fait un saut à T_g^{stat} (dans l'hypothèse que $\epsilon_{\text{stat}}^\alpha \sim \epsilon_\infty^\alpha$ dans le régime vitreux). Cette discontinuité de ϵ^α à T_g^{stat} soulève la question de la nature de la transition vitreuse: est-ce une transition de phase du second ordre?

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 5, le saut de ϵ^α n'est pas expérimentalement observable car la fenêtre de mesure des fréquences est trop étroite. Une étude plus poussée de la question à l'aide de méthodes expérimentales mieux adaptées sera d'un intérêt considérable pour étayer les présentes hypothèses.

L'étude de la transition vitreuse par les mesures diélectriques n'est possible que si les molécules de la résine répondent au champ électrique \vec{E} . Cette condition est étroitement liée à la nature du matériau étudié: les molécules de la résine d'époxy sont composées de groupes moléculaires ayant la possibilité de s'orienter sous l'action d'un champ \vec{E} . Certains groupes moléculaires (les oxiranrings) ont un encombrement stérique suffisamment grand pour que leur mouvement soit de nature coopérative, un mouvement lié au relaxateur α . De ce point de vue, les mesures diélectriques sont d'une grande aide pour obtenir des informations sur la transition vitreuse.

Pour étudier le comportement de la susceptibilité statique, proche de T_g^{stat} , il existe d'autres paramètres que la susceptibilité diélectrique présentée dans ce mémoire. Le module de cisaillement statique $G = c_{44}$, par exemple, peut être mesuré par rhéométrie. Cependant cette méthode de mesure expérimentale montre des limites, en particulier avec l'apparition de tensions dans le matériau lors de la baisse en température, en raison

des coefficients de dilatation thermique différents des composants impliqués (matériau et porte-échantillon).

Les études de la transition vitreuse de la résine d'époxy pure ont été menées pour caractériser les propriétés de la matrice des nanocomposites étudiés (voir chapitre 5). En particulier, le changement de comportement de la température de transition vitreuse statique, comme celui du temps de relaxation du relaxateur α , ont été observés avec l'ajout des nanoparticules dans la matrice. Le but final était d'obtenir des informations sur les propriétés structurelles des matériaux composites.

8.2 Effet de surfaces

Avec l'ajout de particules, de dimensions nanométriques, plutôt que macro ou micrométriques, l'effet de surface sur les propriétés du composite devient prépondérant. La grande quantité de surfaces internes obtenues par l'ajout de nanoparticules a une influence non négligeable sur les propriétés globales des matériaux.

L'ajout de nanoparticules dans une matrice peut par leur seule présence influencer les propriétés de la matrice, en raison, par exemple du changement de la dynamique moléculaire autour des nanoparticules. Ce phénomène est défini dans ce mémoire comme un effet de restriction spatiale. D'autre part, si ces particules engendrent des interactions avec les molécules, des effets inattendus peuvent se produire.

8.2.1 Influence de la restriction spatiale

L'influence la restriction spatiale des molécules sur les propriétés du matériau apparaît dès l'ajout de nanoparticules dans le nanocomposite. La simple présence de particules peut suffire à provoquer des changements de comportement des molécules de la matrice localisées autour des particules.

En vertu des interactions faibles ou inexistantes entre les molécules de résine d'époxy et les nanoparticules de SiO_2 , les composites de SiO_2 se sont donc avérés donc de bons candidats pour l'étude de l'influence de la restriction spatiale.

Nous avons montré que l'effet de ces particules sur la dépendance en température du

temps de relaxation α ou sur la viscosité du matériau composite est faible par rapport à l'influence des nanoparticules d' Al_2O_3 . D'après le fournisseur de composites, les nanoparticules de SiO_2 sont entourées d'une surface passive, protectrice vis-à-vis des molécules de la résine.

Notons que dans le cas d'une grande concentration de particules dans la matrice, la distance entre particules peut être réduite à des dimensions nanoscopiques, voire conduire à la percolation. Cette configuration peut naturellement aussi influencer les propriétés des matériaux composites. Cet effet n'a pas été pris en considération dans ce mémoire.

D'autre part, la relation de Cauchy généralisée, gCR: $c_{11} = B \cdot c_{44} + A$, mise en évidence avec l'oligomère pur, semble n'être que très peu influencée par l'ajout de nanoparticules de SiO_2 . L'ajout de 10%-volumique de SiO_2 dans une résine d'époxy a le même effet sur la gCR de la pure résine qu'une baisse de 35K de celle-ci; les paramètres A et B de la loi du matériau isotrope ne sont pas modifiés par le changement structurel local (voir chapitre 6.2). Le paramètre B semble caractériser l'isotropie du matériau. La signification structurelle du paramètre A semble encore incertaine et mérite de plus amples analyses.

Lors de la transition d'une matrice de résine à une nanocéramique (par ajout progressif de nanoparticules) dont les paramètres B sont égaux mais les paramètres A différents (voir chapitre 6.2), on s'attendait à un changement continu du paramètre A . Mais de façon surprenante, on conserve les paramètres de la matrice pure malgré l'ajout de SiO_2 jusqu'à 20%-volumique. On peut donc supposer un changement brutal du paramètre A à une certaine concentration x_c de particules, supérieure à 20% en volume qui constitue expérimentalement la concentration maximum qui permette les mesures Brillouin (au-delà la dispersion imparfaite rend le matériau opaque).

Trouver un matériau où il serait possible expérimentalement d'ajouter des nanoparticules de 0%- à 100%- volumique dans une matrice amorphe d'une façon dispersée et homogène serait d'un grand intérêt pour résoudre le problème ci-dessus.

8.2.2 Influence des interactions surfaciques

À côté des effets de la restriction spatiale, les propriétés de nanocomposites peuvent être fortement influencées par des interactions entre particules et molécules de résine.

Celles-ci ont été étudiées sur les nanocomposites d' Al_2O_3 .

Il a été montré, quelque soit la sonde utilisée (mécanique ou diélectrique), que non seulement des propriétés dynamiques, mais aussi les propriétés statiques et quasi-statiques des matériaux composites peuvent être transformées par l'ajout de particules.

Par exemple, la température de transition vitreuse statique est déplacée vers les hautes températures. Tout porte à croire qu'il existe des interactions d'origine physique entre les particules et les molécules de la matrice, à l'origine de ce déplacement de la température de transition vitreuse.

De plus, la description de propriétés élastiques avec un modèle à deux phases est insuffisant pour les nanocomposites d' Al_2O_3 , alors qu'il décrit assez bien celles des nanocomposites de SiO_2 (au moins pour les petites concentrations, voir chapitre 3.3). Une hypothèse est la présence d'une troisième phase par l'apparition d'une interphase autour des nanoparticules d' Al_2O_3 , engendrée par les interactions entre particules et la matrice. La présence de cette interphase serait aussi la cause de l'absence de cristaux à l'échelle microscopique dans ces nanocomposites.

Les mesures diélectriques montrent une relation entre les relaxateurs α et β , connue sous le nom du processus de Johari-Goldstein [86, 87, 99, 100, 101, 102, 103]. Les nanoparticules d' Al_2O_3 influençant, à la fois les relaxateurs β et α , en-dessous et au-dessus de T_g , cette influence pourrait provenir d'un même groupe moléculaire, celui-ci présentant deux modes de relaxations différents. Un groupe moléculaire ayant ces caractéristiques est le groupe oxiranring. A partir de ces considérations, une structure possible de ces nanocomposites d' Al_2O_3 est présentée sur la figure 8.2.

La relation de Cauchy généralisée des nanocomposites d' Al_2O_3 , dans le domaine visco-élastique présente, de même que les nanocomposites de SiO_2 , une augmentation des modules élastiques, sans changement des paramètres A et B de la gCR.

Cependant, dans le domaine vitreux, une déviation à la relation apparaît. Cette déviation provient des coefficients de dilatation thermiques différents pour les nanoparticules et la matrice, ce qui implique que c_{11} et c_{44} puissent changer de façon anisotrope lors d'un changement de température du matériau dans le domaine vitreux (voir chapitre 6.2). Cet

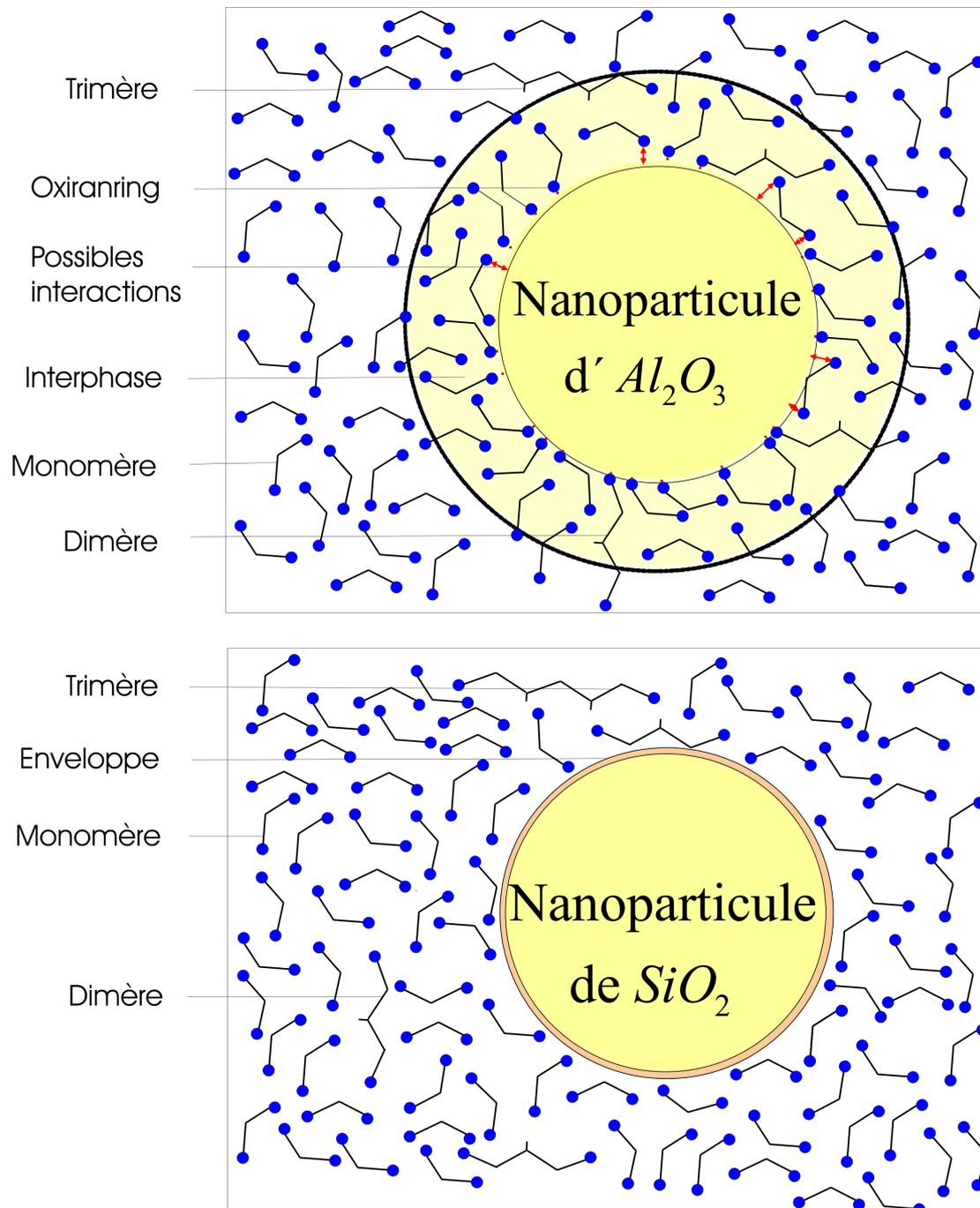


Abbildung 8.2: Schema de la possible structuration des nanocomposites étudiés à l'échelle nanométrique.

effet peut se présenter dans le cas où les molécules de la résine mouillent la surfaces des particules.

Les différents comportements de la gCR des nanocomposites de SiO_2 et d' Al_2O_3 vérifient par ailleurs l'hypothèse d'interactions plus fortes entre les particules d' Al_2O_3 et la matrice qu'entre les particules de SiO_2 et la matrice.

8.3 Conséquence du travail

Le travail présent devrait à l'avenir servir de base à la compréhension physique du comportement des colles époxy-nanocomposites.

Nous avons vu que selon leur nature, les nanoparticules ont des comportements différents vis-à-vis de la résine d'époxy. Notons que l'ajout d'un durcisseur dans la résine va rendre le système étudié encore plus complexe. Les interactions entre les nanoparticules et les molécules de résine vont entrer en concurrence avec les interactions entre nanoparticules et durcisseur ou entre durcisseur et résine.

Lors de la polymérisation d'une colle époxy, la réaction a lieu essentiellement entre le groupe amine du durcisseur et l'oxiranring de la résine. Cela signifie que l'interaction éventuelle des nanoparticules d' Al_2O_3 avec les oxiranrings va entrer en compétition avec la réaction chimique entre les oxiranrings et le groupe amine. Il est probable, de plus, que le groupe amine ait tendance à se fixer sur la surface des nanoparticules d' Al_2O_3 .

Dans le cas de nanocomposites SiO_2 +DER331, nous avons montré que l'interaction avec les molécules de la résine est peu ou pas présente. Ce nanocomposite semble donc être un bon matériau pour l'étude des interactions entre les nanoparticules et le groupe amine du durcisseur. Ces différentes pistes de recherche pourraient faire l'objet de sujet de thèse ou de diplômes.

Les doctorants des trois universités partenaires du Laboratoire Européen de Recherche Universitaire Saar-lor-Lux travaillent entre autre dans ce domaine de recherche spécifique. Un élargissement possible de ce thème est l'étude de nanoparticules piézoélectriques incorporées dans de telles colles. Les matériaux obtenus, sous forme de couche mince sur un substrat muni d'une structure d'électrodes, pourraient permettre le développement de nouveaux composants, tels que les dispositifs à ondes acoustiques de surface (S.A.W.).

L'étude de tels matériaux serait intéressant, aussi bien pour la compréhension physique des processus structurels que pour leur utilisation concrète dans l'industrie des télécommunications par exemple.

Anhang A

Viskosität der untersuchten Materialien

Die Viskosität der Nanokomposite wird mit Hilfe eines Rheometer Haake gemessen (Arbeitsgruppe Prof. Wagner, Experimentalphysik Universität des Saarlandes). Die Viskositätsmessung (siehe Abbildung A.1) am Harz DER332 ergibt bei gegebener $T \sim 293\text{K}$ und Frequenz $f=1\text{Hz}$, dass sich die Probe unter diesen Bedingungen wie eine Newton'sche Flüssigkeit verhält. Die Di- Trimerisation des Harz DER332 oder das Zumischen bewirkt ein verändertes nicht-Newtonsches Viskositätsverhalten unter denselben äußeren Bedingungen.

Die Zumischung von Di-, Trimere,... im Monomere (DER332) verdoppelt die Viskosität bei gegebener Temperatur und Frequenz.

Die Einfüllung von Nanoteilchen beeinflusst, je nach Art der Teilchen, unterschiedlich die Viskosität des Komposits. Die Al_2O_3 -Nanoteilchen zeigen im Gegensatz zu den SiO_2 -Teilchen einen erheblichen Anstieg der Viskosität. Unter der Annahme dass die Teilchen den gleichen Durchmesser haben, und dass die Clusterbildung des $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Viskosität in die andere Richtung treiben müsste (weniger Grenzflächen), beruht dieser erhebliche Anstieg der Viskosität des $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ wahrscheinlich aus eine Interphase, die durch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und Matrixmoleküle entsteht.

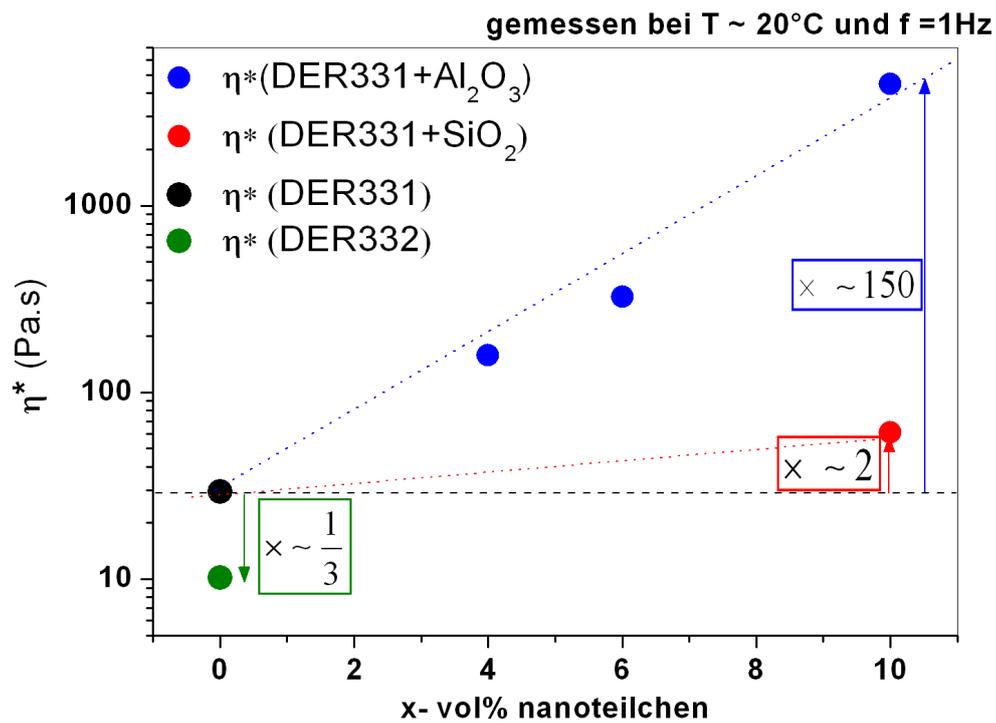


Abbildung A.1: Epoxidharze und Nanokomposite: Viskosität gemessen bei konstanten $T \sim 20^\circ\text{C}$ und Frequenz $f = 1\text{Hz}$.

Komplexer Viskosität η^* für:

- DER332: grüne Punkte
- DER331: schwarz Punkte
- DER331+10-vol-%SiO₂: rote Punkte
- DER331+x-vol-%Al₂O₃ (x= 4, 6, 10): blaue Punkte

Anhang B

Fitverfahren für DES Untersuchungen

Zum Beschreiben von Relaxationsprozessen werden üblicherweise verschiedene Funktionen getestet, um die bestmögliche Anpassung an die Daten zu erhalten. Das Problem liegt darin begründet, dass es kein theoretisches Modell gibt, das die experimentelle Gegebenheiten korrekt berücksichtigt. Diese Modellfunktionen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

B.1 Theoretische Modelle

Das physikalisch am besten fundierteste Modell stammt von Debye [53]. Es berücksichtigt für die untersuchte Suszeptibilität relevanten Freiheitsgrad. Dieses Modell führt zu einer charakteristischen Relaxationszeit für diesen Freiheitsgrad. (Abbildung B.1).

Im Falle von Polymeren sind die Relaxationspeaks häufiger breiter und asymmetrischer als das Debye-Modell vorraussagt. Zum Beispiel zeigt der Relaxationspeak des α -Relaxators keinen Debye-artigen Peak. Das Debye-Modell berücksichtigt keine kooperativen Prozesse, da er nur mit einer einzelner Freiheit verbunden ist.

Zur mathematischen Beschreibung diese Effekts gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens kann man eine Summe von Debye-Relaxatoren zur Beschreibung der Daten nehmen. Der Versuch des Fits eines α -Relaxators nur mit einer Summe von n -Relaxatoren war nicht überzeugend: es gibt zuviele freie Parameter $3 \cdot n$. Die zuerst benutzte Methode war eine Levenberg-Marquardt Methode; die Minimisierung einer quadratischen Form, die Fehlerquadrate. Zurzeit wird eine aufwendigere Fit-Methode in der Arbeitsgruppe Possart (SADE, Auf-

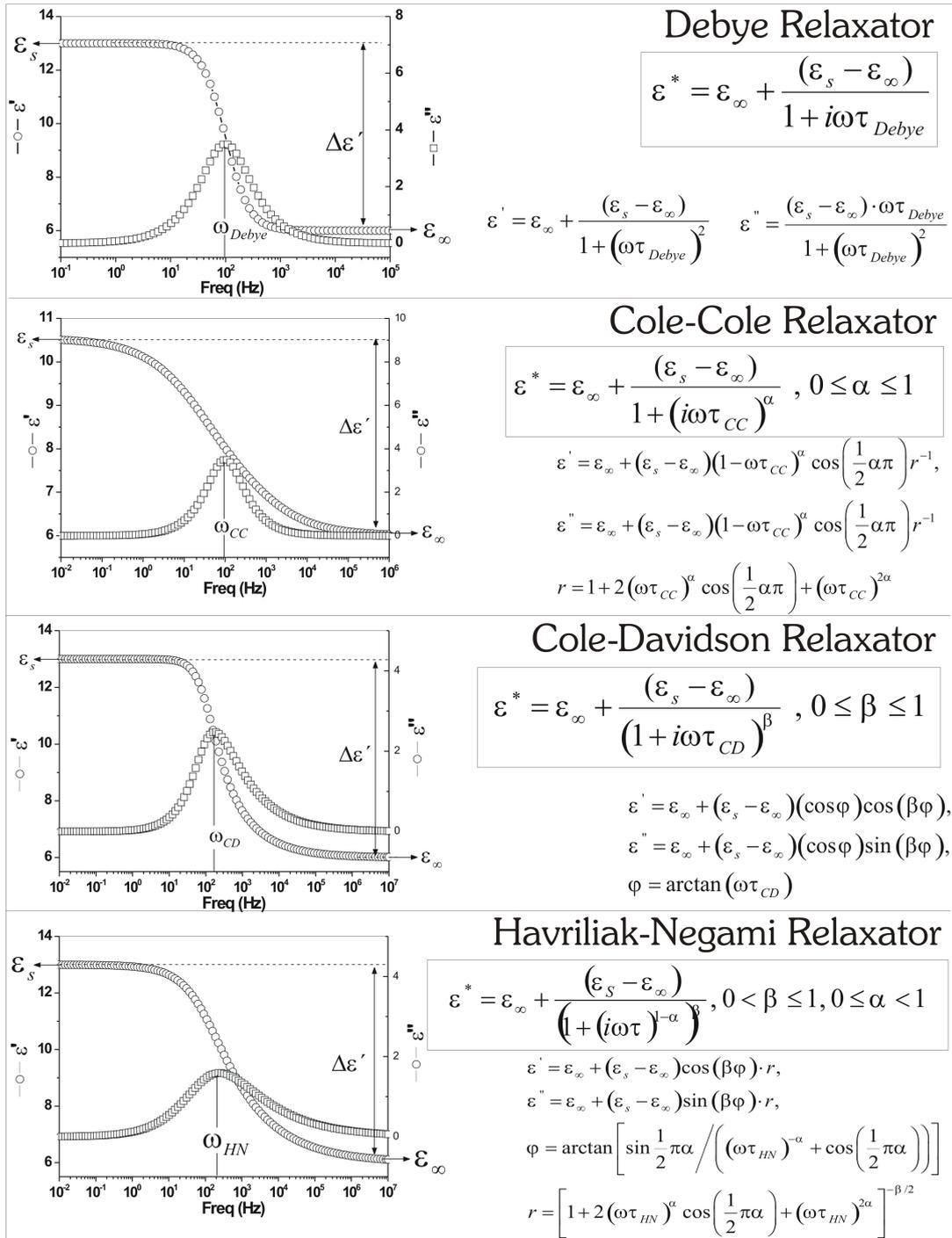


Abbildung B.1: Zusammenfassung der theoretischen Modelle zum Fitten von Relaxatoren

ray, Possart) untersucht, die einen Zugang über die Menge von Relaxatoren sowie ein gewisse Bandbreite des gewollte Parameter liefert. Die Qualität dieser Fitmethode liegt darin, dass der Apparatfehler für jeden einzelnen Datenpunkte berücksichtigt wird. Wegen der Neuigkeit dieser Methode und des erheblichen Zeitaufwandes, der zum Fitten einer einzigen experimentellen Kurve benötigt wird, mussten wir uns mit den B.1 vorgestellten Modellfunktionen begnügen.

Im Allgemeinen werden empirisch entwickelte Modellfunktionen benutzt, die formal die Debye-Gleichung durch Einführung sog. Formparameter α und β die Debye-Gleichung modifizieren. [55, 56, 57] Allerdings haben diese Modelle überhaupt keine physikalische Begründung. Sie sind ein Hilfsmittel, um das vom Debye abweichende Relaxatorverhalten quantitativ zu beschreiben. Die verschiedene Modelle sind im Bild B.1 zusammengefasst. Für die berechnete dargestellte Modelle sind die Parametern ϵ_s , ϵ_∞ und die Relaxationszeit $\tau_{Debye,CC,CD,HN}$ gleich genommen. Die Formparameter α und β erlauben es, sowohl die Daten von symmetrisch als auch jene von assymetrisch verbreiterten Relaxationspeaks durch Fitfunktionen anzupassen, wobei α den Grad der symmetrischen und β den der assymetrischen Verbreiterung bestimmt. Für den Fall $\alpha = 1$ und $\beta = 1$ ergibt sich somit eine Debye Funktion.

B.2 Prinzip des Simultanfits des Real- und Imaginärteils einer Suszeptibilität

In vielen Publikationen erkennt man, dass entweder der Real- oder Imaginärteil gefittet wird, um die Parameter ϵ_s , ϵ_∞ und τ (α und β) zu erhalten. Dies ist allerdings unzureichend, da der Real- und Imaginärteil durch die Kramer-Kronig Relation verbunden sind, d.h. Real- und Imaginärteil sind nicht unabhängig [53].

Wir haben eine Methode in unsere Arbeitsgruppe entwickelt um den Real- und Imaginärteil des Suszeptibilität ϵ^* zu fitten. Diese Methode ist für den Fall eines Debye Relaxators in der Abbildung B.2 schematisiert. Man erzeugt eine neue Funktion die die Summe des Real- und Imaginärteils von ϵ^* ist, wobei einer von der beiden auf der Abszisse Axe verschoben ist.

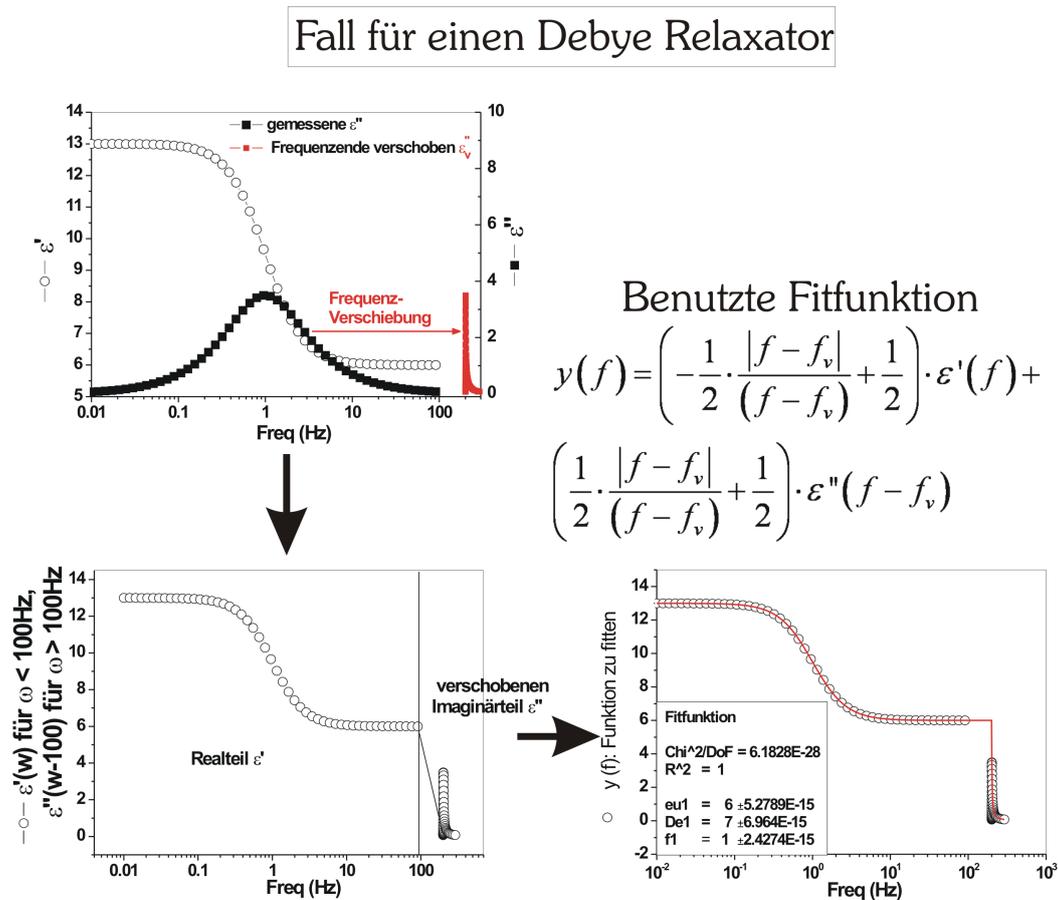


Abbildung B.2: Prinzip der Simultanfits des Real- und Imaginärteils eines Debye Relaxators.

Für diese Arbeit sind alle α -Relaxatoren mit einer Havriliak Negami Funktion gefittet. Die sekundäre Relaxatoren β und γ werden gemeinsam gefittet mit einem Cole-Cole Relaxator. Das bedeutet, dass die Assymetrie, die mit dem Kooperativität verbunden ist nicht anwesend für β und γ im gemessenen Frequenzbereich ist. Dagegen zeigt die Suszeptibilitäten eine Verbreiterung, die wahrscheinlich aus der Summe von lokale Bewegungen verursacht ist.

Anhang C

Infrarot-Untersuchungen an Nanokompositen

Das Ziel der IR-Messungen besteht darin, Informationen über die möglichen Wechselwirkungen zwischen den DGEBA-Molekülen und den Nanoteilchen zu gewinnen. Dies kann erreicht werden, da das Schwingungsspektrum der DGEBA-Moleküle in der Grenzfläche zu den Nanoteilchen aufgrund von Wechselwirkungen verändert sein kann. Das Spektrum der Nanokomposite müßte am stärksten von jenem des reinen DGEBA in jenen Bereichen abweichen, die man mit den wechselwirkenden DGEBA-Molekülanteilen in Verbindung bringen kann.

C.1 Vergleich DER331/DER332

In der Abbildung C.1 werden die beiden DGEBA's DER331 und DER332 verglichen. Wie schon im Kapitel 2 erklärt, besteht der Hauptunterschied im Molekülaufbau der beiden Harze in einer zusätzlichen OH-Gruppe beim DER331. (zusätzliche OH-Peaks bei $\sim 3500\text{cm}^{-1}$ und $\sim 750\text{cm}^{-1}$).

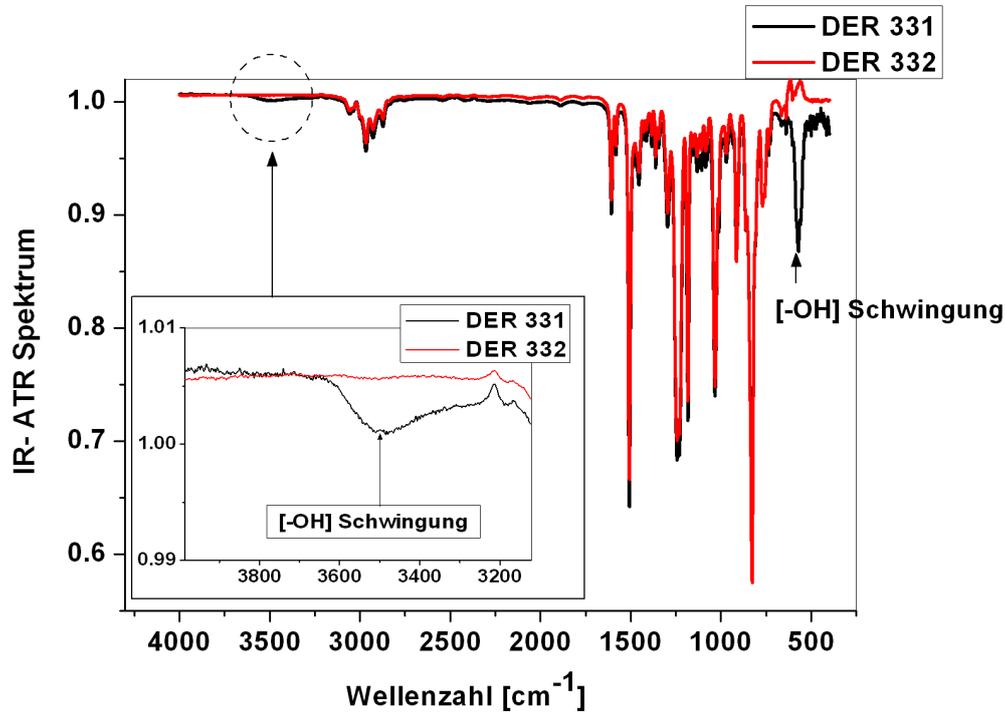


Abbildung C.1: IR-Spektrum von DGEBA DER331 (schwarz) und DGEBA DER332 (rot)
 Messmethode: IR-ATR-Spektroskopie, 50 °Cs-Polarisation, ZnSe-ATR-Halbkugelkristall,
 Meiser, Arbeitsgruppe Possart,UdS.

C.2 Vergleich DER331+2-vol%-Al₂O₃/SiO₂

Das Infrarot-Spektrum für das Al₂O₃-Nanoteilchengefüllte Harz DER331 und die Ausgangsmaterialien DER331 und Al₂O₃ sind in der Abbildung C.2 dargestellt. In diesem Wellenzahlbereich zeigt das Al₂O₃ keinen Peak, aber einen Anstieg der IR-Kurve unterhalb $\sim 1150\text{cm}^{-1}$. Dieses Effekt hat ein direkt Einfluss bei der Ergebnisse von DER331+2vol%-Al₂O₃ durch eine leichte Anstieg der IR-Kurve im Vergleich zu demjenigen von der Harzmatrix.

Die (C – O – C)- und (C – H)- Schwingungen und -Streckungen des DGEBA-Harzes werden durch Hinzufügen von Nanoteilchen beeinflusst. Es ist nicht möglich zu unterscheiden ob diese Änderung der (C – O – C)- und (C – H)- Deformationen von Ether oder

Oxiranringe herkommt. Das Problem liegt darin, dass die $(C - O - C)$ - und $(C - H)$ -Peak für die Ethergruppe sowohl für den Oxiranring identifiziert ist. Man kann folglich nicht die Schlussfolgerung machen, ob die Al_2O_3 -Nanoteilchen die Ether, den Oxiranring oder die beiden Gruppen beeinflussen.

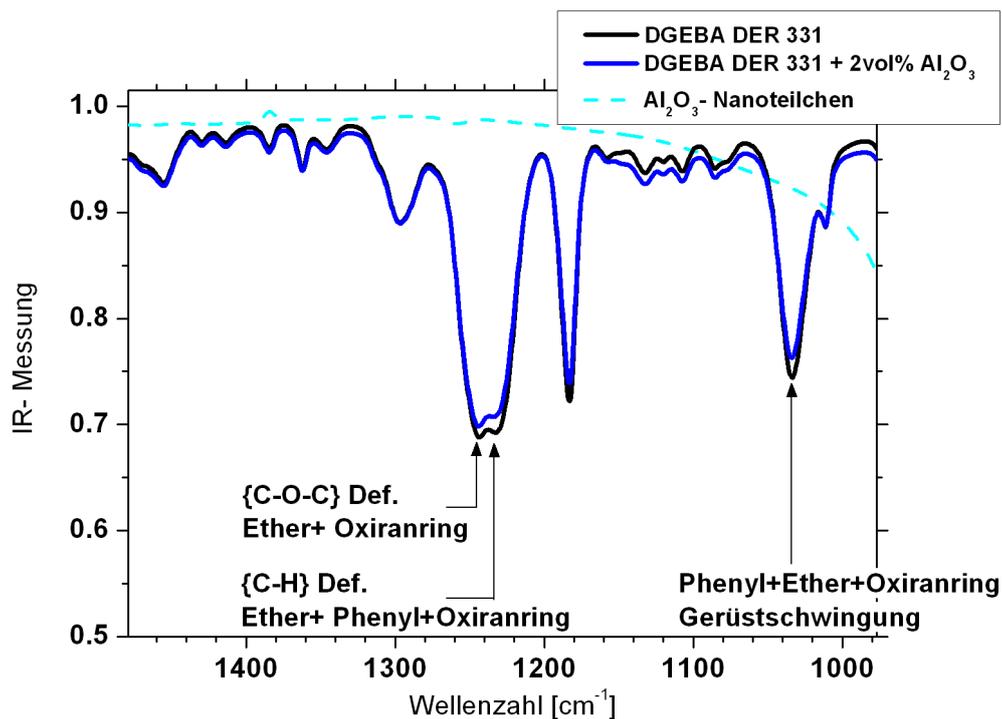


Abbildung C.2: IR-Spektrum von DGEBA DER331 (schwarz) und DGEBA DER331+2-vol% Al_2O_3 (blau) und reines Al_2O_3 -Puder (cyan). Messmethode: IR-ATR-Spektroskopie, $50^\circ C$ s-Polarisation, ZnSe-ATR-Halbkugelnkristall, Meiser, Arbeitsgruppe Possart,UdS.

Da wir von Hersteller des SiO_2 -gefüllten DGEBA-Harzes DER331 keine SiO_2 -Nanoteilchen erhalten haben, sind nur das SiO_2 -Nanokomposit und das Harz DER331 in der Abbildung C.3 dargestellt. Der Peak bei $\sim 1110 cm^{-1}$ ist mit einer $Si - O$ -Schwingung verknüpft. Ob diese Peak aus der silanisierte Schichte der SiO_2 -Teilchen oder/und aus der Teilchen herkommt ist noch unbekannt.

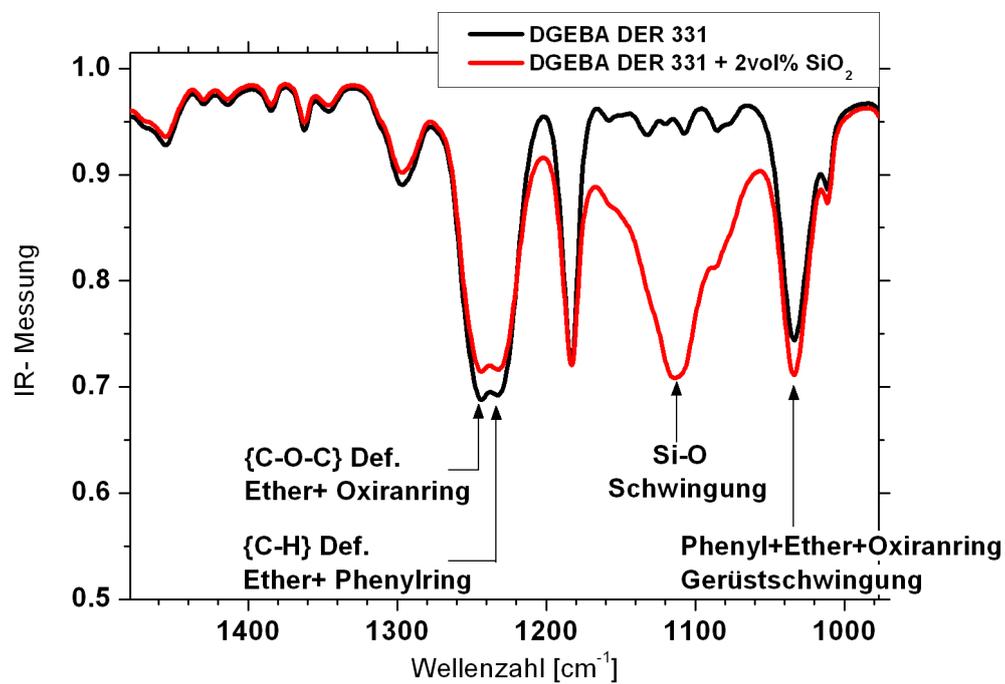


Abbildung C.3: IR-Spektrum von DGEBA DER331 (schwarz) und DGEBA DER331+2-vol% SiO₂ (rot) Messmethode: IR-ATR-Spektroskopie, 60 °Cs-Polarisation, ZnSe-ATR-Halbkugelkristall, Meiser, Arbeitsgruppe Possart,UdS.

Literaturverzeichnis

- [1] KRÜGER J.K., GRAMMES C., JIMENEZ R. SCHREIBER J. BOHN K.P. BALLER J. FISCHER C. ROGEZ D. SCHORR C. ALNOT P.: *Second-order elasticity of liquid crystals within their nematic state at high frequencies*. Physical Review E, 51(3):2115–2128, March, 1995.
- [2] CHATEI H., BOUGDIRA J., REMY M. ALNOT P. BRUCH C. KRÜGER J.K.: *Combined effect of nitrogen and pulsed microwave plasma on diamond growth using CH₄-CO₂ gas mixture*. Thin Solid Films, 325(7), 1998.
- [3] KRÜGER J.K., ALNOT P., BALLER J. BACTAVATCHALOU R. DOROSZ S. HENKEL M. KOLLE M. KRÜGER S.P. MÜLLER. U. PHILIPP M. POSSART W. SANCTUARY R. VERGNAT CH.: *About the Nature of the Structural Glass Transition: An Experimental Approach*. In: *Ageing and the glass transition*. Springer Verlag, 2006.
- [4] BACTAVATCHALOU R., ALNOT P., BALLER J. KOLLE M. MÜLLER U. PHILIPP M. POSSART W. ROUXEL R. SANCTUARY R. TSCHÖPE A. VERGNAT C. WETZEL B. und J.K. KRÜGER: *The generalized Cauchy relation: a probe for local structure in materials with isotropic symmetry*. J. Phys.: Conf., Ser. 40:111–117, 2006.
- [5] SANCTUARY R., BACTAVATCHALOU R., MÜLLER U. POSSART W. ALNOT P. und KRÜGER J. K.: *Acoustic profilometry within polymers as performed by Brillouin microscopy*. J. Phys. D: Appl. Phys., 36:2738–2742, 2003.
- [6] KRÜGER J.K., POSSART W., BACTAVATCHALOU R. MÜLLER U. BRITZ T. SANCTUARY R. ALNOT P.: *Gradient of the mechanical modulus in*

- glass-epoxy-metal joints as measured by Brillouin Microscopy*. Journal of Adhesion, 80, 7:585 – 599, July 2004.
- [7] R., BACTAVATCHALOU: *Adhäsion und Interphasen im Epoxid Substrat-Verbund*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003.
- [8] POSSART W., KRÜGER J.K. (Herausgeber): *Adhesion, Network Formation and Properties of Curing Adhesives in the Interphase to Metals*, Orlando, Florida, USA., Februar 2002. The 2. World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25. Annual Meeting of the Adhesion Society.
- [9] KRÜGER J.K., MÜLLER U., BACTAVATCHALOU R. LIEBSCHNER D. SANDER M. POSSART W. WEHLACK C. BALLER J. ROUXEL D.: *Adhesion - Current Research and Applications*, Kapitel Chapter 9: Mechanical Interphases In Epoxies As Seen By Non-Destructive High Performance Brillouin Microscopy. WILEY-VCH Verlag GmbH, Possart, Wulff Auflage, 2005.
- [10] B., WETZEL: *Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln*. Doktorarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [11] ZHANG M.Q., RONG M.Z., YU S. L. WETZEL B. FRIEDRICH K.: *Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particles*. Macromolecular Materials and Engineering, 287, 2:111 – 115, 2002.
- [12] S., SPRENGER: *Datenblatt*. Technischer Bericht, HANSE CHEMIE AG., 2003.
- [13] T., BRITZ: *Struktur- und Glasbildung in Epoxiden und ihren Edukten*. Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003.
- [14] C., WEHLACK: *Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2001.
- [15] PLASTICS, DOW: *Dow liquid epoxy resins*. Technischer Bericht, Firma, Januar 1999.

- [16] S., BENTADJINE: *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal*. Doktorarbeit, INSA Lyon, 2000.
- [17] SALMANG H., SCHOLZE H.: *Verband der Keramikindustrie*. Brevier Technische Keramik Datenbank.
- [18] SALMANG H., SCHOLZE H.: *Keramik 6 Aufl. Berlin*. Springer, 1982.
- [19] A., MÖLLER: *Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃- und ZrO₂ Pulver*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [20] J.E., BONEVITCH und MARKS L.D.: *The Sintering Behavior of Ultrafine Alumina Particles*. J. Mater. Res., 6(500):1489, 1992.
- [21] WEFERS K., MISRA C.: *Oxides and Hydroxides of Aluminium*. Technical Paper 19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, 1987.
- [22] S., RAJENDRAN: *Production of Ultrafine Alpha-Alumina Powders and Fabrication of Fine-Grained Strong Ceramics*. J. Mater. Sci., 29:5664–5672, 1994.
- [23] H.P., ROOKSBY und ROOYMANS J.M.: *The Formation and Structure of Delta Alumina*. Clay Miner. Bull., 4(234), 1961.
- [24] ADEBAHR T., ROSCHER C., ADAMS J.: *Reinforcing nanoparticles in reactive resins*. European Coatings Journal, 4:144–149, 2001.
- [25] SPRENGER S., EGER C., KINLOCH C. LEE J.H. TAYLOR A. EGAN D.: *Nanomodifizierte raumtemperaturhärtende Epoxidklebstoffe*. Adhäsion, Kleben & Dichten, 3:17–22, 2004.
- [26] L., HORNER: *Ein Beitrag zur Frage der Gültigkeit und Anwendung der Lorentz-Lorenz'schen Beziehung auf makromolekulare Stoffe*. Journal für makromolekulare Chemie, 3 Reihe, Band I, 1943.
- [27] BÖTTCHER C.H.F., VAN BELLE O.C., BORDEWIJK P. RIP ARIE: *Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Static Fields Vol 1*. Elsevier, 1973.
- [28] BÖTTCHER C.H.F., BORDEWIJK P.: *Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Time-dependent Fields, vol 2*. Elsevier, April 1978.

- [29] R., PELSTER: *Private Mitteilung*. 1994.
- [30] B., HALLOUET: *Simulationen und experimentellen Untersuchungen der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von Nanokompositen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, September 2006.
- [31] E., D´ANS LAX: *Taschenbuch für Chemiker and Physiker*, Band Band I, Band II, Band III. Pringer Verlag, 1967.
- [32] M., CHRISTENSEN R.: *Mechanics of Composite Materials*. John Wiley and Sons, January 1979.
- [33] LANDEL R.F., NIELSEN L.E. UND: *Mechanical properties of polymers and composites*. M. Dekker, New York, 1994.
- [34] A., REUSS: *Berechnung der Fließgrenze von mickristallen aufgrund der Plastizitätsbedingung und mechanik*. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mecahnik, 9:49–58, 1929.
- [35] V., VOIGT: *Lehrbuch der Kristallphysik*. B.G. Teuber, Leipzig, 1910.
- [36] Z., HASHIN und SHTRIKMAN S.: *A variationnal approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials*. J. Mech. Phys. Solids, 11:127–140, 1963.
- [37] Z., HASHIN: *The elastic moduli of heteregeneous materials*. Journal of Applied Mechanics, 39:143–150, 1962.
- [38] R.M., CHRISTENSEN: *Mechanics of composites materials*. New York, 1979.
- [39] G., BERRYMAN J.: *Long-wavelenght propagation in composite elastic media I. Spherical Inclusions*. J. Acoust. Soc. Am., 68:1809, 1980.
- [40] J.D., ESHELBY: *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems*. 1957.
- [41] R., HILL: *Continuum micromechanics of elastoplastic polycrystals*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 13:89–101, 1965.
- [42] R., HILL: *A self consistent mechanics of composites materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 13:213–222.

-
- [43] B., BUDIANSKY: *On the elastic moduli of some heterogeneous materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 13:223–227, 1965.
- [44] E.H., KERNER: *The elastic and thermo-elastic properties of composites media*. 1956.
- [45] HASHIN: *Complex moduli of viscoelastic composites I. General Theory and application to particulate composites*. International Journal of Solids and Structures, 6:539–552, 1970.
- [46] G., BERRYMAN J.: *Long-wavelength propagation in composite elastic media II. Ellipsoidal inclusions*. J. Acoust. Soc. Am., 68:1820, 1980.
- [47] J.K., KRÜGER: *Brillouin Spectroscopy and its Application to Polymers*. Bässler, Amsterdam, 1989.
- [48] ROYER D., DIEULSAINT E.: *Ondes élastiques dans les solides, tome 1 : Propagation libre et guidée*.
- [49] S., SENGUPTA: *Lattice theory of elastic constants*, Band vol. 30. Berlin, 1995.
- [50] B.A., AULD: *Acoustic Fields and Waves in Solids: Vol1*. Wiley, 1973.
- [51] B., CHU: *Laser Light Scattering*. Academic Press, 1974.
- [52] W., POSSART: *private Mitteilung*. 2006.
- [53] C., KITTEL: *Physique de l'état solide*. 1998.
- [54] H., NEUROHR: *Molekulare Dynamik in dünnen Polymerschichten auf Metallen: Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung*. Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2005.
- [55] COLE S.K., COLE R.H.: *Dispersion and Absorption in Dielectrics: I. Alternating Current Characteristics*. Journal of Chemical Physics, 9, 1941.
- [56] COLE S.K., COLE R.H.: *Dispersion and Absorption in Dielectrics: II. Direct Current Characteristics*. Journal of Chemical Physics, 10, 1942.

- [57] DAVIDSON D.W., COLE R.H.: *Dielectric Relaxation in Glycerine*. Letters to the Editor, August 1950.
- [58] NOVOCONTROL: *Novocontrol Broadband Dielectric Converter (BDC)*. Novocontrol GmbH, Germany, Issue 5 Auflage, 1996.
- [59] NOVOCONTROL: *Quatro Cryosystem*. Novocontrol GmbH, Issue 12 Auflage, 1996.
- [60] NOVOCONTROL: *WinDETA*. Novocontrol GmbH, Issue 1 Auflage, 1997.
- [61] W., KOB: *Slow Relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*, Kapitel Supercooled liquids, *The Glass Transition and Computer Simulations*. 2002.
- [62] ANGELL C.A., CLARKE H.R., WOODCOCK L.V.: *Interaction potentials and glass formation: a survey of computer experiments*. *Adv. Chem. Phys.*, 48:397–453, 1981.
- [63] BINDER K., YOUNG A.P.: *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801 – 976, 1986.
- [64] J., JÄCKLE: *Models of the glass transition*. *Rep. Progr. Phys.*, 49:171–231, 1986.
- [65] W., LUDWIG: *Festkörperphysik*. Akademische Verlagsgesellschaft, 1978.
- [66] E., DONTH: *The Glass Transition - Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage Auflage, 2001.
- [67] W., KAUZMANN: *The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at low Temperatures*. *Chemical Review*, 43:219–256, 1948.
- [68] H., VOGEL: *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*. *Phys. Z.*, 22, 645, 1921.
- [69] S., FULCHER G.: *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*. *Journal of the American Ceramic Society*, 8, 6:339, June 1925.
- [70] TAMMANN G., HESSE W.: *Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156, 1:245 – 257, 1926.

- [71] KRÜGER J.K., ROBERTS R., UNRUH H.G. FRÜHAUF K.P. HELWIG J. MÜSER H.E.: *A reinvestigation of the hypersonic properties and the specific heat of PMMA around the quasi-static glass transition. I: High performance Brillouin investigations.* Progress in Colloid and Polymer Science, 71:77–85, 1985.
- [72] FRENKEL: *Kinetik Theoty of Liquids.* Dover Publications, New York, 1955.
- [73] KRÜGER J.K., JIMÉNEZ R, BOHN K-P. PETERSSON J. ALBERS J. KLÖPPERPIEPER K. SAUERLAND E. MÜSER H.E.: *Acoustic, opto-acoustic, and thermal properties investigated around the phase transitions of NaCN and Na(CN) x Cl $1-x$ mixed crystals.* Phys. Rev. B Cond. Matter, 42:8537 – 8547, 1990.
- [74] R., HOLTWICK: *Niedermolekular Flüssigkeiten in nano-porigen Trägermaterialen - zur Natur des Glasübergangs.* Doktorarbeit, Westaälische Wilheims-Universität Munster, 1998.
- [75] J., ZARZYCKI: *Les verres et l'état vitreux.* Masson, 1982.
- [76] C., DYRE J.: *The glass transition and elastic models of glass-forming liquids.* Reviews of Modern Physics, 78, 3:953–972, July 2006.
- [77] SANCTUARY R., BALLER J.: *private Mitteilung.* Technischer Bericht, Université du Luxembourg, Laboratoire de Physique des Matériaux, 2006.
- [78] J., BALLER: *Untersuchungen zum intrinsischen Glasübergang.* Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003.
- [79] BRODY E.M., LUBELL C.J., BEATTY CH.L.: *Measurement of the Grüneisen number in polystyrene by brillouin light scattering.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 13:295 – 301, 1975.
- [80] E., GRÜNEISEN. *Ann. d. Physik, Leipzig*, 26:211–393, 1908.
- [81] K.P., BOHN: *Der Einfrierprozeß in idealen kanonischen Glasbildnern jenseits der Zeitfalle.* Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, 1996.
- [82] M., PHILIPP: *Der chemische Glasübergang von Polyurethan-Systemen aus Sicht der Moden Grüneisenparameter.* Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2006.

- [83] H., NEUROHR: *Dielektrische Untersuchung der Moleküldynamik in Epoxidklebungen unterschiedlicher Dicke*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2001.
- [84] S., ARRHENIUS: *On the Dissociation of Substances Dissolved in Water*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1, 631, 1887.
- [85] S., ARRHENIUS: *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground*. Philosophical Magazine, 41,237, 1896.
- [86] JOHARI G. P., GOLDSTEIN M.: *Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules*. The Journal of Chemical Physics, 53,6:2372–2388, 1970.
- [87] JOHARI G. P., GOLDSTEIN M.: *Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules*. The Journal of Chemical Physics, Volume 55, Issue 9:4245–4252, 1971.
- [88] ZWANZIG R., MOUNTAIN R.D.: *High-Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids*. J.Chem.Phys., 43, 4464, 1965.
- [89] KRÜGER J.K., BALLER J., BRITZ T.-LE COUTRE A. PETER R. BACTAVATCHALOU R. und SCHREIBER J.: *Cauchy-like relation between elastic constants in amorphous materials*. Phys. Rev. B, 66, 012206, 2002.
- [90] C., VERGNAT: *Der thermische und chemische Glasübergang von Polyurethan-Systemen aus Sicht der generalisierten Cauchy Relation*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Juli 2006.
- [91] KRÜGER J.K., BRITZ T., LE COUTRE A. BALLER J. POSSART W. ALNOT P. und SANTUARY R.: *Different glassy states, as indicated by a violation of the generalized Cauchy relation*. New Journal of Physics, 5(80), 2003.
- [92] KRÜGER J.K., MÜLLER U., BACTAVATCHALOU R. MAINKA J. GILLOW CH. POSSART W. TSCHÖPE A. ALNOT P. ROUXEL D. SANTUARY R. und WETZEL B.: *The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state*. J.Phys.IV France, 129:45–49, 2005.

-
- [93] J.K., KRÜGER: *private Mitteilung*. Technischer Bericht, Universität des Saarlandes, 2004.
- [94] A., LE COUTRE: *Phasenübergangsverhalten molekular Flüssigkeiten in statischen nano-Poren*. Doktorarbeit, Universität des Saarlandes-Saarbrücken, 2003.
- [95] AL., POSSART W. ET: *Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (AAPM)*. Technischer Bericht, BMBF Projekt, 2004.
- [96] BORN M., HUANG K.: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford, 1968.
- [97] D., FORSTER: *Hydrodynamik Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*. 1975.
- [98] NAKAJIMA A., YOSHIHARA A., ISHIGAME M.: *Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂*. Phys. Rev. B, 50:13297 – 13307, 1994.
- [99] JOHARI G.P., GOLDSTEIN M.: *Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic alcohols and other nonrigid molecules*. Journal of Chemical Physics, 55(9), 1971.
- [100] KÄSTNER S., SCHLOSSER E.: *Zur Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Relaxationszeit von Polymeren bei höheren Temperaturen*. Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 213, Heft 1-2, 1966.
- [101] PALUCH M., PAWLUS S., HENSEL-BIELOWKA und KAMINSKA E.: *Two Secondary modes in decahydroisoquinoline: Which one is the true Johari Goldstein Process?* The Journal of chemical Physics, 122, 2005.
- [102] WIND M., GRAF R., HEUER A. SPIESS H.W.: *Structural Relaxation of Polymers at the Glass Transition: Conformational Memory in Poly(n-alkylmethacrylates)*. Phys.Rev.Letters, 91(15), 2003.
- [103] YADIMCI H., LEHENY L.: *Aging of the Johari-Goldstein relaxation in the glass-forming liquids sorbitol and xylitol*. Journal of Chemical Physics, 124, 2006.

Remerciements - Danksagung

Le présent ouvrage constitue ma thèse de doctorat, réalisée principalement à l'université de Sarrebruck, conjointement par Monsieur le Professeur Jan K. Krüger (Université de Sarrebruck) et Monsieur le Professeur Patrick Alnot (Université de Nancy). Il est le fruit de trois années de recherche, qui s'inscrit dans le cadre du Laboratoire de Recherche Universitaire Saar-Lor-Lux. Il est évident que de pareilles recherches n'auraient pu être menées dans des conditions optimales sans le soutien financier des pouvoirs publics luxembourgeois, c'est-à-dire sans l'allocation de Formation-Recherche que m'accorda le Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Grand Duché de Luxembourg.

Sans cette aide financière et l'encadrement de mes recherches par les équipes des professeurs J. K. Krüger, P. Alnot et R. Sanctuary, il ne m'aurait certainement pas été donné de terminer mes recherches aussi rapidement. Aussi suis-je très reconnaissant à toutes les personnes, fussent-elles enseignants ou administratifs, qui m'ont permis de jouir pendant trois ans d'une place si confortable; je pense en particulier à Monsieur Jan K. Krüger, Monsieur R. Sanctuary, Monsieur P. Alnot et Monsieur D. Rouxel pour le personnel enseignant et à Madame Rumina, Madame Entringer et Monsieur Billant entre autres pour le personnel administratif.

Mes pensées les plus sincères seront pour Jan K. Krüger. Ma rencontre avec lui a été déterminante, tant dans le domaine de la physique que dans la passion et la volonté de transmettre son enseignement, qui dépasse invariablement le cadre même de son objet. Son école est sans doute celle de l'action et de l'aventure, mais le goût du risque n'est-il pas proche de l'excitation que fait naître la découverte accompagné par son lot d'incertitudes et d'interrogations? Jan m'a invité et accompagné dans ce chemin avec la force d'un maître intellectuel et l'affection d'un ami. Les discussions à des heures bien tardives ou bien matinales dans des lieux conventionnels comme l'université ou plus originales comme au milieu des vignes de la région beaujolaise (Moulin-à-Vent) ont bercées mes six dernières années d'études. Je te remercie Jan pour tout ce que tu m'as donné qui ne se limite pas seulement à la physique.

Un travail de thèse, c'est presque toujours un travail d'équipe, ou du moins un travail

mené en relation avec d'autres chercheurs dont les points de vue sont autant sujets à interrogation, remises en question que découvertes passionnantes. Sans les nombreuses discussions, il ne m'aurait sûrement pas été possible de livrer le présent travail. Souvent il suffit d'un simple détail en apparence anodin, mais lourd de conséquences, d'une allusion ou d'un conseil pour qu'un problème trouve soudain une solution inattendue. Je tiens à remercier ainsi le groupe de travail de Jan K. Krüger; Uli Müller, Martine Philipp, Christelle Vergnat, Mathias Kolle, Karine Kretsch et plus particulièrement Wolfgang Manglkammer, qui m'a accompagné depuis le début dans cette aventure.

Je pense aussi à toutes les personnes de tout horizon avec qui j'ai eu la chance de travailler et auprès desquelles j'ai énormément appris: le professeur W. Possart, Maëlen Aufray et Andreas Meiser du groupe de travail Adhésion et Interphases dans les polymères (Sarrebruck); le professeur C. Wagner du groupe de physique de la Matière Molle (Sarrebruck); le professeur R. Sanctuary et Jorg Baller du groupe de Physique des Matériaux (Luxembourg); le professeur P. Alnot, Didier Rouxel, Brice Vincent et Julien Eschbach du Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (Nancy); Bernd Wetzl de l'institut IVW de Kaiserslautern; sans oublier le professeur R. Pelster, qui a toujours su m'accorder de son temps pour éclaircir mes interrogations et son groupe de travail, entre autres Nicolas Übrig et Béatrice Hallouet (Sarrebruck).

Je tiens à remercier toutes les personnes des cursus Saar-Lor-Lux et franco-allemand, avec qui j'ai tissé des liens qui dépassent le cadre professionnel, et plus particulièrement mes amis de longues dates Nicolas Dubuit et Luc Piot. Je ne ferais pas la liste exhaustive de la nouvelle génération d'étudiants de ces cursus, qui j'en suis sûr, préservera son identité, basée sur cet esprit de groupe, d'entraide, d'ouverture sur l'autre, cette volonté de vivre ensemble,... Je remercie le père de ces cursus, Jan K. Krüger, qui m'a permis de vivre cette aventure et qui m'a montré que rien n'est insurmontable si l'on investit suffisamment de bonne volonté.

Ce mémoire qui s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre les universités de Sarrebruck et de Nancy est constitué de chapitres écrits dans la langue de Goethe, pour lesquels un résumé en français y est associé. La correction d'un tel mémoire n'aurait pu se faire sans l'aide de scientifiques de part et d'autre du Rhin. L'aide de Nicolas Übrig, Mathias Kolle et Martine Philipp a été essentielle pour la correction de la langue

allemande. De même, je souhaite remercier Didier Rouxel, qui a très aimablement lu et corrigé les parties françaises de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont attribués à Jorg Baller, qui bien que n'étant pas officiellement impliqué dans ma thèse, a accepté de corriger mon mémoire aussi bien dans son contenu physique que dans la forme orthographique des chapitres allemands. Sa connaissance très précise de mon sujet, m'a été d'un très grand secours: il n'est en effet que rarement donné à doctorant d'être aidé par un scientifique aussi pointu et d'une rigueur aussi implacable.

„Last but not at least“ mes pensées vont à mes amis et à ma famille, qui m'ont soutenu moralement durant ces années: je pense avant tout à mes parents, ainsi qu'à mon frère et à ma sœur. Mes remerciements les plus affectueux vont à mon amie, Valentina Olivieri, pour sa compréhension, son soutien immuable, qui a toujours su canaliser mon comportement quelques fois trop percutant. Je pense aussi à mes amis, dont il serait fastidieux de dresser une liste et qui m'ont largement et chaleureusement entouré.

Luxembourg, le 23 mai 2007

Ravindrakumar Bactavatchalou

... un petit clin d'œil à Goscinny avec son très célèbre petit Nicolas

Le petit Nicolas en thèse

Avertissement: On nous a souvent demandé ce que nous faisons comme travail de recherche. Malgré tous nos efforts pour rester vagues et un peu compréhensibles, nos parents, nos amis répliquaient invariablement à nos explications: 'oui, oui...' en soupirant plus ou moins, plus intrigués que jamais. Aussi nous sommes nous résignés à raconter aux masses étonnées non pas notre travail, mais ce qu'est la vie du thésard. Il semblerait que nous ayons réussi, à en croire les premières réactions.

Le Directeur de Thèse

Pour commencer une thèse, il faut avoir un patron. Un patron, c'est un monsieur très, très fort qui me pose un problème et qui va m'aider à le résoudre. Là, c'est mon patron photographié par Christian Mercatier-Bresson.



La Recherche

Au début, c'est tellement compliqué, on n'y comprend rien.



THEOREME 1 - On a l'inégalité

$$\sum_{\alpha \in G} \frac{|K_\alpha| (|K_\alpha| - 1)}{k^2} \log \left(\frac{|K_\alpha| - 1}{|K| \cdot |K_\alpha|} \right) + \frac{k-1}{k^2} \sum_{\alpha \in G} \sum_{\alpha \in K_\alpha} \|\log | \alpha \|$$

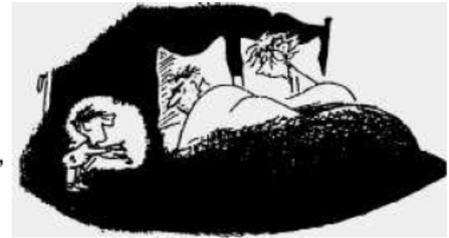
$$\leq \left(1 - \frac{1}{k} \right) \frac{2D}{k} \sum_{i=1}^k h(\alpha_i) + \frac{D}{k} \left(1 + \frac{|G|}{2D} + \log \frac{k}{2} \right)$$

On peut passer des heures et des heures à chercher sans rien trouver. Dans ces moments-là, mon papa et ma maman sont drôlement inquiets et quand ma maman demande si c'était une bonne idée de faire faire une thèse au petit (c'est moi), mon papa ouvre la bouche sans parler, il agite les bras, et il s'en va lire le journal dans le salon.



La Découverte

Des fois, c'est super, parce que je découvre des trucs que mon patron m'avait demandés. Evidemment, ça peut arriver à n'importe quelle heure, et mes parents ne sont pas toujours ravis.



Ils se demandent si je ne deviens pas complètement fou, mais ma maman sait que mon papa n'aime pas qu'elle le lui dise.

Moi, je trouve ça plutôt normal d'être content. D'ailleurs, quand mon patron trouve un théorème, il est super fier et ses copains (qui sont aussi des gens très, très forts) sont super contents de lui. Mais ça mes parents, ils ne le savent pas.



Des fois aussi, ça se passe mal, parce que je me trompe. Et quand je me trompe, avec mon patron, ça ne rigole pas, mais alors pas du tout. 'Regardez-moi dans les yeux, Nicolas', il me dit, pas content du tout. 'Vous appelez ça du travail, peut-être ?' qu'il me demande. Eh ben, là, ça a l'air d'une question, mais il ne faut surtout pas répondre, parce que sinon, il se fâche tout rouge !

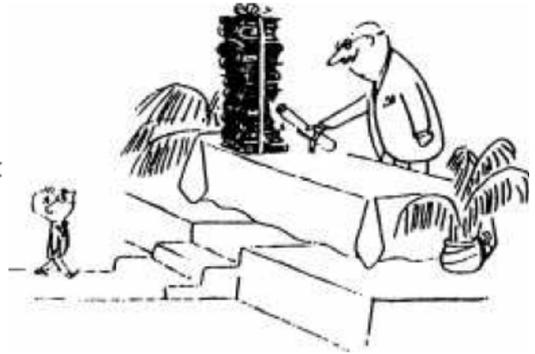
Les Séminaires

De temps en temps, un monsieur très, très important et vachement fort (mais pas aussi fort que mon patron, quand même) vient nous parler de trucs super-complicés. Ça s'appelle un séminaire, et pendant un séminaire, ça ne rigole pas non plus. Quand le monsieur a fini de parler, mon patron lui pose des tas de questions très compliquées, et il ne sait pas toujours répondre. Et là c'est pas juste, parce que lui, il ne se fait pas disputer !



La Soutenance

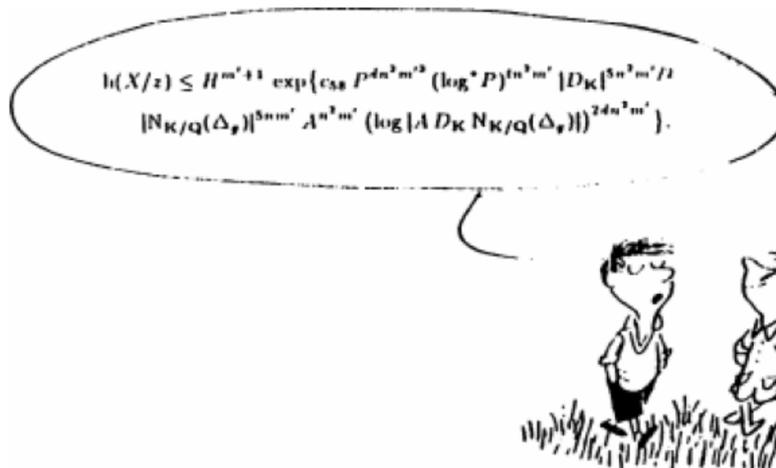
Quand j'aurai fini, il y aura une grande cérémonie avec plein de gens très, très forts (il y aura même d'autres patrons, c'est dire) et il y aura un vieux monsieur très, très important qui me dira que c'est très bien, mon petit, les chemins de la Recherche me sont glorieusement ouverts et je suis l'honneur de mes parents et l'orgueil de mon pays, et tout le baratin. Et après, il y aura un super goûter avec tous mes amis. Génial !



Et quand il lira tout cela dans le journal, mon papa sera très fier et ma maman sera tellement contente qu'elle me servira deux fois de la crème renversée, mon dessert préféré. C'est vraiment super, une thèse, à la fin !

La Gloire

D'ailleurs les filles, ça les impressionne drôlement de savoir qu'on a fait une thèse de mathématiques et qu'on a trouvé des tas de théorèmes compliqués et tout, et tout. Même la maman de Marie-Edwige, elle me fait des grands sourires maintenant, alors qu'elle trouvait que j'étais un petit garçon très turbulent.



Dessins: J.J. Sempé, Formules: Y. Bugeaud - M. Mignotte - F. Normandin, Texte: G. Taviot, page: G. Taviot, A. Maes