

Diplomarbeit

Analyse der Mikrostruktur heterogener, 3D- druckbarer Photopolymere

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-
Ingenieurin (Dipl.-Ing.ⁱⁿ)

eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Maschinenwesen und
Betriebswissenschaften

von

Lisa MEISSL

Mat.Nr.: 11802474

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Stampfl

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Mojtaba Ahmadi

E308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Forschungsbereich Polymer- und Verbundwerkstoffe

Wien, am 30.09.2024



Unterschrift

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einem_r Beurteiler_in zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachter_innen beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, 30.09.2024

Ort und Datum



Unterschrift

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ACMO	4-Acryloylmorpholin
AFM	Rasterkraftmikroskopie/Atomic Force Microscopy
BisEMA	ethoxylated bisphenol-A dimethacrylat
BSE	Rückstreuelektronen
CSP	Core-Shell Partikel
DMA	dynamisch-mechanische-Analyse
ETTMP	Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)
HEMA	Hydroxyethyl Methacrylat
IBOA	Isobornylacrylat
IPN	interpenetrierende Netzwerke
LN2	Flüssigstickstoff
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen high density
PET	Polyethylenterephthalat
PhIPS	photopolymerisationsinduzierte Phasentrennung
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SBS	Styrol-Butadien-Styrol
SE	Sekundärelektronen
SLA	Stereolithographie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPE	thermoplastisches Elastomer
UDA	Urethane Diacrylate

Kurzfassung

Stereolithographie (SLA) wird aufgrund ihrer hohen Gestaltungsfreiheit in der Konstruktion und der Präzision der gefertigten Teile zunehmend eingesetzt und eröffnet zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten in Feldern wie Rapid Prototyping oder in der biomedizinischen Technik. SLA wird sowohl für die Herstellung von Prototypen in der Produktentwicklung als auch für die Produktion von Endverbrauchsteilen verwendet.

3D-gedruckte Objekte weisen im Vergleich zu konventionell hergestellten Bauteilen in vielen Fällen geringere mechanische Eigenschaften auf. Um die Materialeigenschaften von Photopolymeren zu verbessern, ist eine gezielte Optimierung der Morphologie dieser Polymere erforderlich. Ziel dieser Arbeit ist es, durch bildgebende Verfahren (Rasterelektronenmikroskopie – REM-Aufnahmen, Atomkraftmikroskopie – AFM) an heterogenen Photopolymeren zu einer Optimierung derer mechanischer Eigenschaften beizutragen.

Für die Charakterisierung der Morphologie wird eine Messung mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt, welche, abhängig von der gewählten Messmethode verschiedene Oberflächeneigenschaften wie Topographie, Phasenbild und lokale mechanische Eigenschaften erfassen kann. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Topographie- und Phasenbilder erstellt, um die Morphologie der untersuchten heterogenen Polymere zu analysieren und die physikalischen/mechanischen Eigenschaften der einzelnen Phasen zu ermitteln.

Für eine optimale Visualisierung der mikro- und nanoskaligen Phasen durch AFM ist eine geeignete Probenpräparation entscheidend. Als mögliche Methoden stehen verschiedene materialographische Verfahren zur Verfügung, unter anderem Schleifen/Polieren, Kryobrush und (Kryo-)Ultramikrotomie. Diese Arbeit untersucht, welches dieser Verfahren, in Abhängigkeit von den jeweiligen mechanischen Eigenschaften der untersuchten Materialien (Härte, Steifigkeit, Duktilität, Glasübergangstemperatur, ...) optimale Ergebnisse liefert. Als besonders herausfordernd haben sich weiche und duktile Materialien herausgestellt, da die Probenpräparation solcher Werkstoffe die oberste Materialschicht stark schädigt. Bei harten, spröden Materialien kann auf die Mikrotomie meist verzichtet werden, da bereits die unpräparierte Bruchfläche gute AFM-Messergebnisse liefert.

Neben morphologischen Untersuchungen wurden auch fraktographische Analysen der Bruchflächen durchgeführt, um ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen heterogener Photopolymere zu erhalten.

Abstract

Stereolithography (SLA) is increasingly being used due to its high design freedom in construction and the precision of the manufactured parts, opening up numerous new application possibilities in fields such as rapid prototyping or biomedical engineering. SLA is utilized for both the production of prototypes in product development and the manufacturing of end-use parts.

Compared to conventionally manufactured components, 3D-printed objects often exhibit lower mechanical properties in many cases. To improve the material properties of photopolymers, a targeted optimization of the morphology of these polymers is required. The aim of this work is to contribute to the optimization of the mechanical properties of heterogeneous photopolymers through imaging techniques (scanning electron microscopy – SEM, atomic force microscopy – AFM).

For morphological characterization, measurements are conducted using atomic force microscopy (AFM), which, depending on the chosen measurement method, can capture various surface properties such as topography, phase images, and local mechanical properties. In this work, topography and phase images were primarily produced to analyze the morphology of the investigated heterogeneous polymers and to determine the physical/mechanical properties of the individual phases.

For optimal visualization of the micro- and nanoscale phases by AFM, appropriate sample preparation is crucial. Various metallographic techniques are available as possible methods, including grinding/polishing, cryofracture, and cryo-ultramicrotomy. This work investigates which of these methods, depending on the respective mechanical properties of the examined materials (hardness, stiffness, ductility, glass transition temperature, etc.), yields the best results. Soft and ductile materials have proven to be particularly challenging, as the sample preparation of such materials severely damages the top material layer. In the case of hard, brittle materials, microtomy can often be omitted since the unprepared fracture surface already provides good AFM measurement results.

In addition to morphological investigations, fractographic analyses of the fracture surfaces were also conducted to gain a deeper understanding of the structure-property relationships of heterogeneous photopolymers.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Polymere	6
1.1.1	Blockcopolymere	6
1.1.2	Semikristalline Proben	7
1.1.3	Nanopartikel gefüllte Polymere	8
1.1.4	Phasenseparierte (Meth)acrylat basierte Photopolymere.....	9
1.2	AFM	10
1.2.1	Konzept.....	10
1.2.2	Kraft-Abstand-Kurven.....	12
1.3	Mikrotomie.....	14
1.4	REM.....	15
2	Probenpräparation	16
2.1	Funktionsweise.....	16
2.2	Durchführung.....	22
2.2.1	SBS.....	22
2.2.2	Semikristalline Proben	25
2.2.3	Photopolymere mit CSP	28
2.2.4	BisEMA/UDA	33
2.2.5	Proben aus dentalen Photopolymeren	52
2.3	Optimierung der Mikrotomieprozesse	55
2.4	Ergebnisse	57
3	AFM – Bildgebung.....	59
3.1	Durchführung.....	62
3.1.1	SBS.....	62
3.1.2	Semikristalline Proben	63

3.1.3	Photopolymere mit CSP	65
3.1.4	BisEMA/UDA	70
3.1.5	Proben aus dentalen Photopolymeren	75
3.2	Herausforderungen	76
4	REM – Bildgebung.....	77
4.1	Funktionsweise.....	77
4.2	Durchführung.....	79
4.2.1	Semikristalline Proben	79
4.2.2	Photopolymere mit CSP	82
4.2.3	BisEMA/UDA	87
4.2.4	Proben aus dentalen Photopolymeren	95
5	Zusammenfassung	96
5.1	Probenpräparation	96
5.2	AFM-Bildgebung.....	98
5.3	REM-Bildgebung.....	99

1 Einleitung

In den Materialwissenschaften gibt es ein Paradigma, welches vier zentrale Aspekte von Materialien miteinander in Verbindung bringt.

1. Struktur: atomare, molekulare Anordnung des Materials
2. Eigenschaften: chemische, elektrische, mechanische, physikalische Eigenschaften, die aus der Struktur entstehen
3. Herstellung: wie wird das Material hergestellt und weiterverarbeitet
4. Anwendung: wie verhält sich das Material unter gewissen Umständen

Charakterisierung hilft die obigen vier Elemente sowie deren Beziehungen zueinander besser zu verstehen und zu analysieren (siehe Abbildung 1-1). Durch anschließende Steuerung und Anpassung der vier Parameter können Materialien mit spezifischen Anforderungen entwickelt und optimiert werden (1).

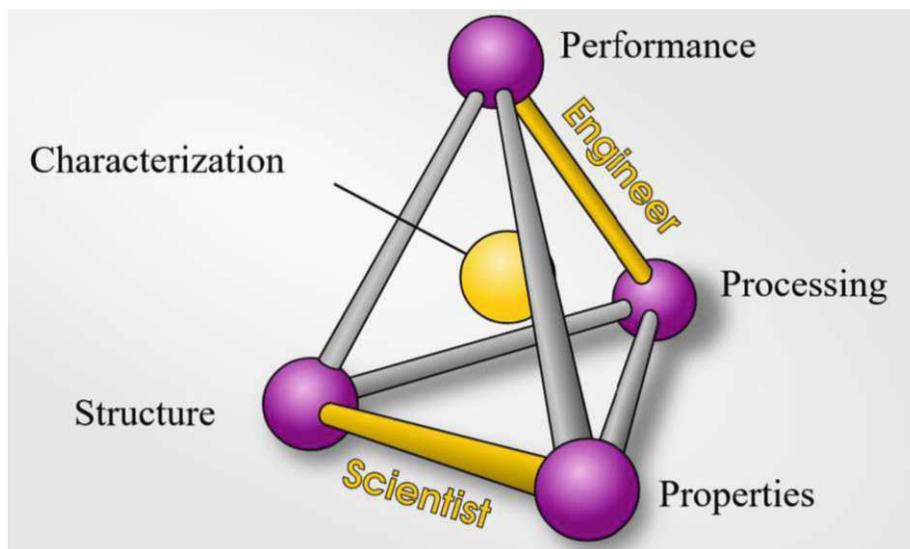


Abbildung 1-1: Materialtetraeda

Additive Fertigung oder auch 3D-Druck bezeichnet ein Herstellungsverfahren, bei dem Materialien schichtweise aufgetragen werden, um aus ihnen ein dreidimensionales Objekt zu erzeugen. In der Oberfläche, welche vom Laser bestrahlt wird, reagieren die im Harz gelösten Photoinitiatoren und starten die Photopolymerisation. Die Aushärtung beginnt und das Harz wird fest.

Aufgrund der großen Gestaltungsfreiheit in der Konstruktion und der präzisen Fertigung von Bauteilen gewinnt der 3D-Druck in immer mehr Branchen an Bedeutung. Ein wesentlicher Nachteil des Herstellungsverfahrens liegt in den thermomechanischen Eigenschaften der verwendeten Photopolymere. Zur Bestimmung der geeigneten Einsatzgebiete eines bestimmten Polymers ist eine Analyse seiner molekularen Struktur notwendig, um die thermomechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Änderungen in der Struktur erfordern eine besondere Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit des Photopolymers, insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit für den 3D-Druck. Wie in Abbildung 1-1 dargestellt, bilden diese drei Aspekte die Basis des Material-Tetraeders und stehen in einer wechselseitigen Beziehung zueinander.

Die additive Fertigung wird zunehmend nicht nur für die Herstellung von Prototypen und Kleinserien genutzt, sondern findet vermehrt Anwendung bei der Produktion individualisierter Produkte. Beispiele hierfür sind Zahnschutz für den Sport, Zahnschienen in der Zahnmedizin, körperangepasste Sensoren sowie Stützstrukturen für das Zellwachstum in vivo. Diese Beispiele verdeutlichen die breite Anwendbarkeit der 3D-Drucktechnologie. Allerdings ist die anfängliche Auswahl an verfügbaren Photopolymeren relativ begrenzt.

Der Einsatz bisher bekannter hochvernetzter amorpher Photopolymere hat vermehrt zu mechanischem Versagen unter Belastung geführt. Besonders die Sprödigkeit, die geringe Bruch- und Schlagfestigkeit sowie die limitierte Fähigkeit zur Energieabsorption stellen weiterhin strukturelle Herausforderungen bei diesen Materialien dar.

Ein Vorteil amorpher Photopolymere liegt in ihren optischen Eigenschaften, wie Transluzenz, die durch ihre homogene, nicht-kristalline Struktur bedingt ist. Durch das Fehlen von kristallinen Phasen und anderen Heterogenitäten zeigen sie eine gleichmäßige Lichtdurchlässigkeit. Die starke Vernetzung dieser Materialien führt zu einer hohen Härte, allerdings geht dies oft mit einer relativ niedrigen Streckgrenze einher, was zu einem frühzeitigen Versagen bei Überschreiten der maximalen Belastung führt.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, die Struktur von Photopolymeren zu verändern, um leistungsstarke Materialien zu erhalten (2). Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Polymers ist die Bruchzähigkeit, die den Widerstand eines Materials gegen einsetzendes Risswachstum angibt. Im Grunde gibt es vier Möglichkeiten die Bruchzähigkeit eines Polymers zu verbessern:

1. Starke physikalische Bindungen ermöglichen Verschiebungen einzelner Atome/Moleküle, wodurch Energie dissipiert und die Streckgrenze erhöht wird. Je höher das Streckniveau, desto mehr Energie wird freigesetzt.
2. Ein hohes Molekulargewicht ermöglicht es Polymeren Verfestigungsmechanismen durch Verformung zu durchlaufen. Verfestigung durch Verformung funktioniert nur wenn die aufgebrachte Last eine Neuorientierung und Ausrichtung der Ketten in Richtung der Belastung bewirkt.
3. Reversibel öffnende und schließende physikalische Bindungen sind vorteilhaft, um Atomen/Molekülen das Gleiten und somit eine hohe Bruchdehnung zu ermöglichen. Die interne geometrische Struktur ist zusätzlich entscheidend, ob die atomaren Komponenten leicht gleiten können.
4. Heterogenitäten eignen sich besonders gut, um Spannungsspitzen an der Rissfront abzuschirmen. Bei Spannungszunahme beginnt die umliegende Matrix zu fließen und Energie zu dissipieren, welches die Rissausbreitung verlangsamt.

In Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), einem Blockcopolymer, treten drei der vier Verfestigungsmechanismen auf. Die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen, die einsetzende Verfestigung durch Verformung aufgrund der hochmolekularen Ketten und die ausgeprägte Heterogenität durch das Vorhandensein der weichen Butadien-Gruppen im Material geben ABS seine charakteristischen Materialeigenschaften wie eine hohe Bruchdehnung.

Es wurde festgestellt, dass sich mikrostrukturelle Heterogenisierung am besten zur Optimierung von Photopolymeren eignet (3). Hierzu gibt es zwei grundlegende Herangehensweisen, die physikalische und die chemische Heterogenisierung.

Bei der physikalischen Heterogenisierung stehen vor allem Füllstoffe, wie eingebrachte Nanopartikel im Vordergrund, um schlussendlich Verbundwerkstoffe zu erhalten. Diese Heterogenisierung basiert auf physikalischen Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräften) und/oder hierarchischer Mikrostrukturierung.

Chemische Heterogenisierung resultiert aus der spezifischen chemischen Struktur eines Makromoleküls, wie beispielsweise teilkristalline Polymere oder Blockcopolymere. Die chemische Struktur ist dafür verantwortlich, ob Phasenseparation, Kristallisation und/oder weitere strukturelle Änderungen während des Polymerisationsprozesses (photopolymerisationsinduzierte Phasentrennung (PhIPS), interpenetrierende Netzwerke (IPN)) stattfinden und entstehen.

Erwähnenswert ist, dass durch physikalische Heterogenisierung Anwendungen möglich sind, welche mit chemischer Heterogenisierung nicht möglich wären und umgekehrt. Durch den Einsatz von chemischer Heterogenisierung ist es möglich Phasenseparation auf einem mikro- bis nanostrukturellen Niveau anzuwenden, wodurch verbesserte Materialeigenschaften entstehen, das Material aber transparent bleibt. Die Transparenz eines Materials mit eingebrachten Domänen kann erhalten werden, so lange diese nicht größer als die Wellenlänge des Lichtes sind (3). Überschreiten die Heterogenitäten diese Größe, wird Licht gebrochen und das Material erscheint opak.

Zur Charakterisierung der neu entwickelten Photopolymere und ihrer Struktur sind Analysemethoden erforderlich, die nicht nur optische, sondern auch physikalische Informationen über die Nanostruktur liefern. In diesem Zusammenhang spielt das Atomkraftmikroskop (AFM) eine zentrale Rolle. Aufgrund seines Funktionsprinzips ermöglicht das AFM die Abtastung der Oberfläche mittels einer feinen Spitze, wobei gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften der Probe erfasst werden. Dies erlaubt die Unterscheidung und Charakterisierung von eingebrachten oder entstandenen Heterogenitäten innerhalb der Polymermatrix.

Für eine erfolgreiche Analyse mit dem AFM ist jedoch eine sorgfältige Oberflächenpräparation von entscheidender Bedeutung. Bereits Oberflächenrauigkeiten im Nanometerbereich können die Ergebnisse der AFM-Messungen signifikant beeinflussen. Daher soll die Vorabpräparation der Probenoberfläche durch Ultramikrotomie genauer untersucht werden, um optimale Bedingungen für die AFM-Analyse zu gewährleisten.

In dieser Arbeit werden verschiedene Vertreter heterogener Photopolymere für die Analyse mittels AFM vorbereitet. SBS, ein Material mit ähnlichen Eigenschaften wie ABS, diente aufgrund seiner Mikrostruktur als Ausgangspunkt für die Übertragung der strukturellen Merkmale technischer heterogener Thermoplaste auf lichtgehärtete Duroplaste (4). Weiters werden semikristalline, füllstoffverstärkte und phasenseparierte Materialien bezüglich ihrer Mikrostruktur mittels AFM untersucht. In vorangegangenen Versuchen wurde die Oberfläche durch Schleifen und Polieren für nachfolgende AFM-Messungen vorbereitet. Die Phasenbildaufnahmen der polierten Proben wiesen Inhomogenitäten und Schmierstellen im Material auf. Es konnte nicht geklärt werden, ob diese Defekte bereits vor dem Polierprozess existierten oder ob sie durch den Prozess selbst verursacht wurden. Darüber hinaus waren Schleif- und Polierriefen deutlich sichtbar, was den analysierbaren Bereich für die AFM-Messung einschränkte. Daher wird in dieser Arbeit ein optimiertes Verfahren zur Oberflächenpräparation untersucht, das auf der Ultramikrotomie basiert, um eine bessere Voraussetzung für die nachfolgende Charakterisierung zu schaffen.

1.1 Polymere

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien lassen sich in verschiedene Materialgruppen unterteilen, wobei alle, bis auf die semikristallinen Proben, eine (teilweise) amorphe Mikrostruktur aufweisen. Durch das Untersuchen von verschiedenen (technischen) Polymeren wird versucht, die positiven thermomechanischen Eigenschaften in künftige Photopolymere mittels chemischer/physikalischer Heterogenisierung einzubringen.

1.1.1 Blockcopolymere

Blockcopolymere sind kovalent verbundene Polymerketten, die aus Homopolymeren bestehen, welche aus verschiedenen Monomeren hergestellt werden. Ihre mechanischen Eigenschaften können direkt auf ihre Zusammensetzung und Nanostruktur zurückgeführt werden. Einer der bekanntesten Vertreter ist Styrol-Butadien-Styrol (SBS) triblock-Copolymer ein thermoplastisches Elastomer (TPE) bestehend aus den beiden Monomeren Styrol und Butadien (siehe Abbildung 1-2). Die beiden Bestandteile weisen weit auseinanderliegende Glasübergangstemperaturen (T_G) auf, was in einem breiten Spektrum an Einsatztemperaturen resultiert. Aufgrund der geordneten mikrophasenseparierten Strukturen weist SBS gute mechanische Eigenschaften bezüglich Festigkeit, Steifigkeit, Zähigkeit, usw. auf. Abhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Bestandteile sind gute optische Eigenschaften, eine hohe Transparenz, erzielbar. Weitere wichtige Materialeigenschaften des SBS sind eine hohe Adhäsions- und Kohäsionskraft und eine gute elastische Rückstellung, welches auf ein hohes Elastizitätsmodul schließen lässt (5). Das Blockcopolymer zeigt bei Raumtemperatur (RT) ein Verhalten ähnlich dem eines vernetzten Elastomers. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die flexiblen Butadien Blöcke, welche eine T_G von zirka $-100\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen, beidseits von Styrol-Blöcken mit einer T_G von etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ eingeschlossen sind.

Einsatzgebiete dieses Materials sind sehr vielseitig und reichen von Schuhsohlen bis hin zu Klebstoffen im Hygienebereich.

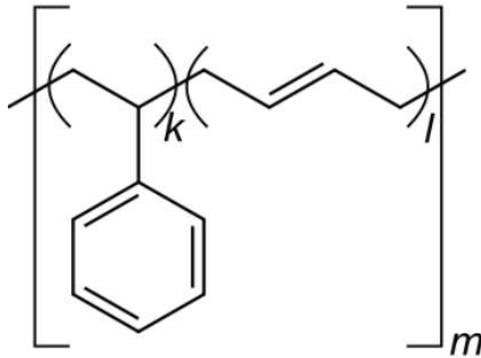


Abbildung 1-2: chemische Struktur SBS

1.1.2 Semikristalline Proben

Die meisten technischen Polymere sind teilkristallin, wie etwa Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polyethylenterephthalat (PET), besitzen kristalline Domänen in einer weichen, amorphen Matrix. Eine ideale Kristallinität zu erreichen wird meist durch das Vorhandensein von langen aliphatischen Ketten verhindert. Durch die weiche Phase kann sich das Material bei Belastung bis zu einem gewissen Grad dehnen, wobei die Ketten aneinander vorbeigleiten, bis die maximale Dehnung der amorphen Kette zwischen zwei kristallinen Domänen vorliegt.

Wichtige Materialparameter, welche das Kristallisationsverhalten beeinflussen sind die chemische Zusammensetzung der Hauptkette und die Polymerarchitektur. Entscheidend für die Semikristallinität sind die Materialbehandlung und -verarbeitung.

1.1.3 Nanopartikel gefüllte Polymere

Als physikalische Heterogenitäten werden Füllstoffe in Photopolymeren eingebracht, welche viele Materialeigenschaften, wie thermomechanisches Verhalten, Kriechverhalten, Transluzenz, elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Bei der Auswahl des möglichen Füllstoffes ist auf Größe, Farbe und Geometrie zu achten. Weiters muss auf mögliche Auswirkungen der Füllstoffe geachtet werden, da diese die Aushärtungstiefe und Präzision durch Lichtstreuung und -absorption beeinträchtigen können. Um reproduzierbare Ergebnisse und gleichbleibende Teile zu gewährleisten, muss auf eine homogene Verteilung des Füllstoffs während des gesamten Druckprozesses geachtet werden.

Meist werden in physikalisch heterogenisierten Photopolymeren Füllstoffe im Nanomaßstab den Harzen beigemischt, was den Vorteil der guten Dispersion bietet. Dadurch wird der Kontakt mit der Matrix verbessert und negativen Auswirkungen wie beispielsweise einer Herabsetzung der Formgenauigkeit der gedruckten Endverbrauchsteile entgegengewirkt.

Durch die Beimischung von Nanofüllstoffen sollen Steifigkeit und Zugfestigkeit der Photopolymere erhöht werden. Der Einsatz von Core-Shell-Partikeln (CSP) bietet weitere Vorteile wie beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, welche durch den Aufbau der Partikel, ein weicher Kern eingebettet in einer harten Schale, hervorgerufen wird. Da die oberflächlichen chemischen Eigenschaften der CSP-Schalen einstellbar sind, kann eine gute Haftung zwischen Partikel und Matrix hergestellt werden.

1.1.4 Phasenseparierte (Meth)acrylat basierte Photopolymere

Ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Bruchzähigkeit besteht darin, Heterogenität im Polymer, ohne den Einsatz externer Geräte zu erzeugen. Dies kann durch einen Prozess erreicht werden, der als photopolymerisationsinduzierte Phasentrennung (PhIPS) bezeichnet wird. Für den erfolgreichen Einsatz von PhIPS ist es notwendig, Photopolymergemische zu verwenden, deren chemische Eigenschaften sich ausreichend voneinander unterscheiden, um eine deutliche Phasentrennung zu ermöglichen. Wichtige Faktoren dabei sind die Viskosität, der Brechungsindex und die Photopolymerisationsrate. Es muss außerdem berücksichtigt werden, dass Vernetzungsreaktionen und Gelierungstendenzen die Mikrostruktur stabilisieren können, bevor die Diffusionsprozesse vollständig abgeschlossen sind. Dies könnte zu einer unzureichenden Phasentrennung führen und die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigen. Eine vorzeitige Gelierung, die eine Reduktion der freien Energie verursacht, kann die Diffusionsrate erheblich senken und Phasentrennungen auf der Nanometerskala hervorrufen. Dies wiederum minimiert die Streuung von sichtbarem Licht an den Phasengrenzen. Die resultierenden Strukturen bieten anpassbare mechanische Eigenschaften, die auf den Wechselwirkungen zwischen weichen und harten (Methacrylat) Phasen basieren. Die so entstandenen Domänen sind in der Lage, die Energie, welche mit der Rissausbreitung einhergeht, zu absorbieren, wodurch die Bruchdehnung und -zähigkeit erhöht werden, ohne die Festigkeit oder Steifigkeit zu beeinflussen.

1.2 AFM

1.2.1 Konzept

Bei der Atomkraftmikroskopie (AFM) wird eine feine Spitze über die Oberfläche der Probe bewegt, wodurch die Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Spitze gemessen werden. Die vertikale Bewegung der Spitze über die Probe wird aufgezeichnet und in ein Topographiebild umgewandelt. Vorteile dieser Charakterisierungsmethode sind die hohe Auflösung der Topographie bis in den Nanometerbereich und die präzise Feststellung der im Material vorhandenen Heterogenität. Die Rasterung kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen:

- Kontakt-Modus: Messspitze in direktem Kontakt zur Oberfläche
- Intermittierenden-Modus: Messspitze berührt während der Messung wiederkehrend die Oberfläche
- Nicht-Kontakt-Modus: Messspitze schwingt über Oberfläche

Abhängig vom gewählten Modus erfährt die zur Abtastung der Oberfläche gewählte Balkenfeder samt Spitze (Cantilever) unterschiedliche Wechselwirkungen.

Zur Ermittlung der Mikrostruktur der Bruchfläche wird ein XE7 AFM des Herstellers Park Systems im „tapping mode“ oder auch intermittierenden Modus verwendet (siehe Abbildung 1-3). Hierbei wird der Cantilever mit dessen jeweiliger Resonanzfrequenz oszillierend über die Oberfläche der Probe bewegt (6). Durch an- und abstoßende Wechselwirkungen mit der Oberfläche wird beim Scannen die Resonanzfrequenz des Systems verändert, welches sich auf die Schwingungsamplitude und die Phase auswirkt. Eine geringere Schwingungsamplitude, als jene welche zuvor eingestellt wurde, deutet auf eine Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche hin. Wird im Vorfeld eine konstante Dämpfung festgelegt, kann die Höhenregelung der Spitze über der Probe so geregelt werden, dass die Werte in Z-Richtung aufgetragen über den Ort die Topographie der Probe darstellen (7).

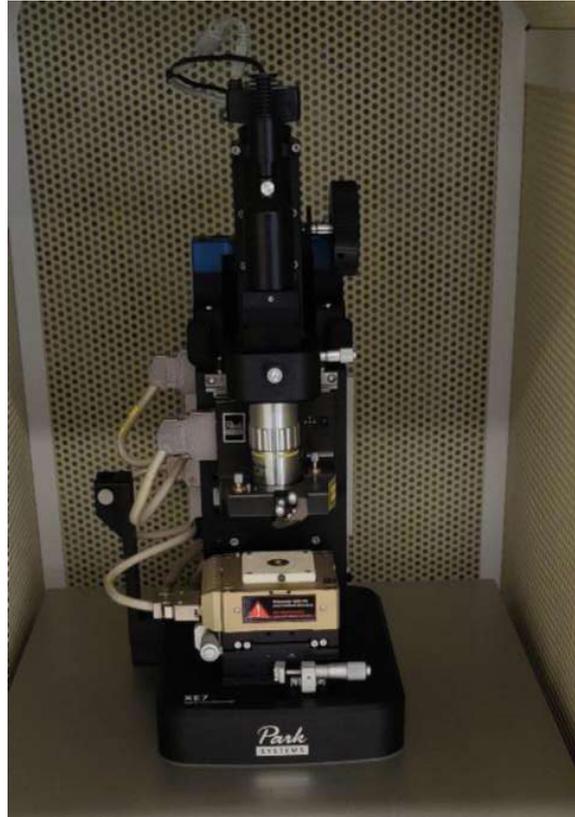


Abbildung 1-3: XE7 AFM

Der intermittierende Modus ist vor allem gut für Materialien geeignet, welche weicher sind und bei Kontakt verformt werden würden. Weiters wird durch das Tapping die Spitze geschont und kann länger verwendet werden. Bei der Untersuchung mittels AFM werden Topographieabbildungen und Phasenbilder erstellt.

Hintergrund der Phasenbilder ist die Phasenverschiebung zwischen externer Anregung des schwingenden Cantilevers und dessen Reaktion auf die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche. Die so entstehende Phasenverschiebung steht in direktem Zusammenhang mit der lokalen Energiedissipation an der Oberfläche.

Hierbei ist der Sinus der Phasenverschiebung proportional zur Menge der dissipierten Energie, welche von der Spitze auf die Probenoberfläche übertragen wird (8). Abhängig von den mechanischen Eigenschaften, ändert sich die Phasenverschiebung und ist bei elastischen Materialien größer als bei unelastischen (siehe Abbildung 1-4) (9).

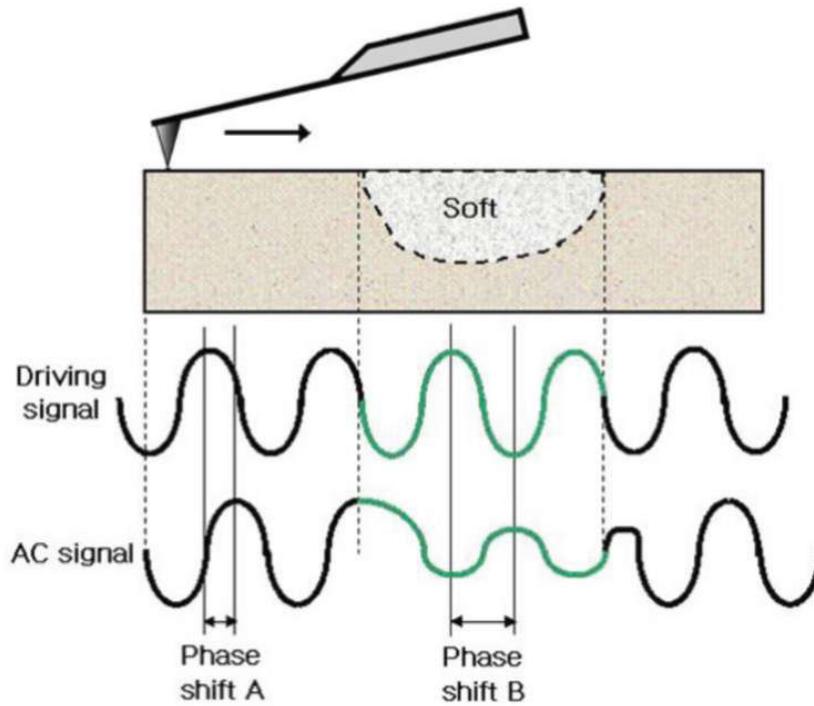


Abbildung 1-4: Prinzip der Phasenbilderstellung (9)

Durch Schatten oder große Höhenunterschiede in der Topographie entstehen Artefakte im Phasenbild, da fälschlicherweise eine Änderung der Dämpfungseigenschaften der Probe erkannt wird.

1.2.2 Kraft-Abstand-Kurven

Mithilfe eines AFMs besteht die Möglichkeit, sogenannte Kraft-Abstand-Kurven zu erfassen. Dies erfolgt durch das Absenken eines zuvor kalibrierten Cantilevers auf die Probenoberfläche, das gezielte Aufbringen einer definierten Kraft und das anschließende Entfernen des Cantilevers. Während dieses Vorganges wird die auf die Spitze wirkende Kraft als Funktion der Position der Spitze aufgezeichnet. Durch Analyse dieser Kurven können wichtige Größen wie die Oberflächenadhäsion sowie der Elastizitätsmodul des untersuchten Materials mit präziser Genauigkeit und Ortsauflösung bestimmt werden. Um Artefakten durch Umfeldeinflüsse entgegenzuwirken, werden meist mehrere Kurven aufgenommen, aus welchen anschließend eine Durchschnittskurve gebildet wird (7).

Mit dem verwendeten Park Systems XE7 AFM werden diese Kraft-Abstand-Kurven mit dem PinPoint™ Nanomechanical Mode erzeugt. In diesem Modus wird der Annäherungs- und Rückzugsprozess des Z-Scanners im Vergleich zur herkömmlichen Kraft-Volumen-Kartierung um den Faktor zehn beschleunigt, wobei gleichzeitig Präzision und Genauigkeit beibehalten werden. Weiters werden im Gegensatz zum traditionellen Kontaktmodus laterale Scherkräfte beseitigt, da XY- und Z-Scanner voneinander entkoppelt sind, was eine präzise Bewegung im PinPoint™ Nanomechanical Mode gewährleistet. Abhängig vom gewählten Berechnungsmodell (Hertz, JKR, DMT) werden Elastizitätsmodul, Adhäsionskraft, Deformation, Steifigkeit und einiges mehr automatisch berechnet (siehe Abbildung 1-5) (10).

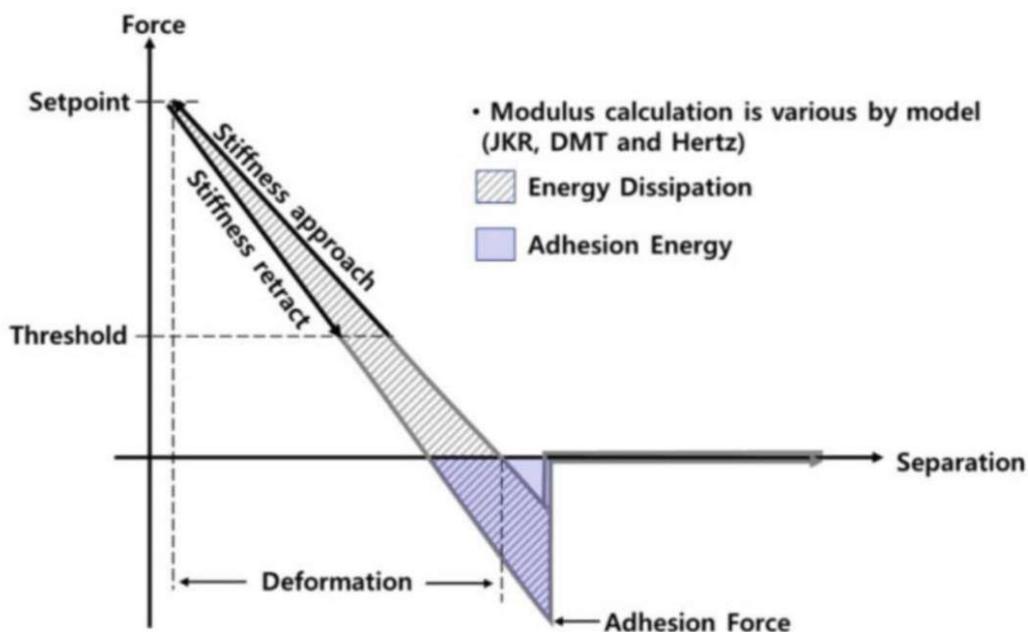


Abbildung 1-5: Kraft-Abstandskurven mittels PinPoint Mode (10)

Grundsätzlich wären Topographiemessungen der Bruchflächen ohne vorgenommener Probenpräparation mittels Mikrotomie möglich. Bei zu großer Rauigkeit der Oberfläche entstehen ungewollte Artefakte, welche auf die Geometrie und Materialeigenschaften der Spitze zurückzuführen sind. Die Topographie wird falsch abgebildet und in dem Prozess kann des Weiteren die sensible Spitze beschädigt werden. Weiters werden glatte Oberflächen für eine präzise Darstellung der Phasen benötigt. Aus diesen Gründen werden die in dieser Arbeit untersuchten Proben mittels Mikrotomie oberflächlich präpariert, bevor sie anschließend unter dem AFM charakterisiert werden.

1.3 Mikrotomie

Grundprinzip eines Mikrotoms ist die Abtragung von Schichten der Oberfläche mittels Schneidwerkzeugen, um Schnittbilder zu erstellen. Historisch wurden die ersten Mikrotome dazu benutzt, biologische Proben, welche in Paraffinwachs eingebettet wurden, dünn aufzuschneiden und anschließend unter einem Mikroskop zu durchleuchten.

In der Materialwissenschaft werden hauptsächlich Rotationsmikrotome, vor allem Ultramikrotome eingesetzt (siehe Abbildung 1-6). Hierbei wird die zum Antrieb benötigte Drehbewegung in eine geradlinige Bewegung umgewandelt, welche, je nach Ausführung, den Proben- oder Messerhalter bewegt (11).

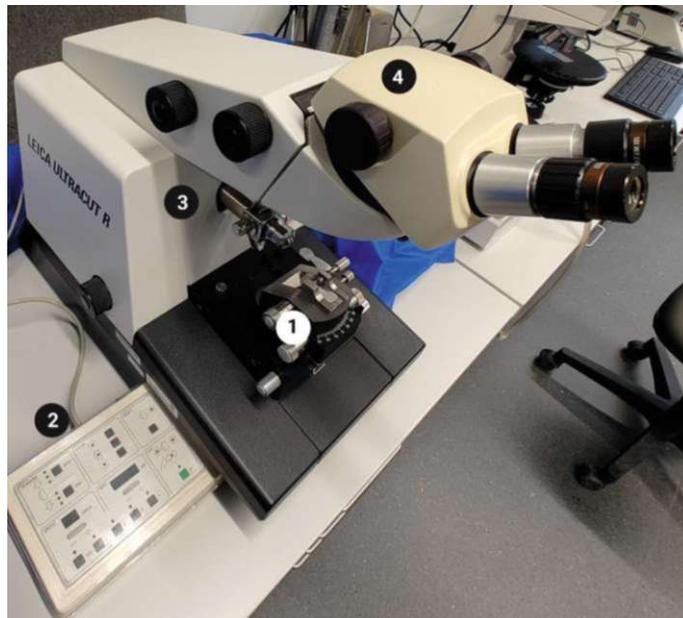


Abbildung 1-6: Mikrotom Leica Ultracut R, 1 Messerhalter, 2 Steuerung, 3 Probenhalter, 4 Optik

Durch die Verwendung von Ultramikrotomen kann die Schichtdicke auf wenige Nanometer eingestellt werden, um möglichst dünne Schnitte zu erhalten. Die Proben können vor dem eigentlichen Schnitt mittels eines Trimmessers in ihrer Fläche reduziert werden. Grundsätzlich wird versucht, die Schnittflächen möglichst klein zu halten, damit die Messer geschont werden und weniger Kraft auf der Schneidkante anliegt. Dadurch wird eine flüssigere Schneidbewegung erzielt und ein Reißen an der Probe vermindert.

1.4 REM

Zur optischen Darstellung der Bruchflächen nach der Zugprüfung wird eine Hälfte der gebrochenen Proben mittels Rasterelektronenmikroskops (REM) genauer untersucht. Hierbei soll die unbearbeitete Bruchfläche charakterisiert und anschließend analysiert werden. Dieses Vorgehen kann in Kapitel 4 REM – Bildgebung nachgeschlagen werden.

Durch den Einsatz des REMs wird ein zweidimensionales Bild erzeugt, das auf den detektierten Elektroneninteraktionen mit der Probenoberfläche basiert. Dieses Bild liefert primär Informationen über die Oberflächenstruktur und die chemische Zusammensetzung der Probe, abhängig vom jeweiligen Detektor. Im Gegensatz zur Atomkraftmikroskopie (AFM) wird jedoch kein direktes Höhenprofil der Oberfläche abgebildet. Weiters können mittels REMs die einzeln vorkommenden Phasen nicht dargestellt werden, außer sie sind optisch eindeutig voneinander unterscheidbar. Mechanische Eigenschaften der Oberfläche können ebenfalls nicht beurteilt/gemessen werden, weshalb aus diesen Gründen die Messung mittels AFMs parallel vorgenommen wird.

Voraussetzungen für die Darstellung mittels REMs sind vakuumfeste Materialien, welche eine leitende Oberfläche aufweisen. Da Kunststoffe ohne Beimengung von leitenden Materialien einen nicht-leitenden Charakter aufweisen, müssen sie vor dem Elektronenbeschuss im REM mit beispielsweise Gold bedampft werden. Hierzu wurden sie für eine Minute, in einem Abstand von vier Zentimeter zu der Kathode im Vakuum bedampft/besputtert (12).

2 Probenpräparation

Für die durchgeführte AFM-Messung wurden die Proben vorab mittels Mikrotomie oberflächlich präpariert. Hierbei wird eine dünne Schicht mittels Schneidwerkzeug, bestehend aus Glas oder Diamant, abgetragen. Durch diese Methode konnten die Präparationsschritte des Schleifens und Polierens eliminiert werden, was gleichzeitig die Entstehung von Schleif-Artefakten verhinderte. Die Qualität der Probenoberfläche ist dabei von verschiedenen Faktoren abhängig, darunter das angewendete Mikrotomieverfahren, die Wahl des Mikrotoms selbst und die eingesetzten Schneidwerkzeuge. Die Auswahl des geeigneten Mikrotoms richtet sich nach Kriterien wie der gewünschten Schnittdicke, dem verwendeten Einbettmaterial, den spezifischen Materialeigenschaften der Probe und den Anforderungen an die Herstellung von Einzel- oder Serienschnitten (11).

Die Auswahl des passenden Mikrotoms stellt somit einen essenziellen Schritt dar, um den individuellen Anforderungen der Probenpräparation gerecht zu werden und eine optimale Qualität der Probenoberfläche für die nachfolgende AFM-Messung zu gewährleisten.

2.1 Funktionsweise

Prinzipiell weisen alle Mikrotome eine Probenhalterung, eine Messerhalterung und einen Gerätekörper mit verbautem Vorschubmechanismus auf. Abhängig von der Art/dem Typ des Mikrotoms unterscheidet sich, ob die Probe den Messern oder die Messer der Probe angenähert werden (11).

Folgende Mikrotome wurden für die Präparation der untersuchten Proben verwendet:

Microm HM 360 mit Kryokammer (siehe Abbildung 2-1)

- Schnittdicke: 250nm – 500µm
- Vorschub: 0 – 400mm/s
- Messer: Glasmesser

Leica Ultracut R

- Schnittdicke: 5nm – 5µm
- Vorschub: 0,2 – 90mm/s
- Messer: Diatome Diamantmesser

RMC PowerTome PT-PC

- Schnittdicke: 5nm – 15µm
- Vorschub: 0,1 – 100mm/s
- Messer: Diatome Diamantmesser

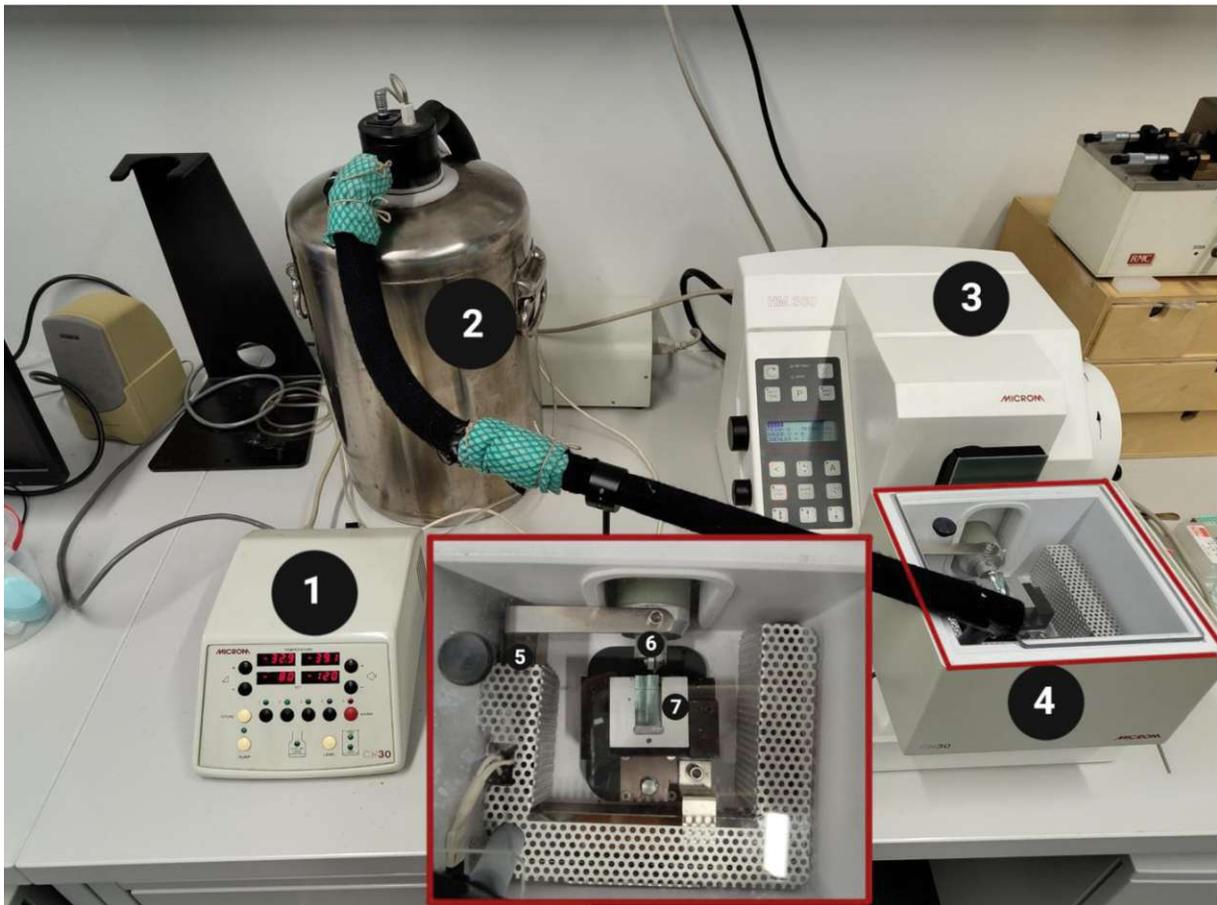


Abbildung 2-1: Microm HM 360 mit Kryokammer, 1 Steuerung, 2 Tank mit LN₂, 3 Gerätekörper, 4 Kryokammer, 5 LN₂ Reservoir, 6 Probenhalter, 7 Messerhalter mit eingespanntem Glasmesserpaar

Wie aus der obigen Aufzählung entnommen werden kann, ist das Microm HM 360 nicht für dünne und präzise Abtragungen vorgesehen, weshalb es nur anfangs für die Präparation von SBS und die der semikristallinen Proben verwendet wurde. Darüber hinaus glich kein Glasmesser dem anderen (Abbildung 2-7 bis Abbildung 2-9), weshalb die Reproduzierbarkeit eines zuvor getätigten Schnittes nicht gegeben war, was auch in Verbindung mit der Abnutzung der Schneidkante gebracht werden kann.

Die Präparation der Proben wurde anfangs trocken durchgeführt, da der Schnitt für weitere Untersuchungen wie beispielsweise mit einem TEM nicht benötigt wurde. Im späteren Verlauf der Arbeit, durch eine Schulung am FELMI Graz, erwies sich das Nassschneiden als äußerst hilfreich gegen das Entstehen von Artefakten auf der Probenoberfläche. Näheres dazu im Kapitel 2.3 Optimierung der Mikrotomieprozesse.

Es wurde beschlossen, für die anschließende AFM-Messung die mikrotomierte Probenoberfläche und nicht die abgetragenen Schnitte zu verwenden. Das erspart eine zusätzliche Trocknung der Dünnschnitte und erleichtert die Handhabung während der Messung mittels AFM. Anders als bei histologischen Proben wurde auf ein Einbettmaterial verzichtet, da die Probengeometrie ausreichend für eine gute Einspannung im Probenhalter war.

Die Auswahl der Schneidwerkzeuge hängt primär von den zu präparierenden Materialien ab. Bei der Verwendung von Glasmessern besteht das Risiko, dass die scharfe Kante beim ersten Schnitt brechen kann, insbesondere wenn die Probe eine hohe Härte aufweist. Dies kann zur Bildung von Riefen und Markierungen im Schnitt führen, die in der nachfolgenden AFM-Messung unerwünschte Artefakte generieren. Im Vergleich dazu neigt die Schneide von Diamantmessern dazu, nur bei unsachgemäßem Gebrauch zu brechen und kann über einen längeren Zeitraum verwendet werden, ohne dass es zu einem vorzeitigen Versagen kommt.

Bezüglich der Diamantmesser des Herstellers Diatome werden einige Parameter vorgegeben, wie etwa der Freiwinkel von 6° oder die maximale Vorschubgeschwindigkeit von 1mm/s. Diese Parameter wurden nicht geändert beziehungsweise wurde versucht sie nicht zu überschreiten.

Um ein gelungenes Schnittbild und somit eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erhalten, müssen zuerst essenzielle Parameter am Mikrotom eingestellt werden. Wie oberhalb erwähnt, sind Freiwinkel und maximale Vorschubgeschwindigkeit bereits fixiert. Die fehlenden Parameter sind Messer- und Proben temperatur, Schnittdicke und der verwendete Vorschub.

Wichtig, bevor auf den jeweiligen Parameter eingegangen wird, die Ein- und Feststellung des jeweiligen Parameters erfolgt pro Probe/für das jeweilige Material. Ändert sich die Probe, ändert sich die Probengeometrie, weshalb Schnittdicke und Vorschub erneut angepasst werden müssen. In den meisten Fällen reicht es, die Temperatur der Messer und der Probe für das jeweilige Material einzustellen.

Ebenfalls können Umwelteinflüsse das Schnittverhalten des Mikrotoms beeinflussen, vor allem Temperaturschwankungen im Raum oder das Einbringen von äußeren Schwingungen.

- **Messer- und Proben temperatur**

Dies betrifft hauptsächlich das Kryoschneiden. Beim Schneiden in RT sind sowohl die Messer als auch die Probe gleich auf RT temperiert.

Beim Kryoschnitt von elastomerartigen Materialien wird in der Literatur meist empfohlen, dass die Messer wärmer als die Probe sind, um ein Antauen an der Schneide zu ermöglichen, was zu einem besseren Schnittergebnis führen soll (11). Leider wird dabei nicht erwähnt, ab wann ein Material als „elastisch“ gilt, weshalb hier ebenfalls ausgetestet werden muss, ob sich ein Erwärmen der Messer rechnet. Diese Methode hat den Nachteil, dass die Probe beim Vorübergleiten des Messers leicht angewärmt wird, weshalb für die Kühlung der Probe mehr LN₂ verbraucht wird. Weiters muss darauf geachtet werden, die Messer im Standby, falls möglich, weiter von der Probe zu entfernen und nicht auf deren Höhe zu lassen.

Aus dem nachfolgenden Kapitel 2.2 Durchführung ist ersichtlich, dass lediglich bei der Mikrotomie von SBS und den semikristallinen Proben die Messertemperatur höher als jene der Probe war. Hierbei dürfte es sich um die benötigte Elastizität der Materialien handeln, welche in der Literatur erwähnt wird.

- **Schnittdicke und Vorschub**

Die Einstellung der beiden Parameter geht Hand-in-Hand und müssen wie bereits oben erwähnt für die jeweilige Probe eingestellt werden. Nachdem die Probe auf die benötigte Größe getrimmt wurde, kann mit Abtragsmesser an die Probe angefahren werden. Damit ist das schrittweise Antasten vom Messer zur Probenoberfläche gemeint. Hierbei kann sich anhand des Lichtspaltes zwischen Probe und Schneide orientiert werden, ob man gerade oder schräg an die Probe anfährt, beziehungsweise wie weit die Schneide von der Probe noch entfernt ist (16) (siehe Abbildung 2-2). Kurz bevor das Messer die erste Schicht der Probe abträgt, können für den automatischen Vorschub die Schnittfenster eingestellt werden. Durch die Einstellung dieser wird der Zeitpunkt festgelegt, ab welchem das Mikrotom mit dem eingestellten Vorschub Schichten der Probe abtrennt.

Wurde die erste Schicht abgetragen, müssen anhand akustischer und optischer Analyse der Probe die Schnittdicke und der Vorschub eingestellt werden. Hierzu tastet man sich von kleinen Werten hinauf zu größeren, ab welchen die Schnitte keine unerwünschten Artefakte, wie die später erwähnten Querrillen, aufweisen.

Anhand der Färbung der abgetragenen Schnitte kann die Dicke dieser ermittelt werden. Ist der Schnitt grau, weist er eine Dünne von < 60 nm auf. Erscheint er blau, ist er dicker als 190 nm.

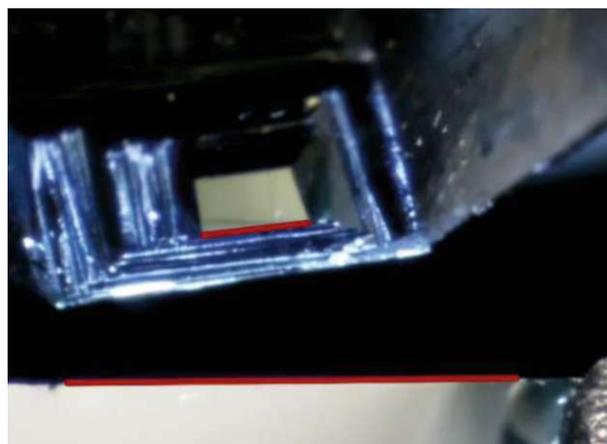


Abbildung 2-2: Lichtspalt zwischen Messer und Probe, schräge Annäherung (rote Linien sind nicht parallel) (16)

- **Verwendetes Messer**

Die Schnittergebnisse sind stark abhängig vom verwendeten Messer. Für die Mikrotomie gibt es unterschiedliche Messerarten, beispielsweise Glas-, Diamant-, Stahl- oder Hartmetallmesser. Für die Ultramikrotomie relevant sind lediglich Glas- und Diamantmesser.

Hierbei sei erwähnt, dass ein gut- und neugebrochenes Glasmesser meist bessere Schnitte liefert als ein Diamantmesser. Nachteil von Glasmessern ist der schnelle Verschleiß der Schneide und die Sprödigkeit dieser. Besonders bei heterogenen Materialien kann beim Durchschneiden von harten Phasen die Schneide eines Glasmessers schnell brechen, weshalb bei heterogenen Materialien ein Diamantmesser empfehlenswerter ist.

Des Weiteren muss der Messerwinkel beachtet werden. Dieser ist bei Diamantmessern auf der Wanne aufgedruckt und gibt an, in welchem Winkel die Schneide geschliffen wurde. Ein größerer Winkel ist für harte Materialien besser, da dadurch das Messer weniger verschleißt und mit größerem Vorschub geschnitten werden kann. Für elastomerartige Materialien sollte ein geringerer Messerwinkel gewählt werden, damit dieses besser durch das Material schneiden kann und somit ein schönerer Schnitt entsteht.

2.2 Durchführung

2.2.1 SBS

Es handelt sich hierbei um Dynasol Calprene 743 der Dynasol Group, welches ein Butadien/Styrol Verhältnis von 57/43 und eine lineare Struktur aufweist (siehe Abbildung 2-3). Des Weiteren besitzt es einen vergleichbaren E-Modul wie die später verwendeten phasenseparierten Photopolymere (5). Vorversuche wurden mit SBS durchgeführt, um die Möglichkeit und Methodik der Mikrotomie von elastischen Materialien zu prüfen. Das Ausgangsmaterial war ein Granulat, welches mittels Heißpressen bei 180°C, einer Abkühlrate von 10°C/min und einem Druck von bis zu 100 kN in Form gepresst wurde. Aus den 1,5 mm dicken Platten wurden anschließend die zu mikrotomierenden Proben ausgeschnitten.

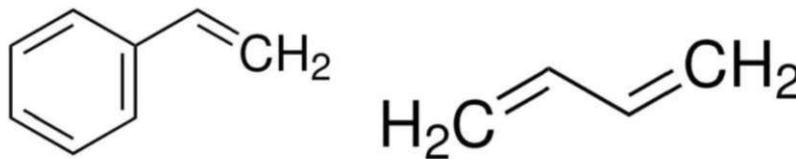


Abbildung 2-3: Bestandteile SBS, links: Styrol, rechts: Butadien

Bei der Probenpräparation wurden konsequent zwei Glasmesser eingesetzt. Während eines als Trimmmesser fungierte, kam das andere für den abschließenden Schichtabtrag zum Einsatz. Die Glasmesser wurden unmittelbar vor der Probenpräparation durch das Brechen von Glasstäben hergestellt. Dieser Vorgang resultierte in der Bildung von Messerkanten mit einem Neigungswinkel von 45°, die eine äußerst präzise Schneidregion aufwiesen, welche in Abbildung 2-4 in grün zu sehen ist. Die entstandene Bruchkante zeigte oft eine asymmetrische Struktur, wodurch der Brechprozess mehrmals wiederholt werden musste, um zwei nutzbare Glasmesser zu erhalten.

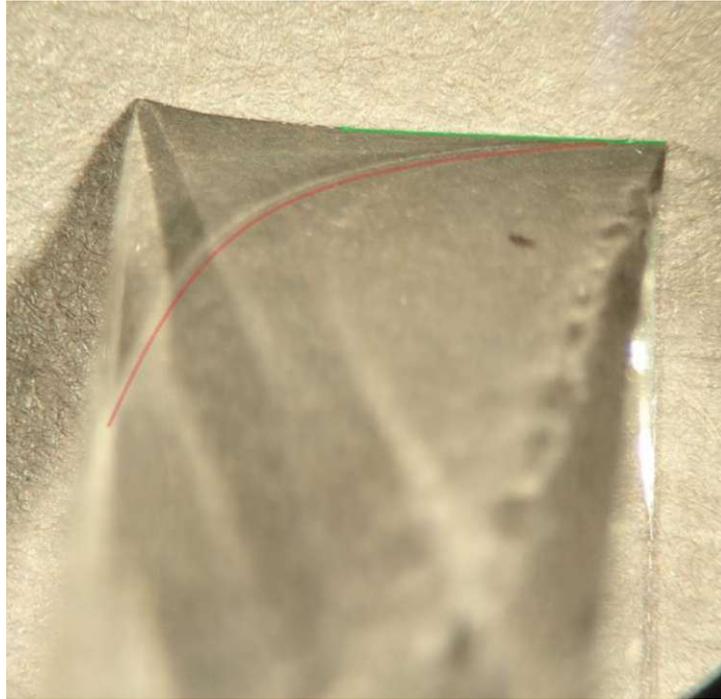


Abbildung 2-4: Spannung im Glasmesser (rot), schärfste Region (grün)

Ursprünglich wurde versucht, die SBS-Proben bei RT unter Verwendung von Glasmessern im Microm HM 360 zu schneiden. Dies erwies sich als nicht praktikabel, da die Messer am Polymer rissen anstatt es zu schneiden. Darüber hinaus führten die Schneidkräfte trotz sorgfältiger und fester Einspannung im Probenhalter zu elastischer Verformung der Proben. Das Polymer erwies sich als zu elastisch, um bei RT geschnitten zu werden, weshalb eine Kryokammer integriert wurde. Im Vorfeld wurden verschiedene Quellen herangezogen, welche ein ähnliches Vorgehen der SBS Mikrotomie aufwiesen (17) (18).

Durch Kühlung von Probe und Messer auf Temperaturen von bis zu $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ mithilfe von flüssigem Stickstoff (LN₂) wurden anschließend die Schnitte durchgeführt. Dabei wurde wie in einigen Quellen angegeben die Messertemperatur höher als die Proben temperatur eingestellt. Dies soll dafür sorgen, dass die Schneidkante des Messers mit weniger Kraft in das Material eindringt und infolgedessen sowohl das Material als auch die Messerkante geschont wird. Auf einen automatischen Vorschub wurde verzichtet, um durch manuelle Einstellung von Schnittdicke und Vorschub ein präziseres Gefühl für das zu schneidende Polymer zu ermöglichen und die Schonung der Messer zu fördern.

Nach mehreren Versuchen bei unterschiedlichen Proben- und Messertemperaturen mit einer Schnittdicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ (Tabelle 1 entnehmbar) konnten bereits optisch zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 1: Parameter zur SBS Mikrotomierung (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt)

Versuch	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]
1	2	-120	-80
2	2	-100	-80
3	2	-80	-80
4	2	-100	-100
5	4	-120	-100
6	4	-100	-100

Die beste (grün hinterlegt) und die schlechteste Oberfläche (rot hinterlegt) (siehe Tabelle 1) können Abbildung 2-5 entnommen werden.



Abbildung 2-5: Oberfläche der Versuche, oben: 4 (in Tabelle 1 grün hinterlegt) und unten: 6 (in Tabelle 1 rot hinterlegt)

Wie aus Abbildung 2-5 entnommen werden kann, ist durch den geringeren Freiwinkel und die, verglichen zur Proben temperatur, höhere Messertemperatur ein schöneres Ergebnis entstanden. Durch den fixen Glasmesser-Bruchwinkel von 45° wurde mit einer Verringerung des Freiwinkels versucht, einen geringeren Messerwinkel zu erzeugen, da das für elastische Materialien, wie bereits oben beschrieben, besser geeignet wäre. In Kombination mit der höheren Messertemperatur entsteht eine artefaktfreie Schnittfläche, durch welche das Schmelzverhalten im Materialinneren ersichtlich ist.

2.2.2 Semikristalline Proben

Weiters wurden semikristalline Polymere, welche von Dipl.-Ing. Michael Göschl, Mitglied der Forschungsgruppe Polymerchemie und Technologie E163-02-1 der TU-Wien bereitgestellt wurden, auf die Mikrotomiefähigkeit untersucht. Die genaue Zusammensetzung der Polymere ist nicht bekannt, die Ergebnisse einer im Vorfeld durchgeführten DMA (Abbildung 2-6) wurden übermittelt und gaben Aufschluss darüber, dass die Proben in „hart“ (CHTT), „mittel“ (10% ETTMP) und „weich“ (20% ETTMP) eingeteilt werden können. Mit einer Zunahme an Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (ETTMP) als multi-thiol Vernetzungsmittel, nimmt die Festigkeit des Materials ab, die Zähigkeit zu. Als Matrix wurde eine liquid-crystalline mixture (LCMn) mit einer Spacer-Länge von $n=6$ verwendet.

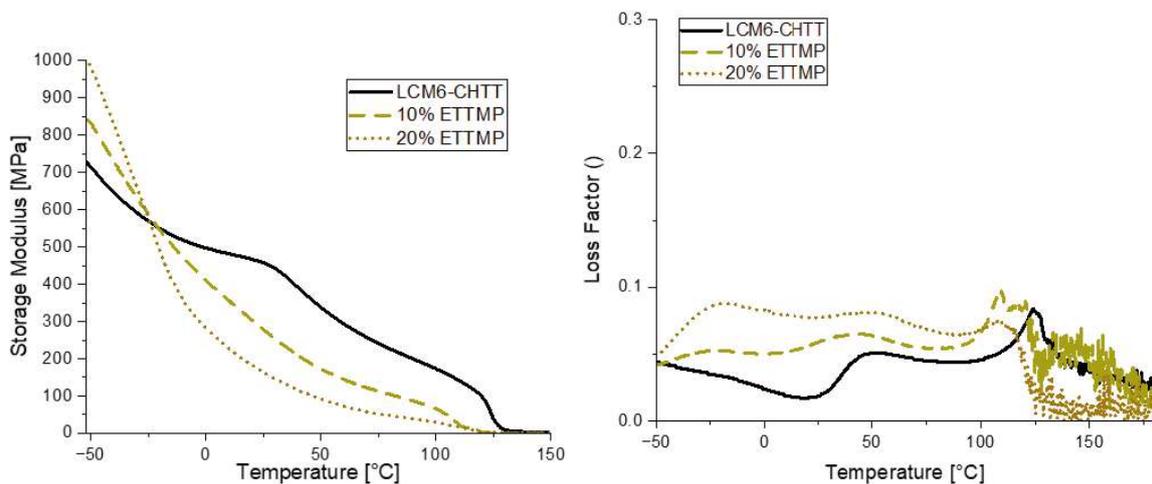


Abbildung 2-6: DMA der teilkristallinen Polymere

Bei optischer Betrachtung weisen die teilkristallinen Polymere eine grobporige Oberfläche auf. Anhand der DMA-Ergebnisse wurde entschieden, die Proben mittels Microm HM 360 mit integrierter Kryokammer zu schneiden. Eine Herausforderung hierbei stellte die Einspannung der Proben in den Probenhalter des Mikrotoms dar, da einige der Proben bereits bei unsachgemäßer Handhabung mittels bloßen Fingers zerstörbar waren.

Weiters waren die Probenoberflächen durch ihr äußeres Erscheinungsbild nur schwierig unter dem Lichtmikroskop zu klassifizieren. Durch die erhöhte Zähigkeit der Materialien wurde im zweistelligen Minusbereich mit den Schnittproben begonnen (siehe Tabelle 2) (19). Die besten Schnittergebnisse der jeweiligen Proben sind in Tabelle 2 grün hinterlegt dargestellt.

Tabelle 2: Parameter der teilkristallinen Proben (grün: bester Schnitt)

Material	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [µm]
CHTT	2	-80	-40	1
CHTT	2	-50	-30	1
CHTT	2	-50	-50	1
CHTT	2	-60	-50	1
10 ETTMP	2	-80	-40	1
10 ETTMP	2	-80	-60	1
20 ETTMP	2	-80	-80	1
20 ETTMP	2	-100	-100	1

Erneut wurde hierbei auf einen automatischen Vorschub verzichtet, da die Proben große Inhomogenitäten aufwiesen und auch auf diese schnell reagiert werden sollte, um weder Glasmesser noch Probe zu beschädigen. Anhand Abbildung 2-7 bis Abbildung 2-9 sind jeweils die besten Schnittergebnisse zu sehen. Zusätzlich sind die verwendeten Messerpaare abgebildet.

Anhand der bereits gewonnenen Erkenntnisse sind die in Tabelle 2 grün hinterlegten, gelungenen Schnittergebnisse einfach erklärbar. Der Freiwinkel ist gering, um insgesamt einen kleineren Messerwinkel zu erlangen, da dieser beim Glasstabbruch nicht einstellbar und auf 45° fixiert ist. Mit einer Schnittdicke von 1 µm gelangen Schnitte, bei welchen während des Schneidvorganges akustisch keine Quietsch- oder Scharrgeräusche entstanden. Dadurch konnte auf einen sorgsamen Umgang des Glasmessers geschlossen werden, sodass dieses nicht während des Schneidens absplitterte oder brach.

Weiters kann die Korrelation der Proben- und Messertemperatur mit der Härte der geschnittenen Materialien beobachtet werden. Je härter das Material, desto höher die Proben- und Messertemperatur und umgekehrt.



Abbildung 2-7: CHTT, links: gebrochenes Messer hinterließ Riefen in Oberfläche, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragsmesser

Anhand Abbildung 2-7 ist der eingetretene Fall eines abgesplitterten Messers zu erkennen. Der Ausbruch in der Schneide hinterließ im Material eine fortlaufende Riefe, welche auf die nachfolgende AFM-Messung keine Auswirkung hat, da genug makellose Fläche vorhanden ist.



Abbildung 2-8: 10ETTMP, links: leichte Marken in Oberfläche, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragsmesser

Die Qualität des Trimmessers hat Auswirkungen auf den finalen Schnittabtrag, wie in Abbildung 2-8 erkennbar ist. Hier war das verwendete Trimmesser nicht optimal gebrochen und hinterließ tiefe Rillen im Material, welche selbst nach dem finalen Abtrag noch in der Probenoberfläche zu sehen sind.

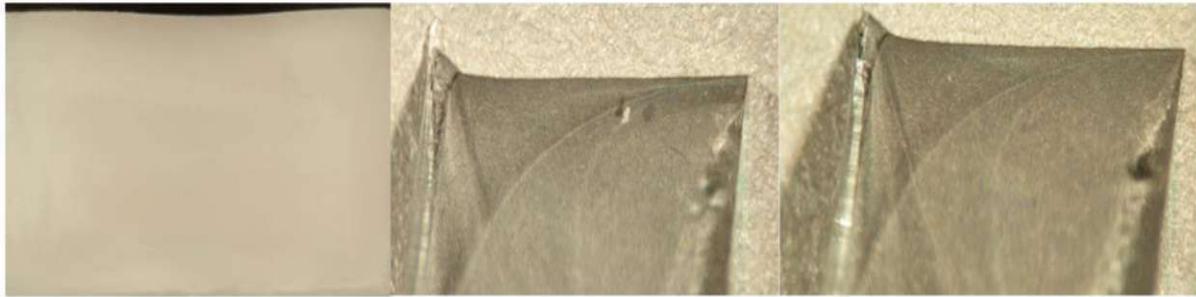
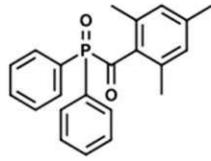


Abbildung 2-9: 20ETTTP, links: Oberfläche ohne Marken, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragsmesser

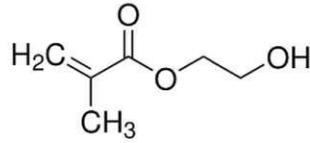
Sind alle einstellbaren Parameter ideal aufeinander abgestimmt können Ergebnisse wie in Abbildung 2-9 erreicht werden. Die Probenoberfläche weist keine sichtbaren Mängel auf und die Messer erlitten während des Schneidvorganges keinerlei Ausbrüche oder Abplatzungen an der Schneide.

2.2.3 Photopolymere mit CSP

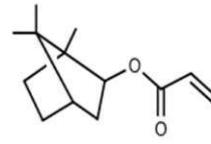
Durch das Einbringen von Core-Shell-Partikel (CSP) in die Matrix, werden Zugfestigkeit und Steifigkeit des Photopolymers verbessert. Die harte Schale stellt dabei sicher, dass sich die Partikel nicht anhäufen und eine Agglomeration verhindert wird. Trifft ein Riss auf diese Partikel, wird die Energie über die Matrix aufgenommen, während rund um die Partikel neue Mikrorisse entstehen. Die Fläche, welche die Energie aufnimmt, wird dadurch vergrößert und der eingehende Riss gestoppt (13) (14) (15). Als Matrix wurde ein Gemisch von Photoinitiatoren und Harze verwendet. Als Photoinitiator kam TPO-L, Ethyl (2,4,6-Trimethylbenzoyl) Phenylphosphinat zum Einsatz. Die verwendeten Harze waren XR-741MS von Bomar Oligomers, welches ein bifunktionales Polyester-Urethan-Methacrylat ist, sowie eine Mischung aus 80% Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) und 20% Miramer UA5216 von Miwon, ein aliphatisches Urethandiacylate mit 60 wt% Isobornylacrylat (IBOA) (siehe Abbildung 2-10). Als Core-Shell Partikel wurde EP XP Pulver von ALBIDUR eingesetzt.



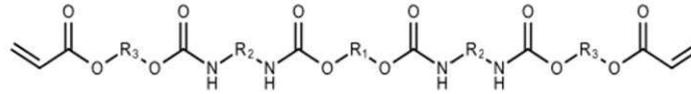
TPO



HEMA



IBOA



UDA (verdünnt mit IBOA)

Abbildung 2-10: chemische Strukturen, die in den Nanopartikel gefüllten Polymere vorhanden sind

Folgende Mischungen wurden untersucht:

Tabelle 3: Mischungsverhältnisse CSP

Mischung	XR741MS	HEMA	Mirammer	CSP	TPO
1	100 wt%	-	-	0 wt%	0,5 wt%
2	100 wt%	-	-	10 wt%	1 wt%
3	-	80 wt%	20 wt%	0 wt%	1 wt%
4	-	80 wt%	20 wt%	15 wt%	1 wt%

Die Mischungen ohne CSP dienen als Referenz, gegenüber jenen mit CSP.

Da diese Partikel im Größenbereich von wenigen Nanometer sind und man sie möglichst strukturerhaltend schneiden wollte, wurde das Leica Ultracut R verwendet. Durch dessen Schnittdickenbereich bis zu 5 nm und das Verwenden von Diamantmessern wurde versucht, eine möglichst glatte und feine Oberfläche zu erhalten. Weiters kann Zwecks Reproduzierbarkeit der Schnitte dasselbe Messer mehrfach verwendet werden.

Die ersten Versuche CSP Polymere zu mikrotomieren lieferten keine verwendbaren Resultate (siehe Abbildung 2-11).

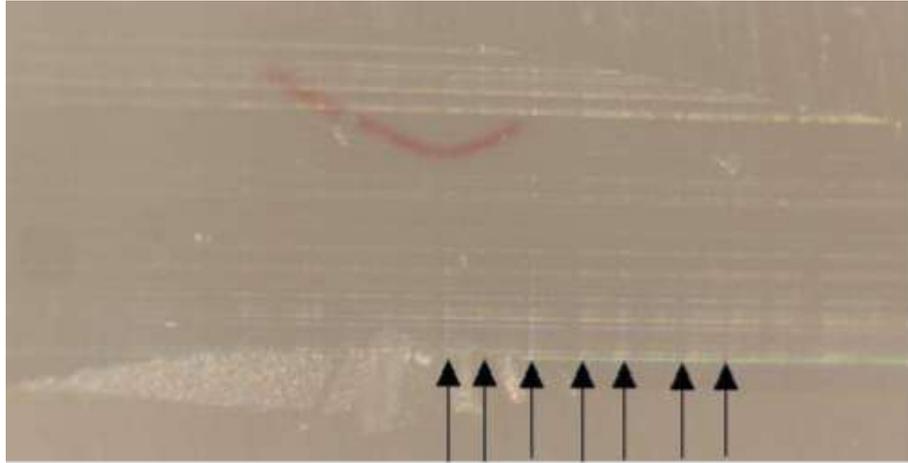


Abbildung 2-11: Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), Freiwinkel 0°, Pfeile auf Rattermarken

Die Oberflächen wiesen tiefe Riefen und periodische Rattermarken (siehe Abbildung 2-11) auf, welche auf den verwendeten Freiwinkel von 0° zurückzuführen sind. Es wurde versucht, jeden einstellbaren Parameter optimal an das Material anzupassen, dabei wurden unbeabsichtigterweise die vorgegebenen Parameter des Messerherstellers übergangen.

Nachdem die Parameter für das Schneidwerkzeug richtig eingestellt waren, wurden die Oberflächen glatter und die zuvor auffallenden periodischen Rattermarken reduzierten sich. Riefen blieben dennoch in der Oberfläche ersichtlich, weshalb das Diamantmesser, welches die letzte Schicht abtrug, gegen ein neues getauscht wurde.

Durch den Messertausch (Diatome MA1063) und den angepassten Freiwinkel (siehe Tabelle 4) erhielt man glatte und annähernd makellose Oberflächen. Bei Betrachtung mittels optischen Mikroskops vielen keine Makel auf den jeweiligen Oberflächen auf (siehe Abbildung 2-12)

Tabelle 4: angepasste Parameter

Mischung	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	MesserTemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
1	6°	RT	RT	400	0,2
2	6°	RT	RT	400	0,2
3	6°	RT	RT	400	0,2
4	6°	RT	RT	400	0,2

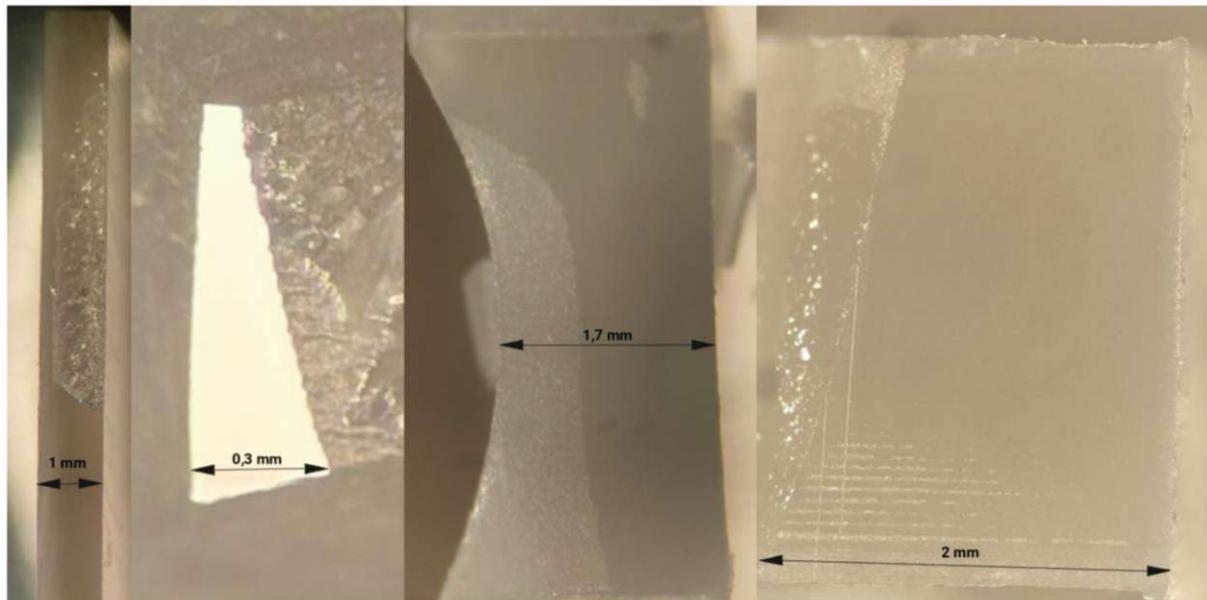


Abbildung 2-12: Parameter Tabelle 4, links Oberfläche Mischung 1 (XR-741MS), mittig links Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), mittig rechts Oberfläche Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), rechts Oberfläche Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP)

Die sichtbaren Rattermarken, welche auf der rechten Seite von Abbildung 2-12 zu sehen sind, entstanden mit dem alten, gebrauchten Messer. Um den Größenvergleich besser darzustellen wurden der Querschnitt in Abbildung 2-12 der jeweiligen Probe vermerkt. Zu beachten ist hierbei, dass bei der nachfolgenden AFM-Messung eine Fläche von $4 \mu\text{m}^2$ benötigt wird, weshalb der kleinste Probenquerschnitt von 0,3 mm ausreichend ist.

Nachdem die oben abgebildeten Proben zur AFM-Messung weitergeleitet wurden, fielen Rillen auf der Oberfläche quer zur Schnittrichtung auf. In diesem Stadium der Forschung war die Ursache der Querrillen unbekannt, ebenso wie mögliche Maßnahmen zu ihrer Reduktion. Erst als die nachfolgenden Proben von ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate (BisEMA) und Urethane Diacrylate (UDA) untersucht und erneut Querrillen festgestellt wurden, die eine Analyse mittels AFM unmöglich machten, wurde versucht, deren Entstehung zu verhindern.

Nachdem Erfolge bei den BisEMA- und UDA-Proben (siehe 2.2.4 BisEMA/UDA) zu verbuchen waren, wurden die CSP-Proben erneut mit angepassten Parametern mikrotomiert (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Parameteranpassung für Querrillenreduktion

Mischung	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
1	6	RT	RT	60	0,2
2	6	RT	RT	60	0,2
3	6	RT	RT	60	0,2
4	6	RT	RT	200	0,2

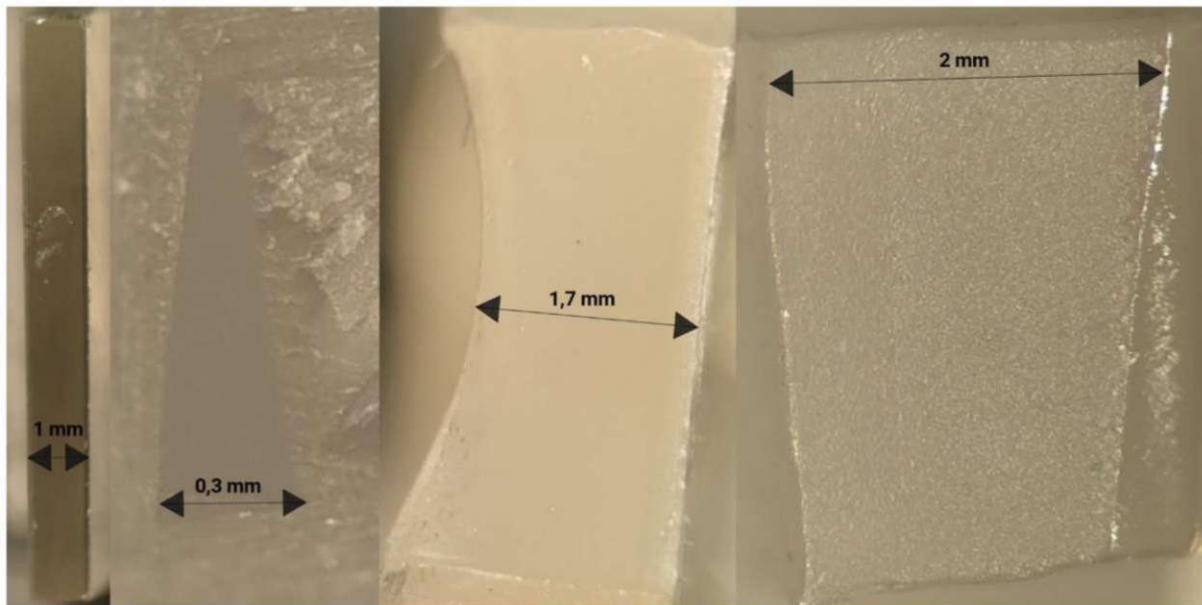


Abbildung 2-13: Parameter Tabelle 5, links Oberfläche Mischung 1 (XR-741MS), mittig links Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), mittig rechts Oberfläche Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), rechts Oberfläche Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP)

Wie in Abbildung 2-13 ersichtlich, sind keine sichtbaren Querrillen optisch erkennbar. Die Oberfläche von Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) war zunächst rauer als zuvor, wurde jedoch nach einem Ultraschallbad in Ethanol, bei dem nicht ausgehärtete Substanzen herausgewaschen wurden, glatter. Die resultierenden Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln 3 AFM – Bildgebung und 4 REM – Bildgebung dargestellt.

2.2.4 BisEMA/UDA

Als vielversprechend für die Verwendung im mechanisch anspruchsvolleren Bereich stellt sich die Mischung aus ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate (BisEMA) und aliphatischem Urethane Diacrylate (UDA) heraus. Als UDA wurde, wie bei den CSP-Proben, Miramer UA5216 von Miwon verwendet. Dabei ist es interessant zu beobachten, wie sich die mechanischen und morphologischen Eigenschaften mit den Mischungsverhältnissen ändern. Um die mechanischen Eigenschaften weiter zu verändern, wurden einigen Mischungen 4-Acryloylmorpholine (ACMO) beigemischt, welches ein Acrylat Monomer ist und gerne als Reaktivverdünner eingesetzt wird (siehe Abbildung 2-14). Durch dessen Verwendung wird die Viskosität herabgesetzt, um ein besseres Fließverhalten, veränderte Polymerisationsraten und eine leichtere Applikation zu ermöglichen. Die hier untersuchten Proben wurden sowohl mittels SLA als auch konventionell gegossen hergestellt. Die Mischungen sind Tabelle 6 zu entnehmen.

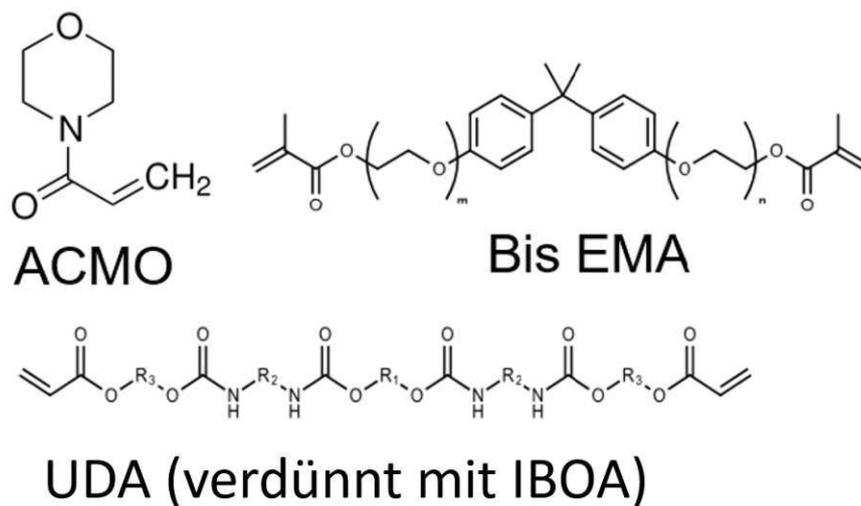


Abbildung 2-14: chemische Strukturen, die in den phasenseparierten (Meth)acrylat basierten Photopolymeren vorhanden sind

Tabelle 6: Mischungsverhältnisse Probe 1-8

Probe	BisEMA	UDA	ACMO	Art
1	100 wt%	0 wt%	0 wt%	Gegossen
2	90 wt%	10 wt%	0 wt%	Gegossen
3	80 wt%	20 wt%	0 wt%	Gegossen
4	70 wt%	30 wt%	0 wt%	Gegossen
5	60 wt%	40 wt%	0 wt%	Gegossen
6	50 wt%	50 wt%	0 wt%	Gegossen
7	35 wt%	35 wt%	30 wt%	Gegossen
8	35 wt%	35 wt%	30 wt%	Gedruckt

Probe 1 bis 6 wurden als Zugproben ausgeführt und vorab einer Zugprüfung unterzogen. Probe 7 und 8 wurden bei RT per Hand gebrochen. Die gebrochenen Hälften wurden anschließend aufgeteilt in jene für die REM-Bildgebung und jene für die anschließende Mikrotomie. Proben 7 und 8 wurden weiters ACMO als Reaktivverdünner beigemischt, wobei Probe 8 mittels SLA hergestellt wurde.

Im Vorfeld wurden mittels DMA einige Polymere, einschließlich bestimmter Kombinationen der genannten Monomere BisEMA und UDA untersucht, wodurch unter anderem die Glasübergangstemperaturen ermittelt wurden (siehe Abbildung 2-15).

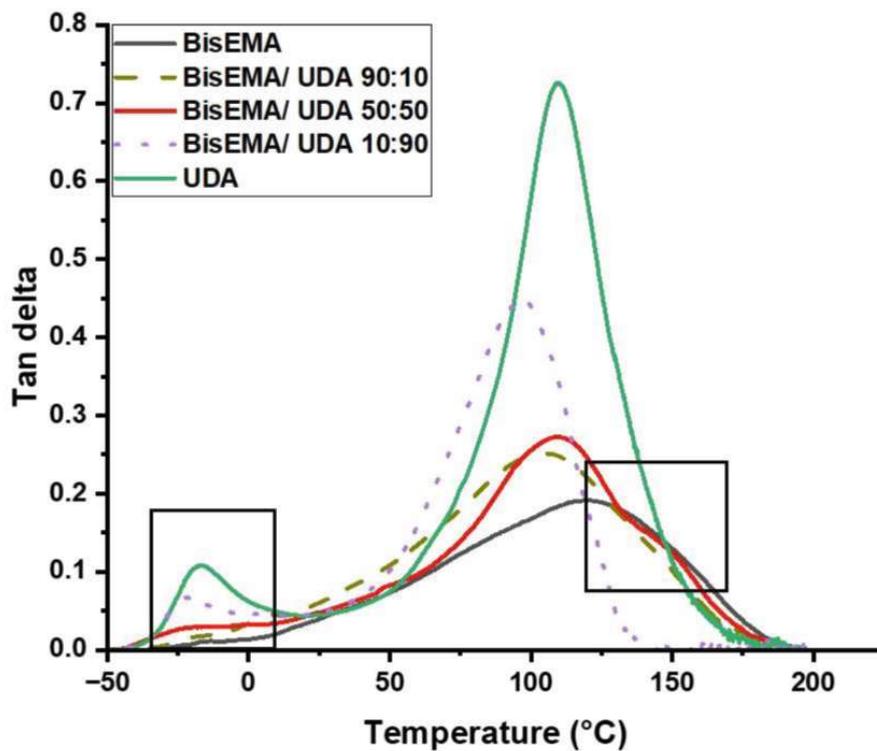


Abbildung 2-15: Tan Delta der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur

Ausgehend von den Glasübergangstemperaturen im zweistelligen Bereich und der notwendigen Qualität der entstehenden Oberflächen, wurde als Mikrotom das RMC PowerTome PT-PC verwendet.

Die Oberflächenpräparationen mittels RMC PowerTome PT-PC, wurden an der Universitären Serviceeinrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie der Technischen Universität Wien, Österreich durchgeführt.

- **Probe 1: BisEMA/UDA 100:00**

Die sprödeste aller BisEMA/UDA Proben durch ein Mischungsverhältnis von BisEMA/UDA 100:00, wurde diese mit den aus Tabelle 7 zu entnehmenden Parameter mikrotomiert. Anders als bei den zuvor mikrotomierten Materialien, machte es hier keinen Unterschied, ob sich die Messer- zur Probentemperatur unterschied. Zur Vereinfachung wurden beide Temperaturen auf den jeweiligen selben Wert eingestellt. An der mikrotomierten Oberfläche konnten einige Lufteinschlüsse erkannt werden (siehe Abbildung 2-16).

Tabelle 7: Parameter Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00) (grün: bester Schnitt)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
1	6	0	0	60	0,2
1	6	-20	-20	60	0,2

Durch die Sprödigkeit der Zusammensetzung aus 100wt% BisEMA, erwies sich das Trimmen als eine Herausforderung, da das Material gerne abplatze. Bei Erhöhung der Temperatur auf RT traten an der Probenoberfläche mögliche plastische Deformationen auf, weshalb bei den folgenden Schnitten weiterhin unter 0 °C geschnitten wurde. Mit Hilfe eines anderen Trimmessers, welches einen 45° Messerwinkel besitzt, wurde versucht, die Ausbruchproblematik zu verringern. Weiters wurde, um die Oberfläche zu verbessern, ein weniger oft verwendetes Diamantmesser für den finalen Schichtabtrag eingesetzt.

Der Messertausch resultierte darin, dass die Temperatur weiter reduziert werden konnte und bessere Oberflächen erzielt wurden. Ausbrüche konnten erfolgreich reduziert werden, oberflächliche Schneidriefen bestanden weiterhin und die querverlaufenden Rillen wurden dabei nicht reduziert, zu sehen in Abbildung 2-16.

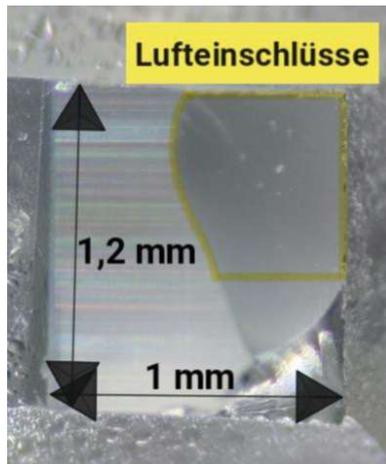


Abbildung 2-16: Parameter Tabelle 7 grün hinterlegt, Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00)

- **Probe 2: BisEMA/UDA 90:10**

Mit Erhöhung des UDA 10 wt% wurden die Schnitttemperaturen verringert, da das elastische Verhalten des Materials zunahm. Die verwendeten Mikrotomie-Parameter können der folgenden Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Parameter für Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10)

Probe	Freiwinkel [°]	Probestemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
2.1	6	-10	-10	60	0,2
2.2	6	-50	-50	60	0,2

Die so entstandenen Schnitte können Abbildung 2-17 entnommen werden. Wie bereits in der Abbildung vermerkt, entstanden Ausbrüche in der Oberfläche und stark abgegrenzte, sich periodisch wiederholende Querrillen prägen die Oberflächen.

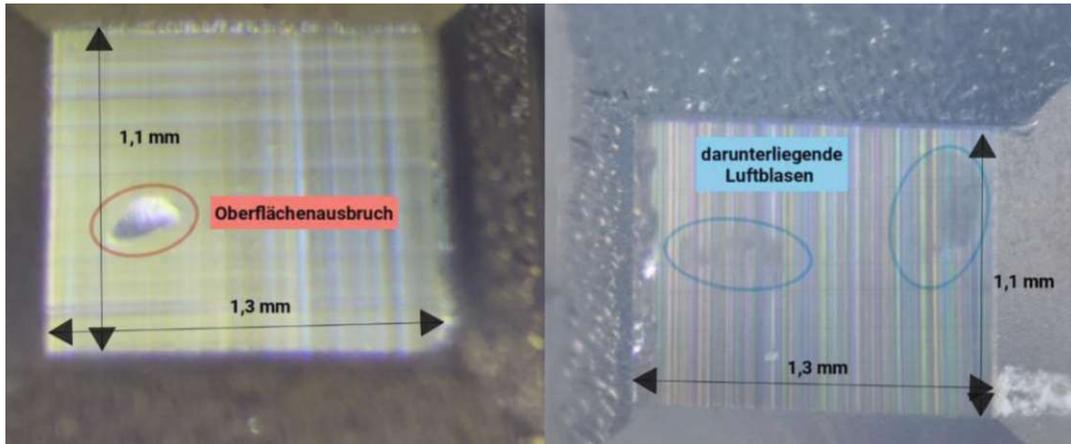


Abbildung 2-17: Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) Tabelle 8, links Probe 2.1, rechts Probe 2.2

- **Probe 3: BisEMA/UDA 80:20**

Bei erneuter Erhöhung des UDA-Anteils auf 20 wt% wird das elastische Verhalten des Materials erneut erhöht, was eine Reduktion der Schnitttemperatur bedeutet. Die genauen Mikrotomie-Parameter sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Parameter für Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
3.1	6	-10	-10	60	0,2
3.2	6	-80	-80	60	0,2

Die resultierenden Schnitte waren nicht ideal, augenscheinlich waren -10 °C Schnitttemperatur zu warm, denn die Probenoberfläche verschmierte, -80 °C schien zu kalt, da es auf einer Seite der Probe grobe Ausbrüche gab (siehe Abbildung 2-18).

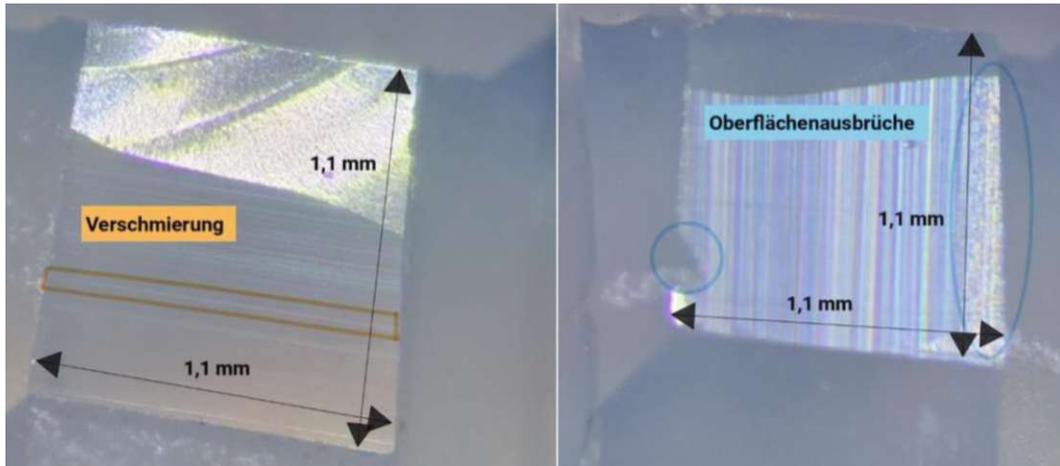


Abbildung 2-18: Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) Tabelle 9 , links Probe 3.1, rechts Probe 3.2

- **Probe 4: BisEMA/UDA 70:30**

Erneut wird der UDA-Anteil des BisEMA/UDA-Gemisches auf 30 wt% erhöht. Die Mikrotomie-Parameter können untenstehender Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 10: Parameter für Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
4.1	6	-20	-20	60	0,2
4.2	6	-80	-80	60	0,2

Wie bereits bei Probe 3 BisEMA/UDA 80:20 sind die Schnitttemperaturen nicht optimal. Gibt es bei Probe 4.1 Verschmierungen auf der Oberfläche, überziehen Mikroausbrüche bei Probe 4.2 die Oberfläche (siehe Abbildung 2-19).

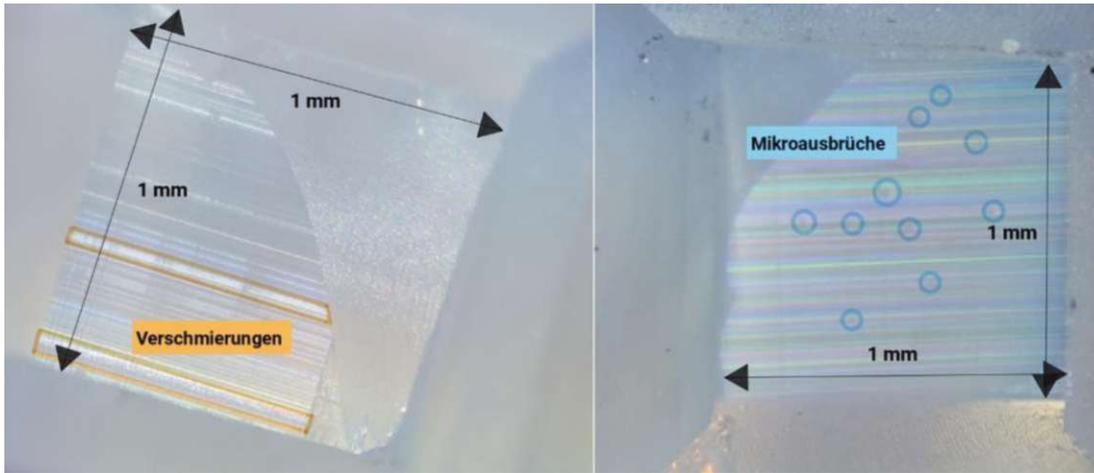


Abbildung 2-19: Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) Tabelle 10 , links Probe 4.1, rechts Probe 4.2

- **Probe 5: BisEMA/UDA 60:40**

Die für die Mikrotomie verwendeten Parameter können Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Parameter für Probe 5 (BisEMA/UDA 60:40)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
5.1	6	-50	-50	60	0,2
5.2	6	-100	-100	60	0,2

In dieser Probe waren Inhomogenitäten miteingegossen, welche in Abbildung 2-20 zu sehen sind. Während bei Probe 5.1 die Oberfläche Lufteinschlüsse und leichte Verschmierungen aufweist, weist jene von Probe 5.2 feine Risse entlang der äußeren rechten Kante auf. Weiters sind noch Lufteinschlüsse und Ausbrüche der Oberfläche sichtbar.

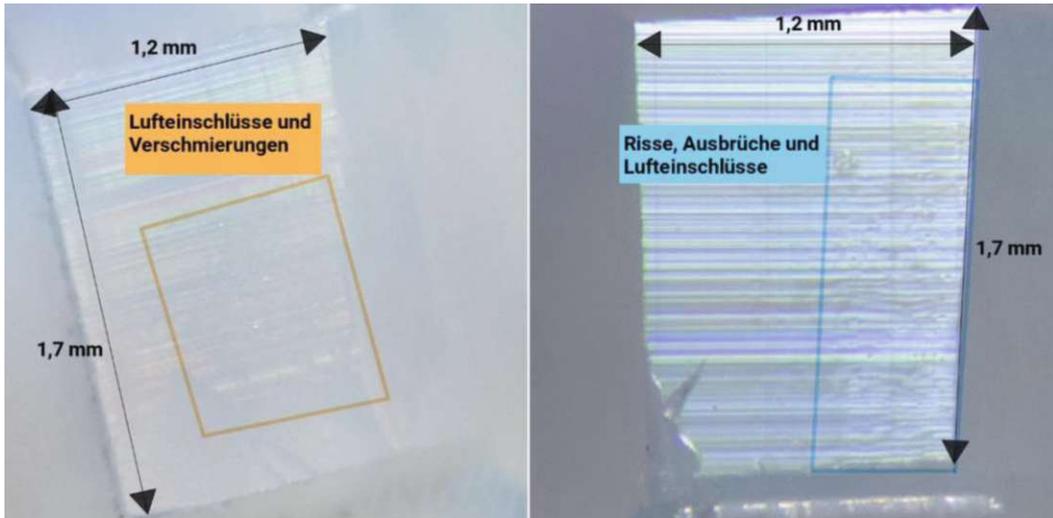


Abbildung 2-20: Parameter Probe 5 (BisEMA/UDA 60:40) Tabelle 11 , links Probe 5.1, rechts Probe 5.2

Nach der Probenpräparation der BisEMA/UDA 60:40 Mischung, hat man sich dazu entschlossen diesem Mischungsverhältnis nicht weiter nachzugehen. Die Materialeigenschaften zu jenen von Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) waren sehr ähnlich und differenzierten sich kaum von dieser.

- **Probe 6: BisEMA/UDA 50:50**

Die Gleichverteilung von BisEMA/UDA wird mit Probe 6 und einem Mischungsverhältnis von 50/50 erreicht. Probe 6 ist somit die zähste aller und wird mit den geringsten Schnitttemperaturen mikrotomiert, welche aus Tabelle 12 entnommen werden können.

Tabelle 12: Parameter für Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
6.1	6	-50	-50	60	0,2
6.2	6	-100	-100	60	0,2

Bei beiden Proben gab es in der Oberfläche Ausbrüche, bei Probe 6.1, welche bei höherer Temperatur geschnitten wurde, waren diese jedoch größer als bei Probe 6.2 (siehe Abbildung 2-21).

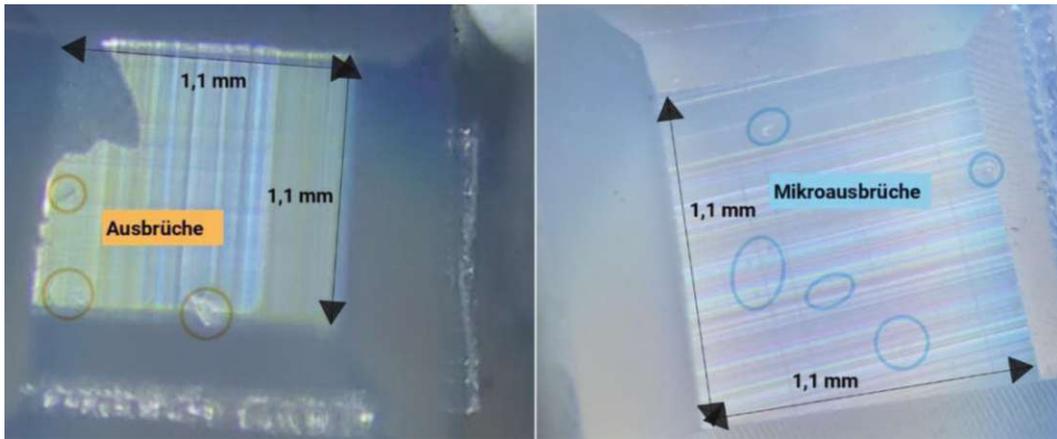


Abbildung 2-21: Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) Tabelle 12, links Probe 6.1, rechts Probe 6.2

- **Proben 7 & 8: BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30**

Da die Oberflächen für die Mikrotomie zu groß gewesen wären, wurden sie im Vorfeld mittels Trimmessers zurechtgeschnitten. Hierbei konnte bereits grob die Temperatur bestimmt werden, bei welcher sich das Material oberflächenschonend schneiden lässt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Parameter Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) und 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
7	6	-30	-30	60	0,2
8	6	0	0	60	0,2

Wie in der nachfolgenden Abbildung zu sehen ist, sind periodisch auftretende Querrillen und Schneidriefen ersichtlich. Die Riefen können auf das bereits oftmals verwendete Diamantmesser zurückgeführt werden. Sie stellen in der nachstehenden AFM-Messung keinen wesentlichen Nachteil dar, da sie dennoch Abtastbereiche in der Größenordnung von $4 \mu\text{m}^2$ erlauben (siehe Abbildung 2-22).

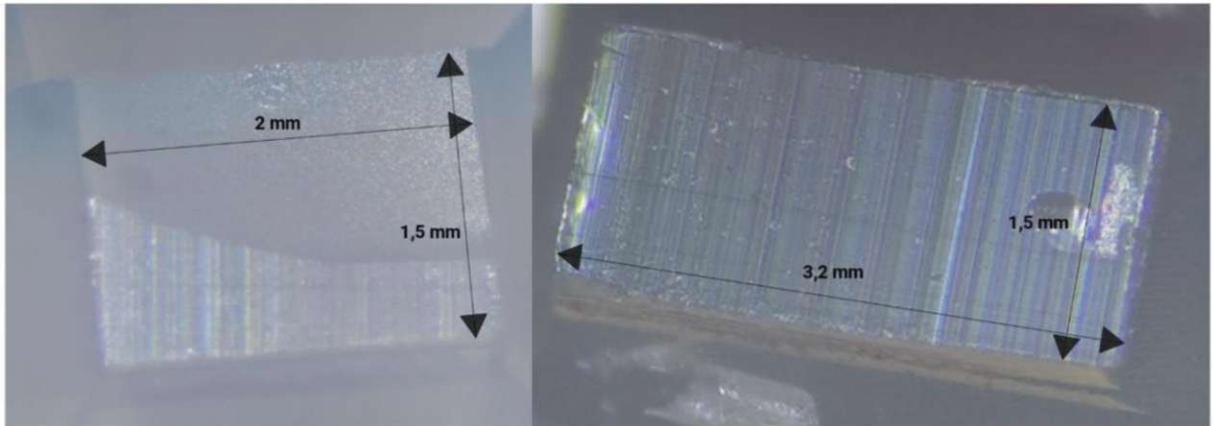


Abbildung 2-22: Parameter Tabelle 13, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)

- **AFM-Probleme**

Bei der oberflächlichen Analyse unter dem AFM wiesen alle Proben ohne ACMO-Anteil Probleme mit der „Tracking Performance“ der Oberfläche auf (mehr dazu Kapitel 3 AFM – Bildgebung). Grund hierfür war das Vorhandensein von periodisch wiederholenden und scharf abgegrenzten Querrillen (siehe Abbildung 2-23). Um der Entstehung dieser auf den Grund zu gehen, wurden sie mit Hilfe eines Zeiss Axiolmager-Mikroskops bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Probenoberflächen untersucht und der Querrillenabstand pro Probe 10-mal gemessen. Daraus wurde anschließend ein Mittelwert der jeweiligen Querrillenabstände pro Probe berechnet (siehe Tabelle 14).

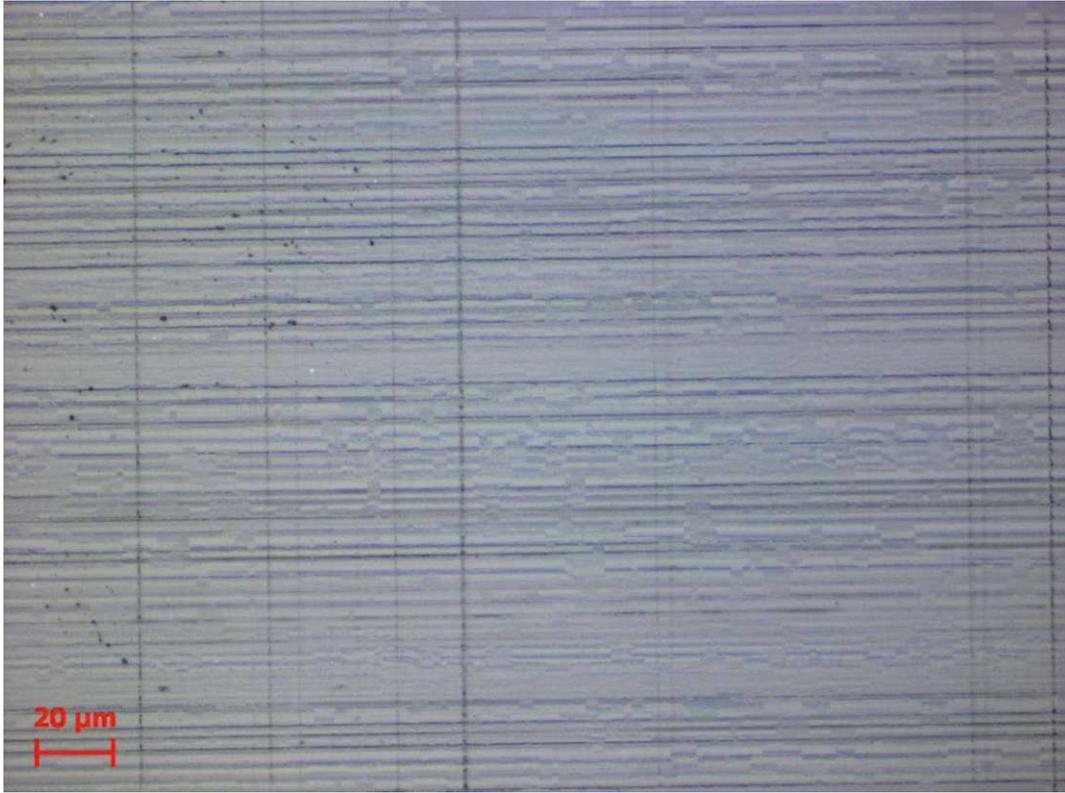


Abbildung 2-23: Querrillen Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), 50x Objektiv, 20x Okular

Die Vermessung ergab einen Zusammenhang zwischen den Querrillenabständen und der Zähigkeit des Materials. Je höher die Zähigkeit war, desto größer waren die Abstände der Querrillen (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Querrillenabstände

Probe	mittlerer Querrillenabstand [μm]
1	1,574
2	1,698
3	1,648
4	2,076
5	2,425
6	3,735

Diese können auf den Schneidvorgang selbst zurückgeführt werden. An der Schneidkante sammeln sich Kräfte an, welche das Messer durch das zu schneidende Material drücken. Abhängig vom Material der Probe sind einige Materialien elastischer und halten größere Kräfte aus. Dadurch entstehen „Knautschzonen“, bis die Kräfte an der Messerkante groß genug werden, und das Messer etwas weiter in das Material eindringen kann. Mit dem bloßen Auge sind diese nicht erkennbar, auch der Schneidvorgang läuft nicht stockend, sondern in einer flüssigen Bewegung ab. Eine weitere Ursache für die periodischen Marken kann das Prinzip des eingespannten Kragarmes sein (siehe Abbildung 2-24). Hierbei wird die eingespannte Probe als Balken betrachtet, welcher durch das Messer im Schneidprozess vertikal gebogen wird und dadurch federt (20). Um diesen Effekt zu reduzieren, kann die Probe kürzer eingespannt, die Vorschubgeschwindigkeit und die Schnittdicke angepasst werden.

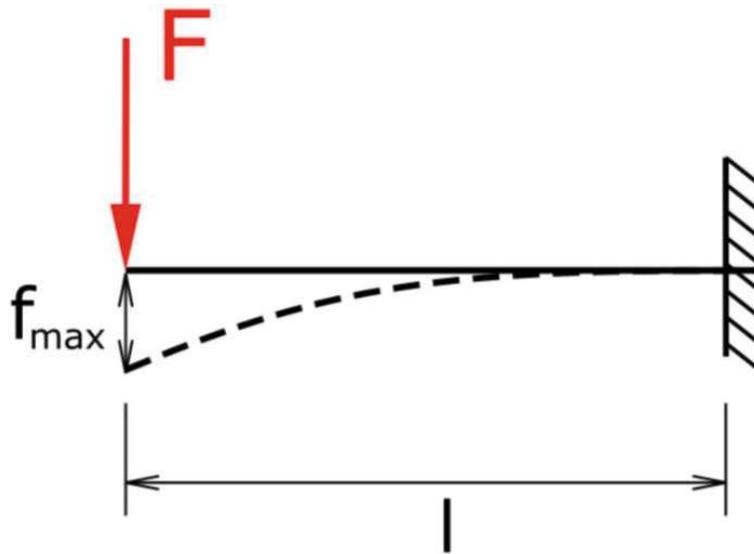


Abbildung 2-24: Kragarmprinzip (20)

Nach dieser Erkenntnis wurde beschlossen, die Oberflächen weiter zu verkleinern, damit Kräfte beim Schneidvorgang minimiert werden. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Oberfläche noch genügend groß ist, um verschiedenen Regionen anschließend mittels AFM zu untersuchen. Die zurechtgetrimmten Oberflächen wiesen durchschnittlich eine Größe von 1 mm² auf. Weiters wurde dadurch das verwendete Messer geschont und dessen Lebensdauer verlängert.

- **Probe 6: BisEMA/UDA 50:50, angepasste Parameter**

Durch die Umsetzung der neu erlangten Erkenntnisse, wie beispielsweise eine kürzere Einspannung, kleinere Schnittflächen und Anpassung der beiden Schnittparameter Vorschub und Schnittdicke konnte beim erneuten Mikrotomieren der Probe 6 mit BisEMA/UDA Anteil von 50:50, ein Resultat ohne vorhandenen Querrillen erzeugt werden, welches in Tabelle 15 grün hinterlegt ist.

Tabelle 15: angepasste Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) (grün: bester Schnitt)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
6	6	-100	-100	150	0,2
6	6	-100	-100	150	0,4
6	6	-100	-100	200	0,4
6	6	-100	-100	200	0,6
6	6	-100	-100	250	0,6

Die Oberfläche der in Tabelle 15 grün hinterlegten Probe zeigt nach wie vor Schneidriefen, Ausbrüche und Lufteinschlüsse, die für die AFM-Messung kritischen Querrillen konnten mit den angepassten Parametern vermieden werden. Die Anpassung der Parameter Vorschub und Schnittdicke erfolgen, wie bereits weiter oben in Kapitel 2.1 Funktionsweise Schnittdicke und Vorschub erwähnt, nur schrittweise. Es bedarf daher mehreren Versuchen, bis die idealen Einstellungen gefunden werden.

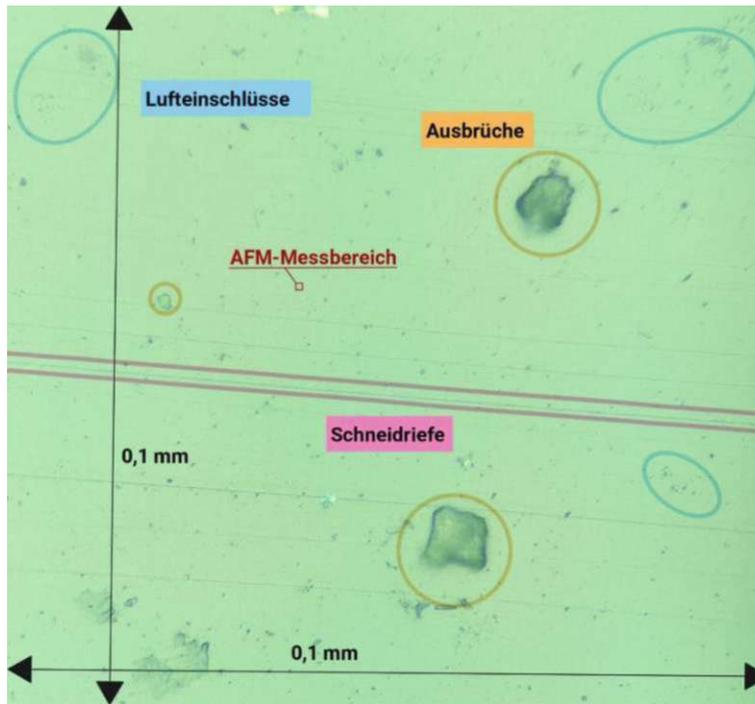


Abbildung 2-25: angepasste Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) Tabelle 15 grün hinterlegt

- **Probe 4: BisEMA/UDA 70:30, angepasste Parameter**

Mit abnehmendem UDA-Anteil von 30 wt% wurden mehr Versuche für das optimale Anpassen der Schnittparameter gebraucht. Vergleicht man die schlechtesten Schnittergebnisse in Tabelle 16 rot hinterlegt mit jenen der besten in grün hinterlegten erkennt man das Zusammenspiel der Parameter, um gute Resultate in der Mikrotomie zu erhalten (siehe Abbildung 2-26).

Tabelle 16: angepasste Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
4	6	-80	-80	250	0,6
4	6	-80	-80	300	0,6
4	6	-80	-80	300	0,8
4	6	-80	-80	350	0,8
4	6	-100	-100	350	0,8
4	6	-100	-100	400	0,8
4	6	-100	-100	400	1
4	6	-100	-100	450	0,6

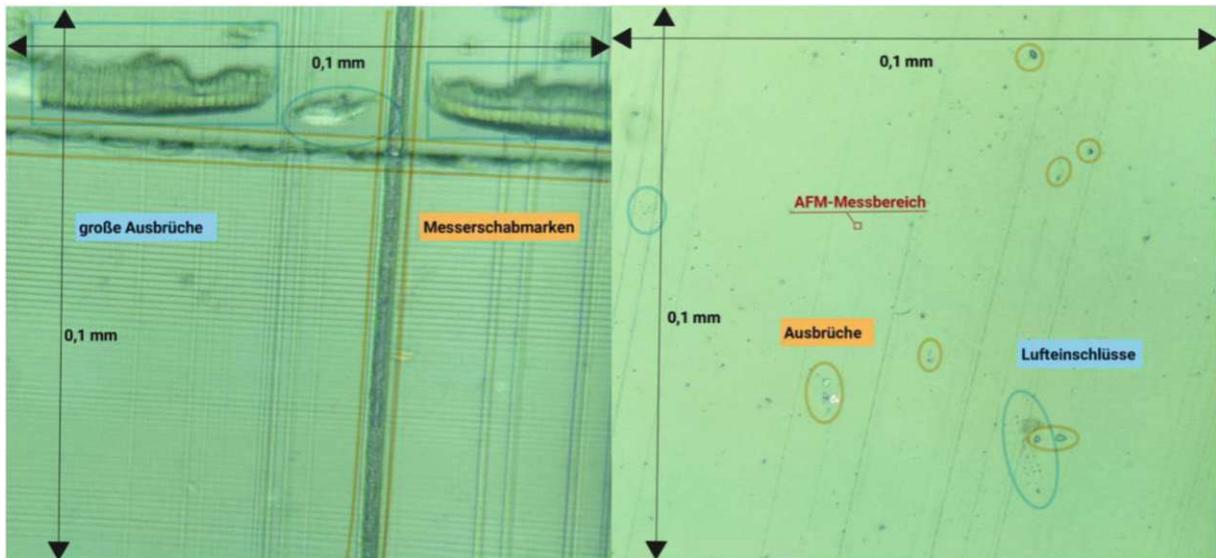


Abbildung 2-26: angepasste Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) Tabelle 16, links rot hinterlegt, rechts grün hinterlegt

- **Probe 3: BisEMA/UDA 80:20, angepasste Parameter**

Besonders schwierig zu mikrotomieren galt Probe 3, da bei dieser die Querrillen kaum verhindert werden konnten. Der hohe Anteil von 80 % BisEMA verlieh dem Material eine Sprödigkeit, die mit sinkender Temperatur mehr wurde und eine Zähigkeit der 20 %wt UDA, die bei zu hohen Temperaturen zu plastischen Deformationen führte. Die richtige Schnitttemperatur zu finden, erwies sich als äußerst herausfordernd, da diese wiederkehrend angepasst werden musste, falls Schnittdicke und Vorschub geändert wurden, zu sehen in Tabelle 17.

Tabelle 17: angepasste Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) (grün: bester Schnitt)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
3	6	-80	-80	450	0,6
3	6	-60	-60	450	0,6
3	6	-60	-60	450	0,8
3	6	-80	-80	400	0,8
3	6	-100	-100	400	0,8
3	6	-100	-100	450	0,6
3	6	-100	-100	450	1
3	6	-100	-100	500	1
3	6	-100	-100	550	1
3	6	-100	-100	400	1
3	6	-100	-100	350	0,8
3	6	-100	-100	350	1
3	6	-80	-80	350	1
3	6	-80	-80	300	1
3	6	-80	-80	300	0,8

Die in Tabelle 17 grün hinterlegten Parameter liefern ein Schnittbild, welches nicht ideal ist. Die Entstehung der für die AFM-Messung kritischen Querrillen konnte nicht verhindert werden, weitere Iterationen der Parameter lieferten keine Verbesserung (siehe Abbildung 2-27).

Die nachstehende AFM-Messung hatte erneut Schwierigkeiten, ein geeignetes Flächenstück für eine gute Abrasterung der Probenoberfläche zu finden.

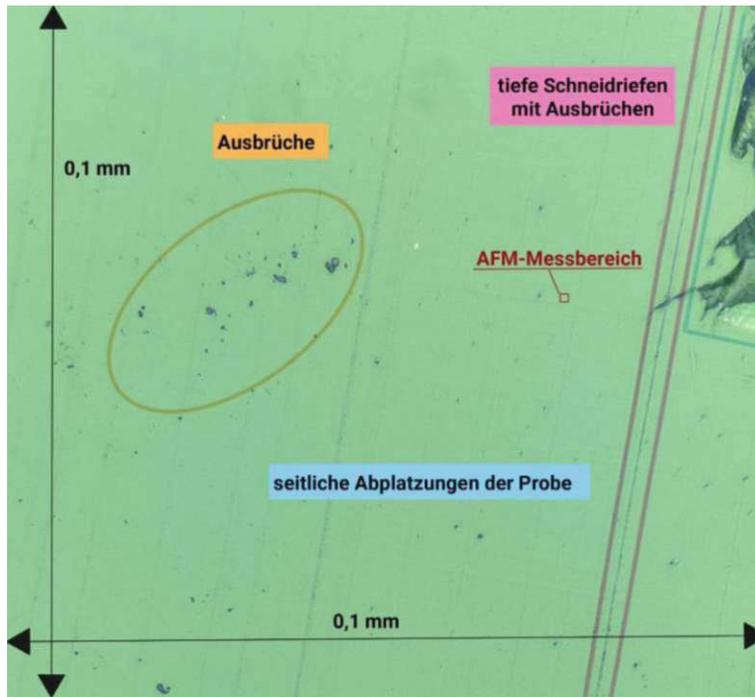


Abbildung 2-27: angepasste Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) Tabelle 17 grün hinterlegt

- **Probe 2: BisEMA/UDA 90:10, angepasste Parameter**

Erneut war die ideale Einstellung der Schnittparameter äußerst schwierig, da bei zu hoher Temperatur und zu langsamen Vorschub (Tabelle 18, rot hinterlegt) Deformation an der Oberfläche nachgewiesen werden konnten, welche mit gleichen Temperaturen, dafür schnellerem Vorschub und dickerer Schnittdicke (Tabelle 18, grün hinterlegt) vermieden werden konnten (siehe Abbildung 2-28).

Tabelle 18: angepasste Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt)

Probe	Freiwinkel [°]	Probentemp. [°C]	Messertemp. [°C]	Schnittdicke [nm]	Vorschub [mm/s]
2	6	-80	-80	300	0,8
2	6	-60	-60	300	0,8
2	6	-80	-80	300	1
2	6	-80	-80	300	0,6
2	6	-80	-80	350	0,8

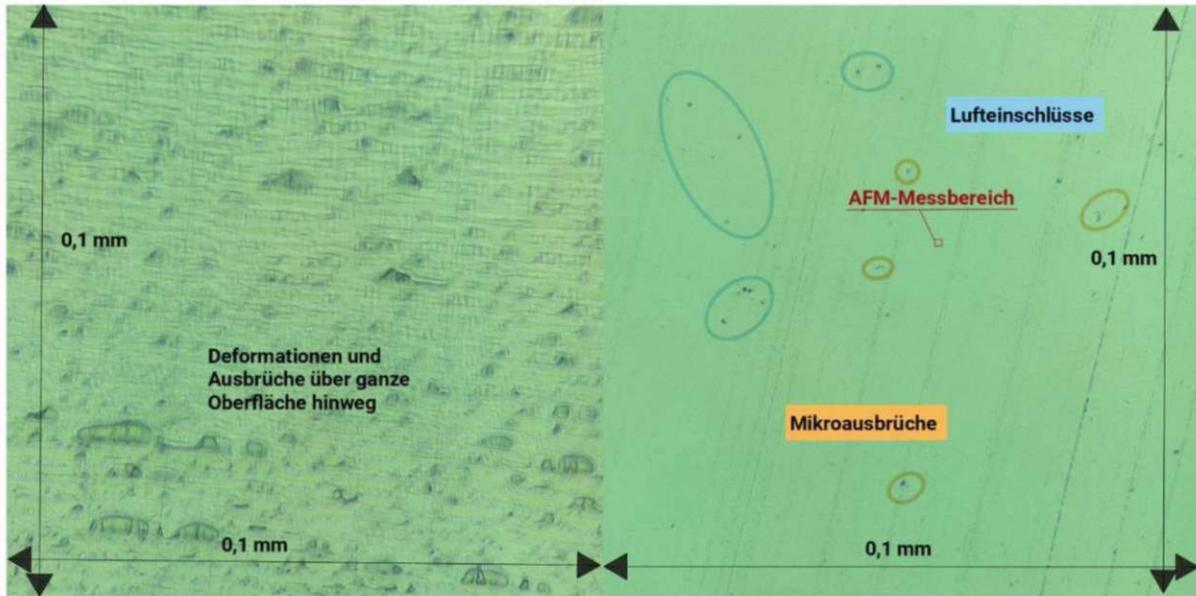


Abbildung 2-28: angepasste Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) Tabelle 18, links rot hinterlegt, rechts grün hinterlegt

- **Probe 1: BisEMA/UDA 100:00, angepasste Parameter**

Trotz mehrerer Versuche Probe 1 mit angepassten Parametern erneut zu mikrotomieren, konnte kein besseres Ergebnis als jenes grün hinterlegte der Tabelle 7 erzielt werden (siehe Abbildung 2-16). Die Einstellungen der Schnittparameter erweisen sich in diesem Fall als äußerst schwierig, da die Probe kaum Spielraum für Fehler/nicht optimal aufeinander abgestimmte Parameter lässt. Das lässt sich auf die Zusammensetzung von 100:00 BisEMA/UDA zurückführen, weshalb Probe 1 äußerst spröde ist.

2.2.5 Proben aus dentalen Photopolymeren

Die exakte Zusammensetzung des untersuchten Polymers ist nicht bekannt, lediglich die Anforderung einer hohen Bruchzähigkeit. Weiters wurde bekannt gegeben, dass eine Probe thermisch angelassen wurde, während die andere unbehandelt blieb. Basierend auf diesem Vorwissen wurde zunächst versucht, unter Verwendung des Leica Ultracut R bei Raumtemperatur aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen (siehe Abbildung 2-29 und Abbildung 2-30). Anhand der optischen Untersuchung der geschnittenen Proben mittels Lichtmikroskops konnten keine plastischen Deformationen festgestellt werden. Daher wurden die Proben zur weiteren Untersuchung mittels AFM freigegeben. Dabei zeigte sich, dass keine verwertbaren Ergebnisse aus diesen Proben gewonnen werden konnten und das Phasenbild Hinweise auf plastische Deformationen lieferte, da es verschmierte Bereiche aufwies.

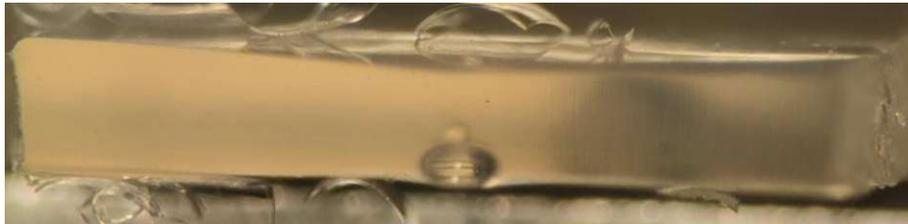


Abbildung 2-29: Probenoberfläche, thermisch unbehandelt



Abbildung 2-30: Probenoberfläche, thermisch angelassen

Um Deformationen zu minimieren, wurden die Proben mit Hilfe des RMC PowerTome PT-PC Mikrotoms unter Zuhilfenahme von flüssigem Stickstoff geschnitten. Zunächst wurde die optimale Schnitttemperatur für die beiden unterschiedlichen Proben ermittelt. Für die thermisch angelassene Probe wurde eine ideale Schnitttemperatur von -30 °C und für jene ohne thermische Nachbehandlung eine von -10 °C festgelegt (siehe Tabelle 19, grün hinterlegt).

Tabelle 19: Parameter dentale Photopolymer Proben (grün: bester Schnitt)

<i>thermisch behandelt</i>	<i>Freiwinkel [°]</i>	<i>Probentemp. [°C]</i>	<i>Messertemp. [°C]</i>	<i>Schnittdicke [nm]</i>	<i>Vorschub [mm/s]</i>
<i>Ja</i>	6	-10	-10	60	0,2
<i>Ja</i>	6	-30	-30	60	0,2
<i>Ja</i>	6	-60	-60	60	0,2
<i>Nein</i>	6	-20	-20	60	0,2
<i>Nein</i>	6	-10	-10	60	0,2
<i>Nein</i>	6	-40	-40	60	0,2

Zur Vorbereitung der Proben für die eigentliche Mikrotomie wurde die Oberfläche mittels eines Trimmessers reduziert. Dies ermöglicht geringere Schnittkräfte auf der Probe, reduziert potenzielle Schnittartefakte und beugt Materialausbrüchen vor.

Anfangs wurde die Schnittdicke auf 60 nm und die Vorschubgeschwindigkeit auf 0,2 mm/s festgelegt. Diese Werte basierten auf Erfahrungsberichten erfahrener Kollegen, die Dünnschnittpräparationen für Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchführten. Nachdem die Problematik der stark ausgeprägten Querrillen, die normal zur Schnittrichtung auf der Probenoberfläche auftraten und durch einen eingespannten Kragarm erklärbar waren, erkannt wurde, wurden beide Parameter angepasst. Diese Anpassung (siehe Tabelle 20) führte bei der Probe, welche thermisch angelassen wurde, zu einer optischen Verbesserung der Oberfläche (siehe Abbildung 2-31), die anschließend auch im AFM bestätigt werden konnte.

Tabelle 20: Parameteranpassung der thermisch angelassenen dentale Photopolymer Probe

<i>thermisch behandelt</i>	<i>Freiwinkel [°]</i>	<i>Probentemp. [°C]</i>	<i>Messertemp. [°C]</i>	<i>Schnittdicke [nm]</i>	<i>Vorschub [mm/s]</i>
Ja	6	-30	-30	400	1

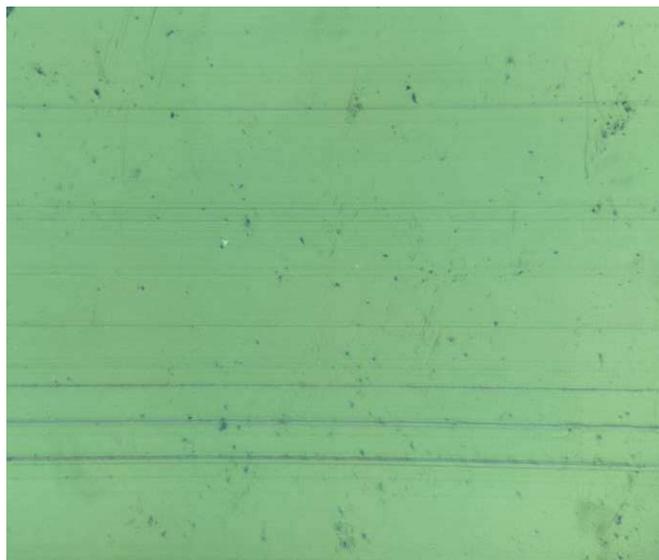


Abbildung 2-31: Oberfläche thermisch angelassenen Probe, Parameter Tabelle 20

2.3 Optimierung der Mikrotomieprozesse

Aufgrund der nicht verbesserbaren Ergebnisse, vor allem bei den BisEMA/UDA Proben, wurde eine Schulung am Austrian Centre for Electron Microscopy and Nanoanalysis (FELMI-ZFE) besucht. Durch diese wurden die branchenüblichen Mikrotomieabläufe gelehrt und gelernt diese anzuwenden. Bevor mit der eigentlichen Mikrotomie der Proben begonnen werden kann, sollte man Klarheit über die Beschaffenheit der verwendeten Messer schaffen. Hierzu kann ein leicht schneidbares Polymerstück auf einem Halter befestigt werden, welcher mittels Adapter in den Probenhalter des Mikrotoms eingespannt wird. Mit Hilfe eines Zettels kann die Schneidkante des Messers kartografiert und darauf Riefen eingetragen werden. Dadurch können vorhandene Riefen während des Schneidens vermieden werden, sodass schöne Schnitte entstehen. Das Verwenden eines Halters samt Adapter ermöglicht es, dass die Proben während der Mikrotomie als auch bei der AFM-Messung gleich eingespannt sind. Dadurch kann das Problem der Einspannung, welches im Kapitel 3.1.3 Photopolymere mit CSP genauer erläutert wird, eliminiert werden.

Angefangen mit dem Trimmen der Proben auf einen maximalen Probendurchmesser von 300 µm mit Hilfe eines Rasiermessers in Form eines Hauses (siehe Abbildung 2-32) und anschließendem Planschneiden mittels Glasmessers. Das Planschneiden wird trocken ausgeführt, die abschließenden Schnitte werden nass getätigt, um die Querrillenbildung/ das Chattering zu unterbinden. Dieses ist typisch für Friktion an der Schneidekante, welche durch das Nassschneiden mittels destillierten Wassers reduziert wird. Um zusätzlichen Vibrationen während des Schneidens entgegenzuwirken, wird nach erfolgreicher Annäherung des Messers an die Probe der automatische Vorschub aktiviert und das Mikrotom nicht berührt. Sollten Schneidriefen in den getätigten Schnitten ersichtlich sein, sollte die Probenposition entlang der Schneide geändert werden.

Mit dem dadurch neu erlangten Wissen wurden Proben 1, 2 und 3, welche aus 100:00, 90:10 und 80:20 Mischungen BisEMA/UDA bestehen, erneut mikrotomiert.



Abbildung 2-32: Trimmform ersichtlich bei aufschwimmenden Schnitten in Wanne

Wie weiter oben in Kapitel 2.2.4 Probe 3: BisEMA/UDA 80:20, angepasste Parameter erwähnt erwies sich Probe 3 (80:20 BisEMA/UDA) als besonders schwer zu mikrotomieren, da die Bildung von Querrillen nicht unterbunden werden konnte. Wie in Abbildung 2-33 zu sehen, zeigt die neu mikrotomierte Probe keine Querrillen, weshalb bei erneuter Mikrotomie die in der Schulung erlernte Methodik angewendet werden sollte. Parameter wie Schnittdicke und Vorschubgeschwindigkeit müssen auf den jeweiligen Schnitt angepasst werden und können pauschal nicht angenommen werden. Für die Erstellung der Oberfläche in Abbildung 2-33 wurden eine Schnittdicke von 100 nm und 0,8 mm/s Vorschubgeschwindigkeit gewählt. Die Kreisförmigen Darstellungen in Abbildung 2-33 sind nicht auf der Probenoberfläche, sondern befinden sich auf den Linsen des Mikroskops und können ignoriert werden.

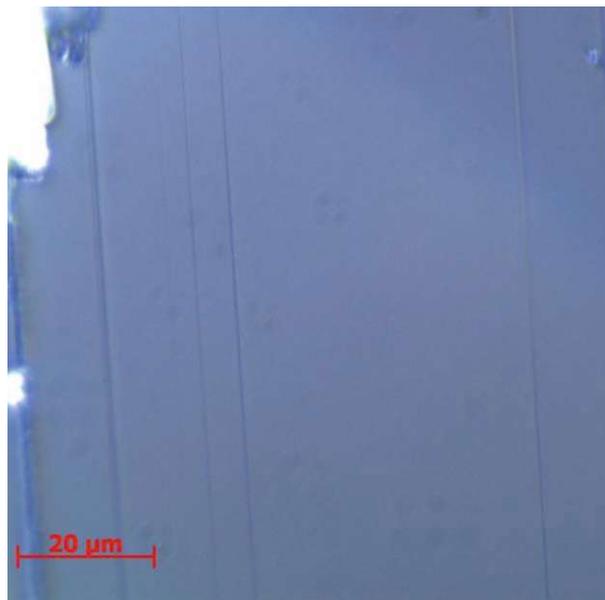


Abbildung 2-33: Probe 3, Oberfläche durch Nassschnitt

2.4 Ergebnisse

Um großflächige plastische Deformationen während des Schneidens zu vermeiden, muss die vorherrschende Temperatur dem zu schneidenden Material angepasst werden. Stark vernetzte Polymere bedürfen niedrigeren Temperaturen als amorphe. Ausschlaggebend hierbei ist die Glasübergangstemperatur, ab welcher ein Kunststoff von seinem starren Zustand in seinen weichen Zustand übergeht. In Multikomponentensystemen ist die richtige Schneidtemperatur schwer einzustellen, da unter der Glasübergangstemperatur des Systems mikrotomiert werden sollte, um plastische Verformung zu verhindern.

Das Zusammenspiel mehrerer Parameter ist für die am Ende gewünschte glatte Probenoberfläche entscheidend. Die Problematik liegt im richtigen Einstellen dieser, sodass sie aufeinander ideal abgestimmt sind und das beste Ergebnis liefern.

Die Viskosität eines zu mikrotomierenden Materials kann mittels Ermittlung der Schnitttemperatur bestimmt werden. Als Daumenregel kann gesagt werden, je geringer die Schnitttemperatur, desto zäher das Material.

Die finalen Ergebnisse der Mikrotomie sind stark von den verwendeten Parametern abhängig. Insbesondere die Schnittdicke und der Vorschub sind entscheidend, um Artefakte oder Rillen normal zur Schnittrichtung zu vermeiden. Diese Erkenntnis führte zu einer signifikanten Verbesserung der mikrotomierten Oberflächen und ermöglichte eine erfolgreiche Charakterisierung mittels AFM.

Bevor Kryomikrotomie eingesetzt wird, sollte zunächst die zu schneidende Probe nass bei RT geschnitten werden. Durch das Nassschneiden entfällt weiters am Ende die Reinigung der Proben im Ultraschallbad und die Messerkante wird erheblich geschont, was zu einer längeren Verwendungsdauer führt.

Die eingesetzten Diamantmesser wurden aus Kostengründen länger verwendet als in der Industrie üblich. Marken entlang der Schnittrichtung lassen sich vor allem auf das verwendete Messer zurückführen. Diese sollten möglichst vermieden werden, treten allerdings in einigen Fällen, trotz getroffener Maßnahmen, dennoch auf. Unter den erwähnten Maßnahmen verstehen sich die sorgfältige Aufbewahrung und Reinigung der verwendeten Messer.

Die Messer wurden weiters vor Gebrauch mit Hilfe eines Zeiss Axioplan Lichtmikroskops bei 50-facher Objektivvergrößerung und 20-facher Okularvergrößerung untersucht. Wies die Schneide Makel wie beispielsweise Abplatzungen, wie in Abbildung 2-34 zu sehen ist, auf, wurden diese versucht zu umschneiden.

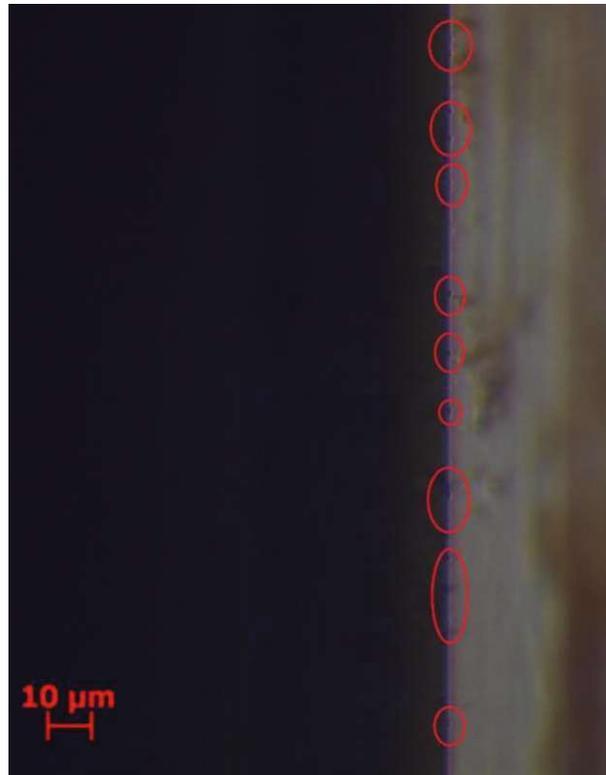


Abbildung 2-34: Abplatzungen an Schneide

Dadurch entstandene Schneidriefen könnten durch den Einsatz neuer Messer vermieden werden. Eine gute Wartung und Handhabung der Messer verlängern ihre Lebensdauer. Besonders wichtig ist die Sauberkeit der Messerschneide, da Ablagerungen die Oberfläche verschmieren und die Schneide durch erhöhten Druck aufgrund der Ablagerungen abplatzen lassen können. Zur Reinigung wird die Schneide mit einem Styroporstäbchen, das mit Ethanol benetzt ist, abgewischt. Es wird empfohlen, die Herstellerangaben zu beachten.

Abschließend wurden alle Proben, welche nicht nass geschnitten wurden, in einem Ultraschallbad mit Ethanol bei einer Frequenz von 35 kHz für einige Minuten gewaschen. Dies entfernt ungelöste Monomere und sorgt für eine saubere Oberfläche für die nachfolgende AFM-Messung.

3 AFM – Bildgebung

Durch die AFM-Messung der Probenoberflächen erhält man hochauflösende, dreidimensionale Topographien, sowie die damit verbundenen mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Dadurch können Heterogenitäten im Material genau festgestellt und dessen Eigenschaften analysiert werden.

Bevor mittels AFM Oberflächen dargestellt und deren mechanische Eigenschaften gemessen werden können, muss das Gerät kalibriert werden. Hierbei ist vor allem der verwendete Cantilever zu beachten, da dieser vereinfacht als Feder mit einer Federkonstante k dargestellt werden kann.

$$F (N) = k \left(\frac{N}{m} \right) * x(m) \tag{1}$$

F ... Federkraft

x ... Ablenkung der Feder

Der Anwender muss zuerst die Federkonstante bestimmen, um anschließend die Kraft-Sensibilität zu ermitteln. Diese ist abhängig von dem verwendeten Cantilever, dessen Geometrie und Steifigkeit.

Zur Bestimmung der Federsteifigkeit gibt es zwei verschiedene Ermittlungsansätze, den analytischen und den experimentellen. Ausgangspunkt der analytischen Ermittlung ist die Euler-Bernoulli Balken Theorie, welche exakte geometrische Abmessungen benötigt, zu sehen in Abbildung 3-1.

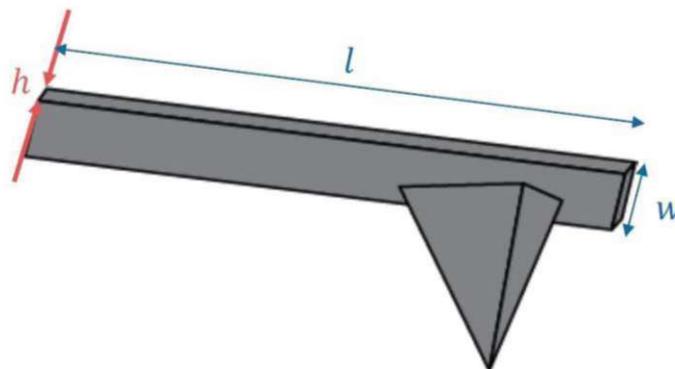


Abbildung 3-1: geometrische Abmessungen des Cantilevers (21)

$$k = \frac{E * w * h^3}{4 * l^3} \quad (2)$$

E ... E – Modul (~310 GPa für Siliciumnitrid)

w ... Breite des Cantilevers

h ... Höhe des Cantilevers

l ... Länge des Cantilevers

Bei der experimentellen Ermittlung wird häufig die Sader Methode verwendet, eine Variation der Methode des thermischen Rauschens, welche lediglich planare Abmessungen, den Qualitätsfaktor und die fundamentale Resonanzfrequenz des Cantilevers benötigt, um die normale Federkonstante zu erhalten.

$$k = 0,1906 * \rho * w^2 * l * Q * \Gamma(\omega_R) * \omega_R^2 \quad (3)$$

ρ ... Dichte des Mediums (Luft)

w, l ... Breite und Länge des Cantilevers

ω_R ... fundamentale Resonanzfrequenz (radial) ω_R ... *fundamentale Resonanzfrequenz (radial)*

Q ... *Qualitätsfaktor des Cantilevers*

$\Gamma(\omega_R)$... Imaginärteil der hydrodynamischen Funktion

Abhilfe hierbei schafft ein online Tool, welches dem Nutzer ermöglicht, die Kalibrierung der Federkonstante zu vergleichen und zu standardisieren (22). Hierzu wird eine Live-Datenbank genutzt, über welche Benutzer ihre AFM-Kalibrationsmessungen hochladen. Die gesammelten Datensätze werden statistisch ausgewertet und anschließend gemittelt. Durch die im Hintergrund laufenden Berechnungen von verschiedenen material- als auch größenspezifischen Eigenschaften des verwendeten Cantilevers, kann die Eingabe der Daten, welche für die Ermittlung mittels Sader-Methode benötigt werden, auf folgende zwei Eingaben reduziert werden: Resonanzfrequenz in der Luft und Qualitätsfaktor des jeweiligen verwendeten Cantilevers.

Nachdem die Federkonstante bestimmt wurde, muss mittels einer Kalibration-Oberfläche, welche hart und inkompressibel ist, die Kraft-Sensibilität bestimmt werden. Da die Federkonstante der Oberfläche um vieles größer ist als jene des Cantilevers, wird bei konstanter Piezoansteuerung und Auftreffen der Spitze auf der Oberfläche, nur der Cantilever abgelenkt. Dadurch kann die Sensitivität in nm/Volt ermittelt werden, zu sehen in Abbildung 3-2.

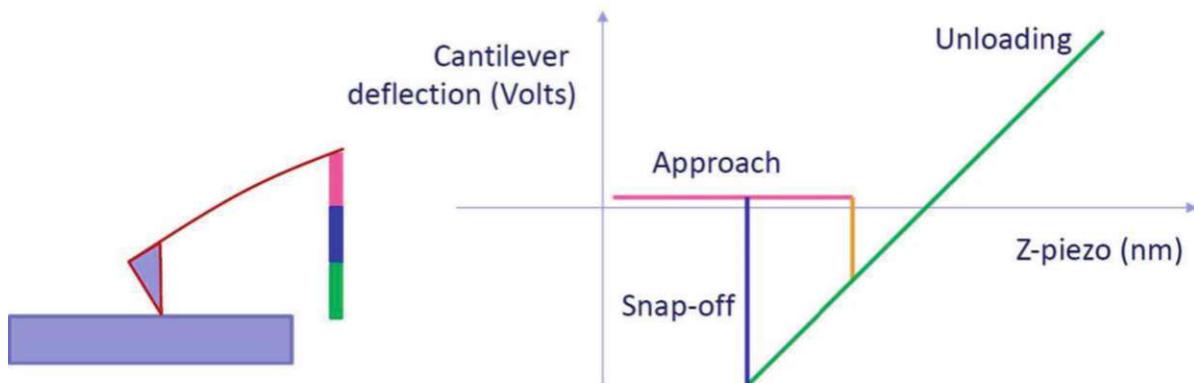


Abbildung 3-2: Kalibration, Kraft-Sensibilität (21)

In der verwendeten Software Park SmartScan™ wird im Zuge der Einstellungen vor dem Scannen mit Hilfe eines „Frequency Sweep“ die zu verwendende Frequenz anhand des verwendeten Cantilevers ermittelt. Das geschieht automatisch und kann bei nicht zufriedenstellender Übereinstimmung der Amplitude manuell adjustiert werden. Weiters wird der Set-Point automatisch gesetzt, welcher ebenfalls manuell angepasst werden kann. Der Set-Point fixiert die Amplitude des Cantilevers auf einen konstanten Wert, bei Annäherung an die Oberfläche verkleinert sich die Amplitude durch Dämpfungsmechanismen. Ob die Einstellungen korrekt gewählt wurden, ist spätestens beim Scannen der Oberflächen anhand der „Tracking-Performance“ ersichtlich. Darunter ist die Übereinstimmung der Abtastspuren zwischen den weg- und rückführenden Abtastbewegungen des Cantilevers zu verstehen. Bei zu großer Diskrepanz beider Spuren muss eine Adjustierung der verwendeten Frequenz oder des Set-Points vorgenommen werden.

Die untenstehenden Resultate wurden jeweils mit einer (falls nicht anders angegeben) Abrasterungsfläche von $4 \mu\text{m}^2$ und einem AC160TS Cantilever, welcher eine Nennfedersteifigkeit von 26 N/m besitzt, erzielt.

3.1 Durchführung

Die getätigten AFM-Messungen wurden von Univ.Ass. Dipl.-Ing. Mojtaba Ahmadi durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

3.1.1 SBS

Es wurde versucht die mikrotomierten SBS-Proben unter gewohnten AFM-Umgebungen darzustellen. Dabei stieß man auf ein Problem, welches bei besonders weichen und elastischen Materialien auftritt. Der Cantilever wurde aufgrund zu großer Adhäsionskräfte, im Bereich von durchschnittlich $1,66 \cdot 10^{-9} \text{ N}$, (siehe Abbildung 3-3) Richtung Oberfläche gebogen, weshalb der Laser nicht korrekt auf den Photodetektor abgelenkt wurde und eine Aufnahme der Oberfläche nicht gänzlich möglich war. Dieses Problem könnte mit einem steiferen Cantilever gelöst werden, wobei dadurch die Gefahr, die Oberfläche zu beschädigen, erheblich steigt. Weiters würde nach Anschaffung des Cantilevers dieser für nachstehende Untersuchungen nicht gebraucht werden, weshalb man davon absah, einen zu beschaffen. Die AFM-Messung der SBS-Polymerproben ist im weiteren Verlauf der Arbeit nicht relevant, da man lediglich zeigen wollte, dass selbst ein hochelastisches Material gut mikrotomierbar ist.

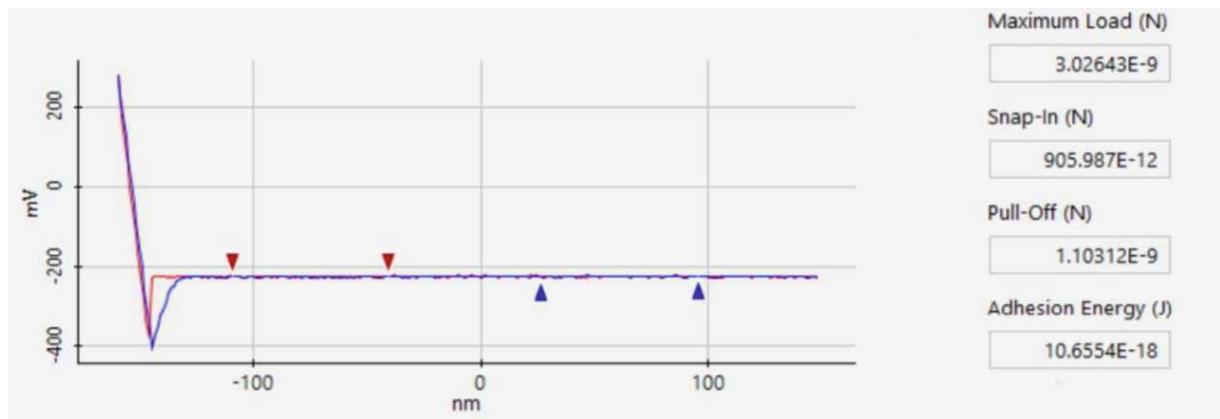


Abbildung 3-3: SBS, Kraft-Abstandskurve

3.1.2 Semikristalline Proben

Bei der Untersuchung und Messung mittels AFM wurden keine Probleme hinsichtlich der Probenpräparation ersichtlich. Weder Schneidriefen noch andere Artefakte, welche durch das Mikrotomieren verursacht wurden, konnten in der dargestellten Oberfläche erkannt werden.

- **CHTT**

Angefangen mit CHTT, dem härtesten der drei Materialien, konnte eine durchschnittliche Rauigkeit R_a von 24,34 nm ermittelt werden, welche in Abbildung 3-4, der topographischen Darstellung, ersichtlich ist. Anhand des Phasenbildes (siehe Abbildung 3-5) können Aussagen über Dispersion und Vorhandensein unterschiedlicher Phasen gemacht werden. Mittels Histogramms, welches die Verteilung der jeweiligen Phasen angibt, kann auf die Härte der vorhandenen Phasen geschlossen werden. Hierbei handelt es sich um einen relativen Vergleich der vorkommenden Phasen im ausgewählten Ausschnitt untereinander.

- **10% ETTMP**

Die Topographie von 10% ETTMP, zu sehen in Abbildung 3-4, ähnelt sehr dessen des CHTT. Die durchschnittliche Rauigkeit R_a steigt unwesentlich auf 24,97 nm an. Im Phasenbild ist ein Anstieg der weicheren Materialien ersichtlich, welches auf die zugefügten 10 wt% ETTMP zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3-5).

- **20% ETTMP**

Bei einer Zunahme von ETTMP auf 20 wt% verändert sich die Topographie hin zu einer Vergrößerung dieser (siehe Abbildung 3-4). Die mittlere Rauigkeit R_a steigt auf 73,59 nm an und im Phasenbild sind Anhäufungen an weichen ETTMP Material ersichtlich, zu sehen in Abbildung 3-5.

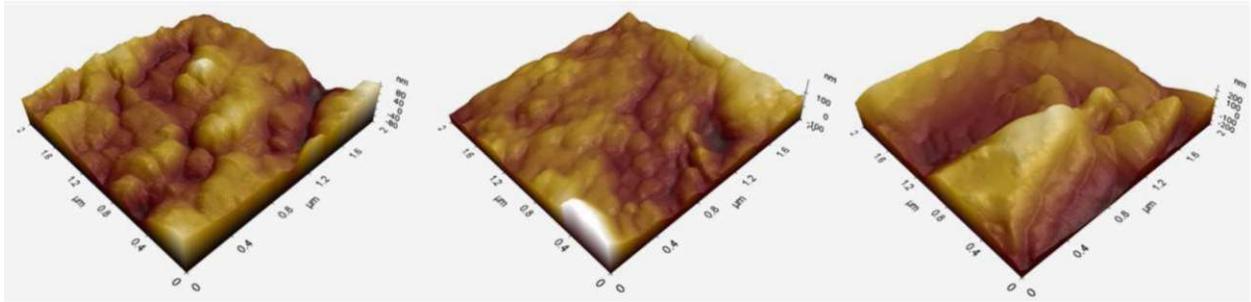


Abbildung 3-4: Topographievergleich, links CHTT Ra 24,34 nm, mittig 10% ETMP Ra 24,97 nm, rechts 20% ETMP Ra 73,59 nm

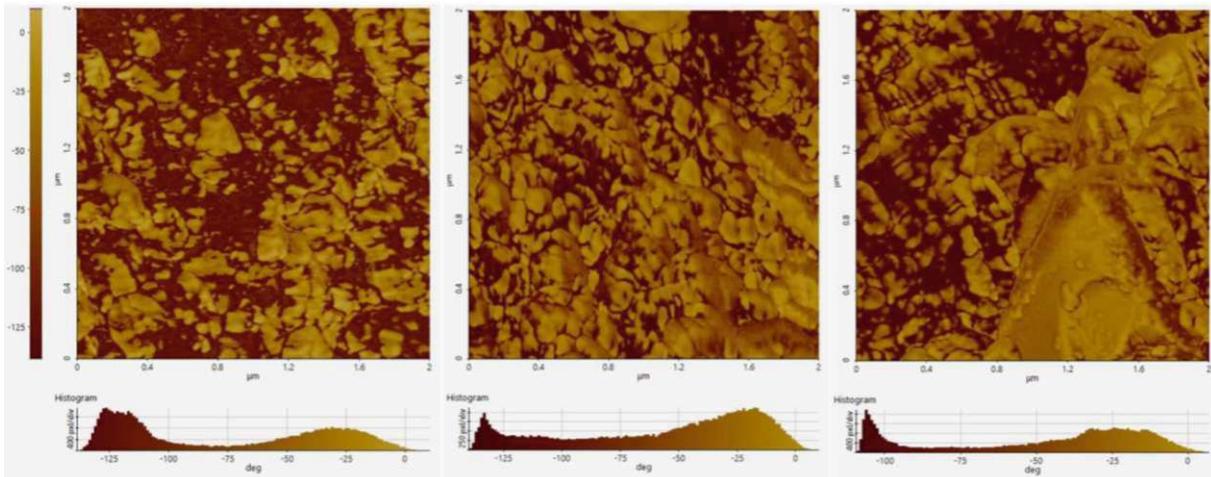


Abbildung 3-5: Phasenbildvergleich, links CHTT, mittig 10% ETMP, rechts 20% ETMP

3.1.3 Photopolymere mit CSP

Die Mischungsverhältnisse der untersuchten Mischungen können Tabelle 3 entnommen werden. Angefangen mit Mischung 1, welche als Referenz zu Mischung 2 (Grundmatrix beider XR-741MS) mit eingebrachten CSP dienen soll, kann nach den ersten Mikrotomieversuchen gezeigt werden, dass bei diesen beiden Proben eine TEM-Mikrotomievorbereitung am besten funktionierte. Bei zu großer Schnittdicke und zu hohem Vorschub entstanden nicht verwertbare Oberflächen, wie in Abbildung 3-6 zu sehen ist.

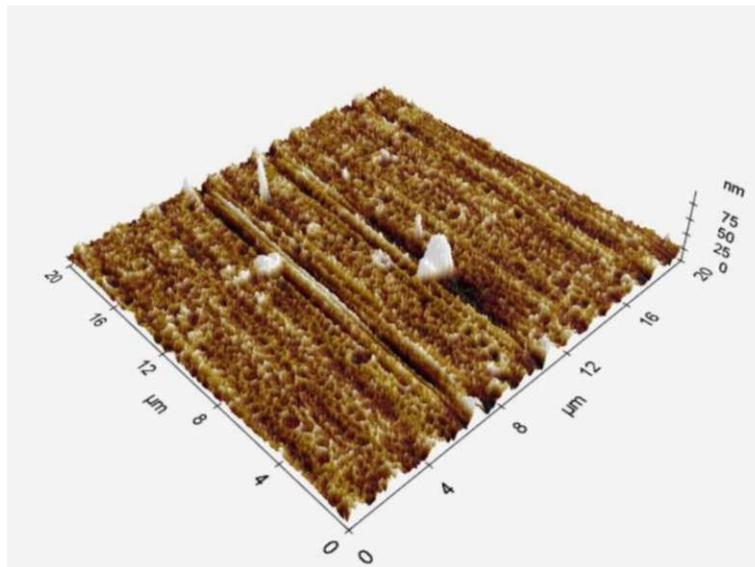


Abbildung 3-6: Mischung 1, nicht verwertbare Topographie

Die nachfolgenden Topographie- und Phasenbilder entstanden bei Abrasterung der in Kapitel 2.2.3 Photopolymere mit CSP beschriebenen Proben mit angepassten Mikrotomie-Parametern.

- **Mischung 1 & 2: Matrix XR-741MS**

Die Oberfläche von Mischung 1 der Referenz ohne beigemengten CSP, besitzt eine mittlere Rauigkeit R_a von 38,2 nm. Im Vergleich dazu besitzt Mischung 2 eine R_a von 3,34 nm (siehe Abbildung 3-7). Anhand der Topographie ist ersichtlich, dass Mischung 1 nicht ideal positioniert war, dies liegt an der zuvor durchgeführten Mikrotomie und dessen Einspannung. Einige Proben konnten nicht besser eingespannt werden, da die Bruchfläche zu schräg und die Probe zu kurz war. Für die anschließende AFM-Messung wurden die Proben aus der Einspannung genommen, weshalb derselbe Einspannwinkel nicht erzielbar war.

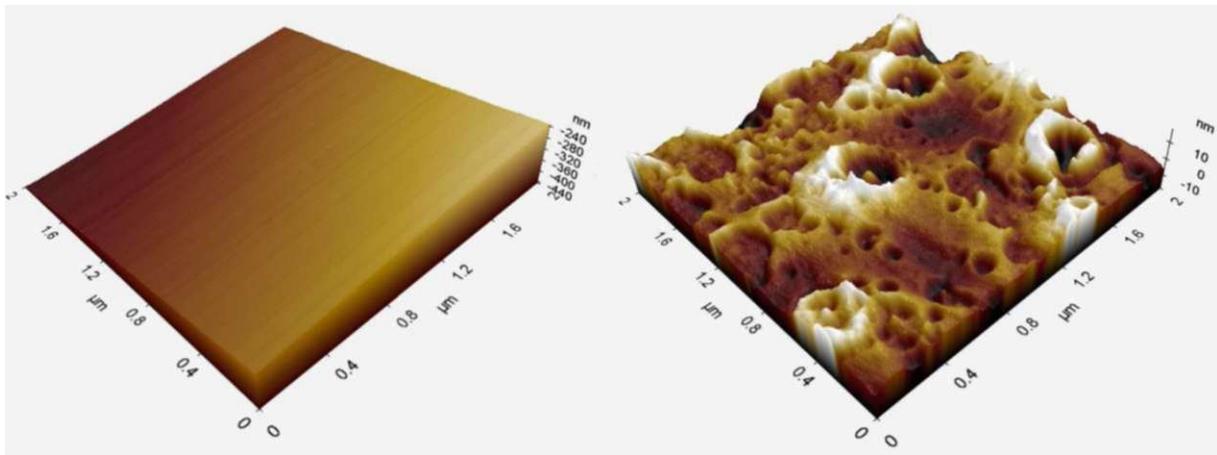


Abbildung 3-7: Topographievergleich, links Mischung 1 (XR-741MS) R_a 38,2 nm, rechts Mischung 2 (XR-741MS + CSP) R_a 3,34 nm

Klar ersichtlich in Abbildung 3-7 der Topographie der Mischung 2 (XR-741MS + CSP) sind die herausgelösten CS-Partikel aus der Grundmatrix. Im Phasenbild sind die unterschiedlichen Phasen ersichtlich und die Ausbrüche der CSP schwärzlich hervorgehoben. In den Ausbrüchen findet eine Erweichung der Grundmatrix statt, da hier das Material weniger Schrumpfung erfahren hat als jenes, welches nicht von CSP bedeckt war. Der Rand der Ausbrüche scheint hingegen härter zu sein, dasselbe gilt für die in der Mitte der Ausbrüche auftretenden Erhebungen. Hierbei dürfte es sich um Verbindungsstellen der Partikel mit der Matrix handeln, welche beim Ausbrechen jener plastisch verformt wurden. Im Vergleich dazu kann das homogen wirkende Phasenbild der Mischung 1 (XR-741MS), ohne CSP herangezogen werden (siehe Abbildung 3-8).

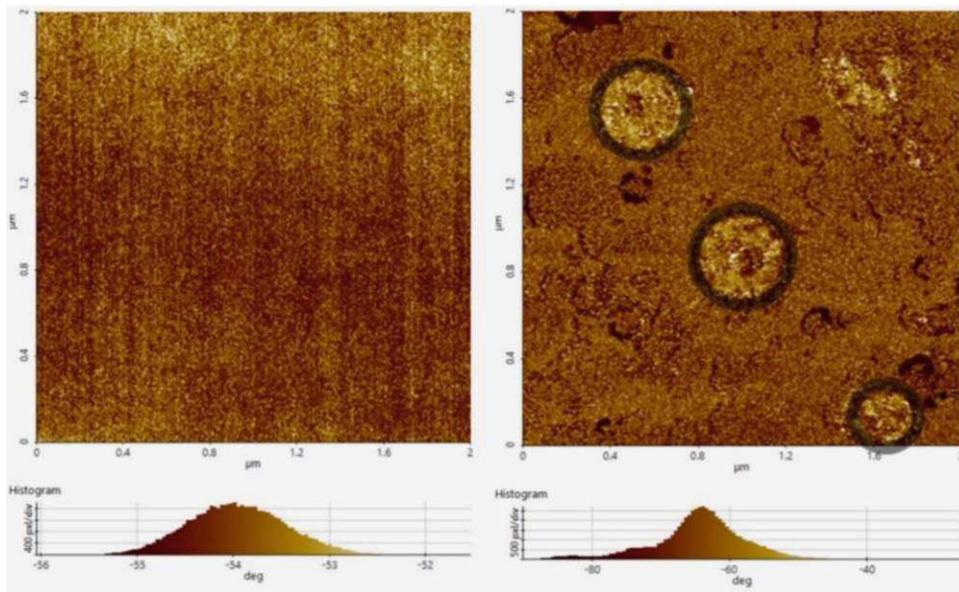


Abbildung 3-8: Phasenbildvergleich, links Mischung 1 (XR-741MS), rechts Mischung 2 (XR-741MS + CSP) mit Kühen der CSP (schwarz gekennzeichnet)

- **Mischung 3 & 4: Matrix HEMA/Miramer 80:20**

Für die Darstellung von Mischung 3 und 4 (Matrix 80% HEMA und 20% Miramer) wurde die Größenordnung von 2x2 μm auf 5x5 μm geändert, da bei ersten Messungen die große grobporige Struktur der Oberfläche auffiel.

Aus der Topographieaufnahme lässt sich für Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20) eine mittlere Rauigkeit R_a von 14,38 nm auslesen, Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) mit eingebrachten CSP besitzt eine R_a von 95,85 nm. Wie in Abbildung 3-9 ersichtlich, besitzt die Matrix bereits eine grobporige Oberfläche. Vergleicht man diese mit jener von Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP), sind die eingebetteten CSP gut um die groben Poren der Grundmatrix erkennbar.

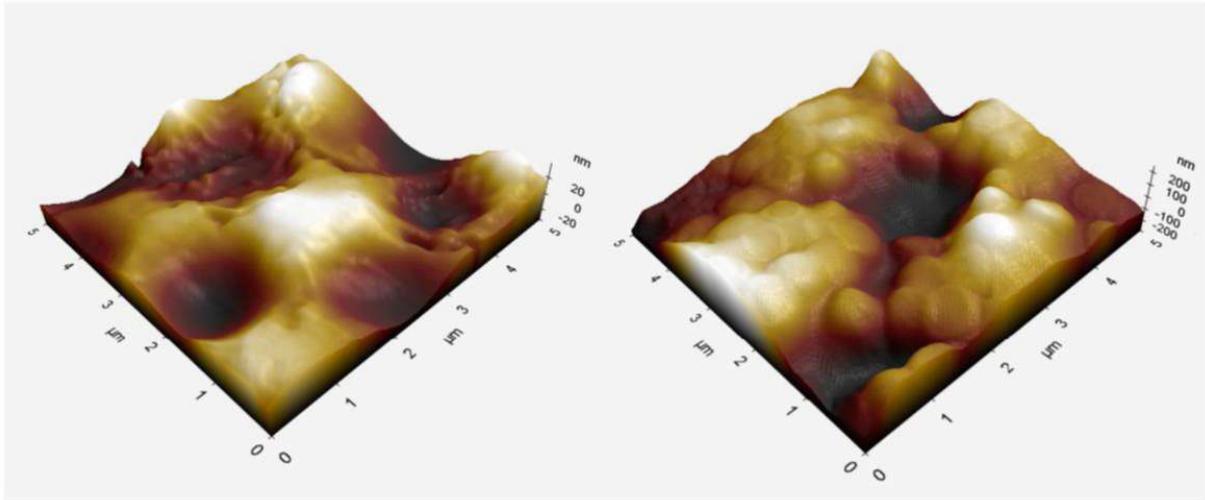


Abbildung 3-9: Topographievergleich, links Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20) Ra 14,38 nm, rechts Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) Ra 95,85 nm

Bei den Phasenbildern ist eine Veränderung durch die CSP ersichtlich (siehe Abbildung 3-10). Vergleicht man die beiden Histogramme fällt auf, dass der Phasenkontrast von Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) breiter ist als jener von Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), was ein Artefakt darstellt, welches in diesem Fall die Resultate nicht beeinträchtigt. Weiters ist bei dem Phasenbild von Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20) auf der unteren Hälfte eine Verschmierung ersichtlich, hierbei handelt es sich um ein weiteres Artefakt, welches beim Abrastern mit einer verschmutzten Spitze auftritt.

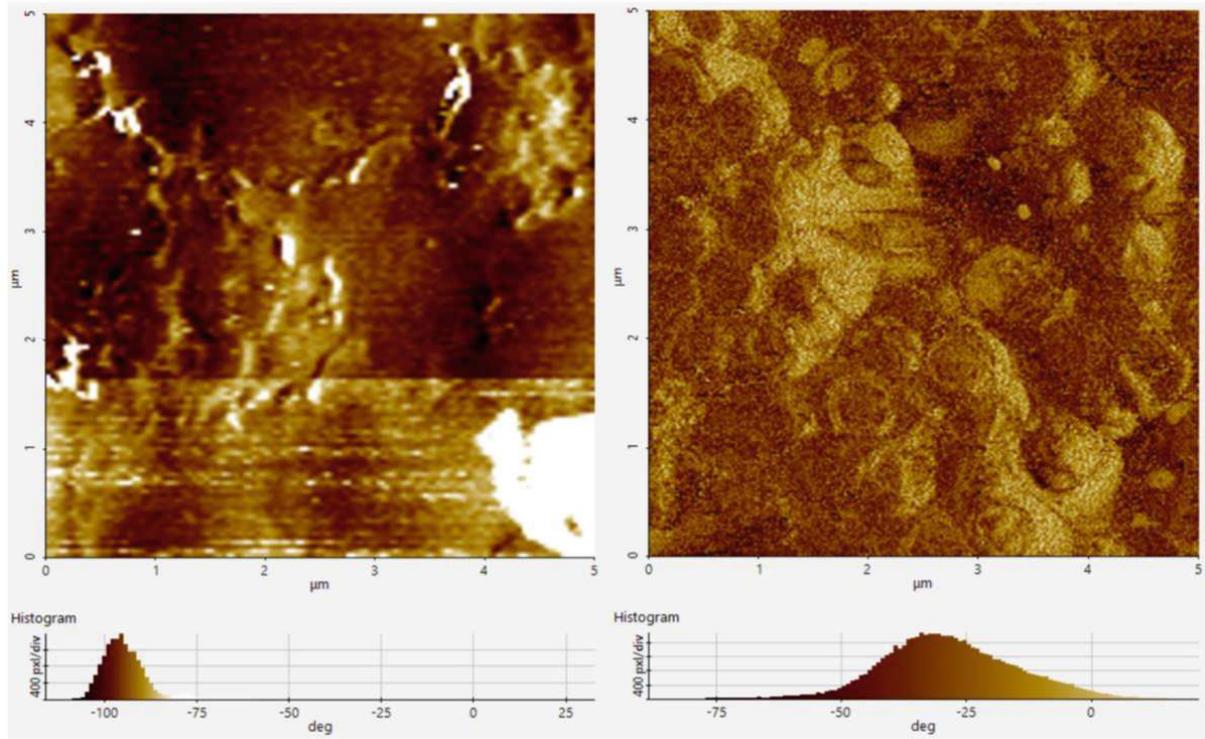


Abbildung 3-10: Phasenbildvergleich, links Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), rechts Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP)

3.1.4 BisEMA/UDA

Die anfänglichen Proben, außer Probe 1, welche zu 100 wt% aus BisEMA bestand, und jene denen ACMO zugefügt wurden (Probe 7 und 8), zeigten durch mangelhaft eingestellten Parameter während der Mikrotomie keine weiter verwendbaren Oberflächen. Hierbei stellten vor allem die Querrillen normal zur Schneidrichtung ein großes Problem dar, da der Abstand zwischen diesen in einer Größenordnung von wenigen Nanometer lag. Durch die Erhebungen und Täler, welche der Cantilever im intermittierenden Modus des AFM abrasiert, entstanden Artefakte im Topographiebild und nicht der Wirklichkeit entsprechende Phasenbilder. Durch das angehäuften Material, auf Grund der plastischen Deformationen, wurde an den Querrillen das Material als härter und in den Tälern zwischen diesen als weicher dargestellt. Dadurch konnte kein Rückschluss auf die eigentlichen Phasen des Materials gezogen werden, weshalb die Proben erneut zur Mikrotomie geschickt wurden.

- **Probe 7 & 8: BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30**

Die Zusammensetzung beider Proben unterscheidet sich von den restlichen BisEMA/UDA-Proben durch ein hinzufügen des Reaktivverdünners ACMO. Daher weisen Probe 7 und 8 ein Mischungsverhältnis von BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30 auf. Die gegossene Oberfläche von Probe 7 wies eine mittlere Rauigkeit R_a von 8,55 nm auf, verglichen mit jener der gedruckten von Probe 8, welche 2,76 nm aufwies (siehe Abbildung 3-11).

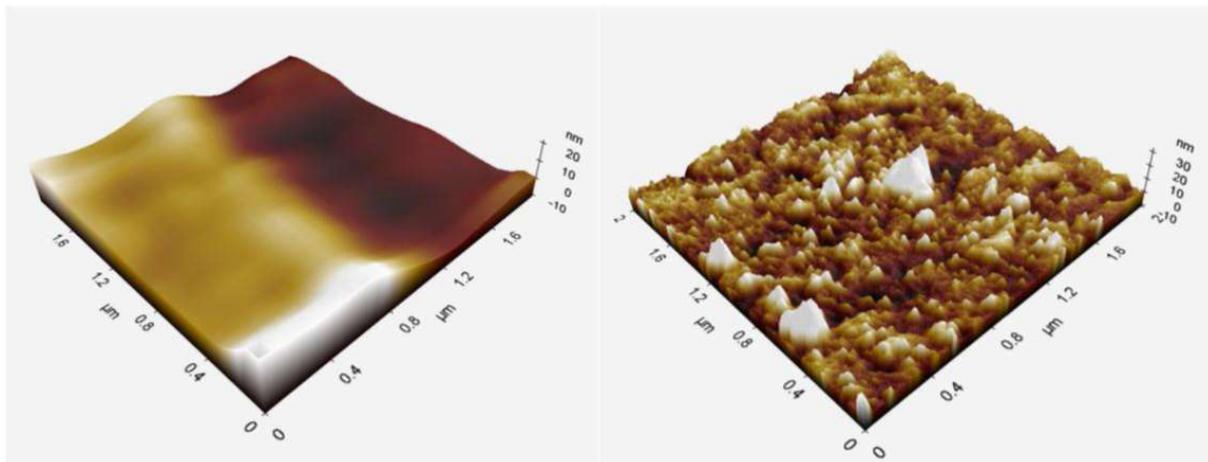


Abbildung 3-11: Topographievergleich, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)

Beim Vergleich beider Phasenbilder sind kaum Unterschiede zu erkennen (siehe Abbildung 3-12) und können mit jenem von Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) verglichen werden.

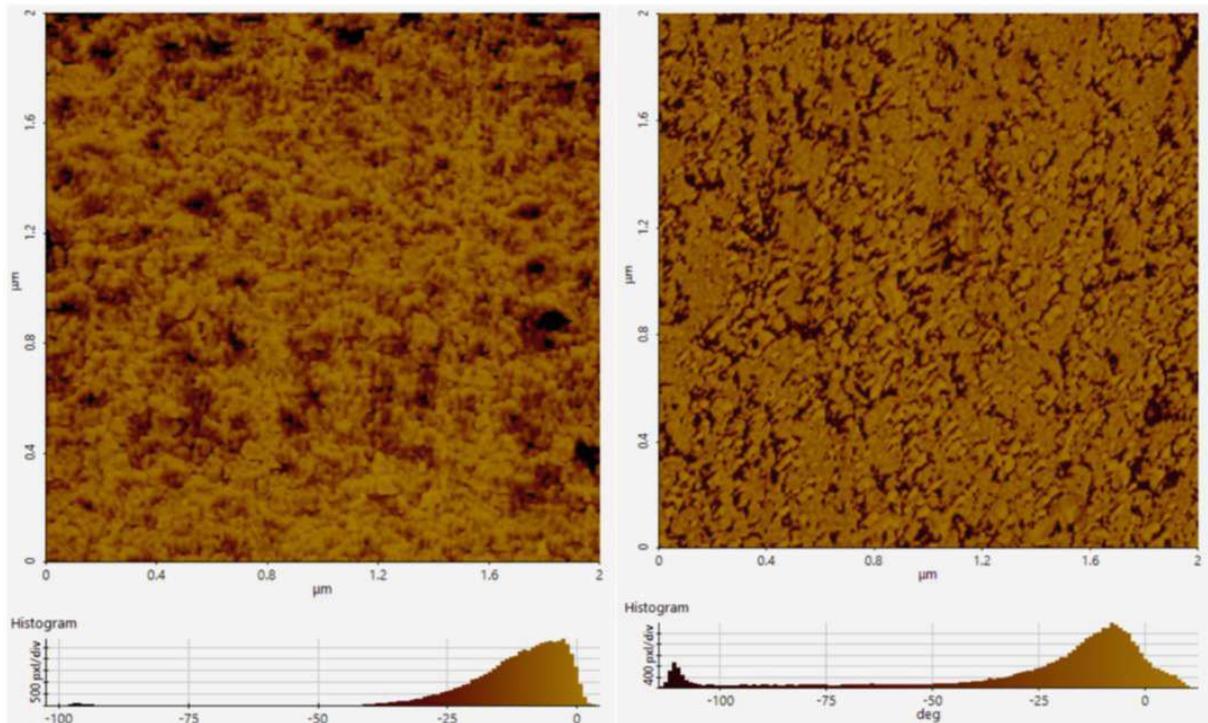


Abbildung 3-12: Phasenbildvergleich mit Histogramm, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)

- **Probe 6: BisEMA/UDA 50:50, angepasste Parameter**

Probe 6 weist eine mittlere Rauigkeit R_a von 4,31 nm auf und zeigt im Phasenbild die erwartete Verteilung und das Vorhandensein der zwei unterschiedlich harten Phasen (siehe Abbildung 3-13).

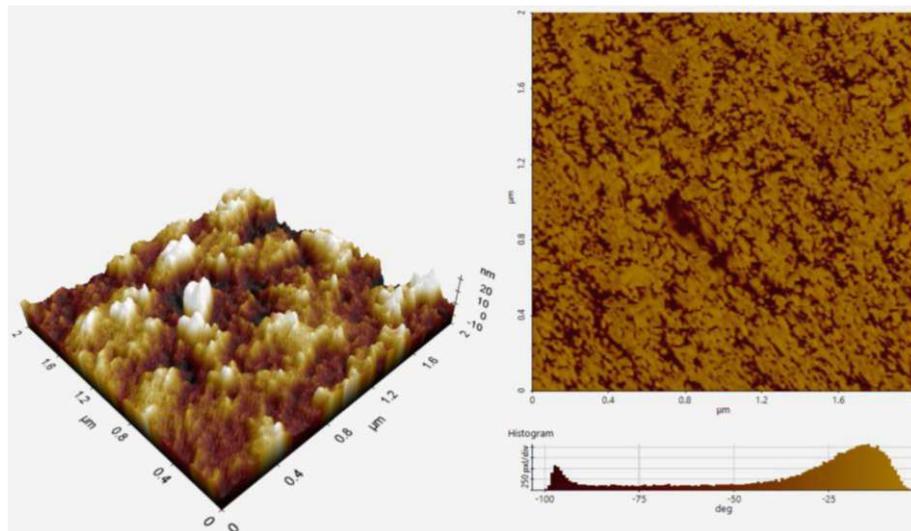


Abbildung 3-13: Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), links Topographie Ra 4,31 nm, rechts Phasenbild

- **Probe 4: BisEMA/UDA 70:30, angepasste Parameter**

Die Oberfläche von Probe 4 besitzt eine mittlere Rauigkeit R_a von 7,57 nm und zeigt im Histogramm des Phasenbildes eine erwartete Verteilung der beiden vorkommenden Materialien BisEMA und UDA, zu sehen in Abbildung 3-14.

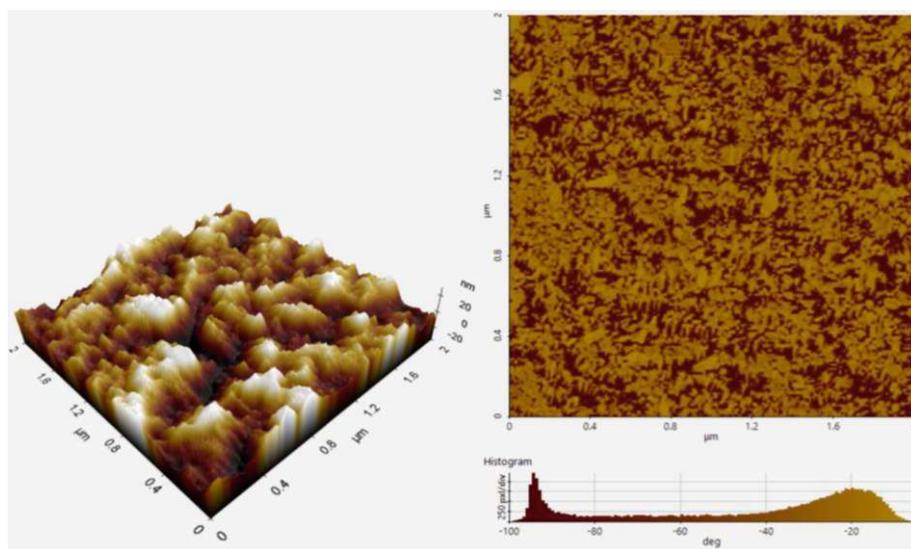


Abbildung 3-14: Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), links Topographie Ra 7,57 nm, rechts Phasenbild

- **Probe 3: BisEMA/UDA 80:20, angepasste Parameter**

Für das Finden eines Flächenabschnittes, welcher gut geeignet für eine AFM-Messung war, wurde für Probe 3 wesentlich mehr Zeit benötigt als für die anderen. Das lag vor allem an dem Vorhandensein von Querrillen auf der Probenoberfläche, zu sehen in Abbildung 2-27.

Die Oberfläche besitzt eine mittlere Rauigkeit R_a von 3,4 nm und ist übersät von Querrillen. Im Phasenbild ist ein merklicher Anstieg an weichen Phasen zu erkennen (siehe Abbildung 3-15).

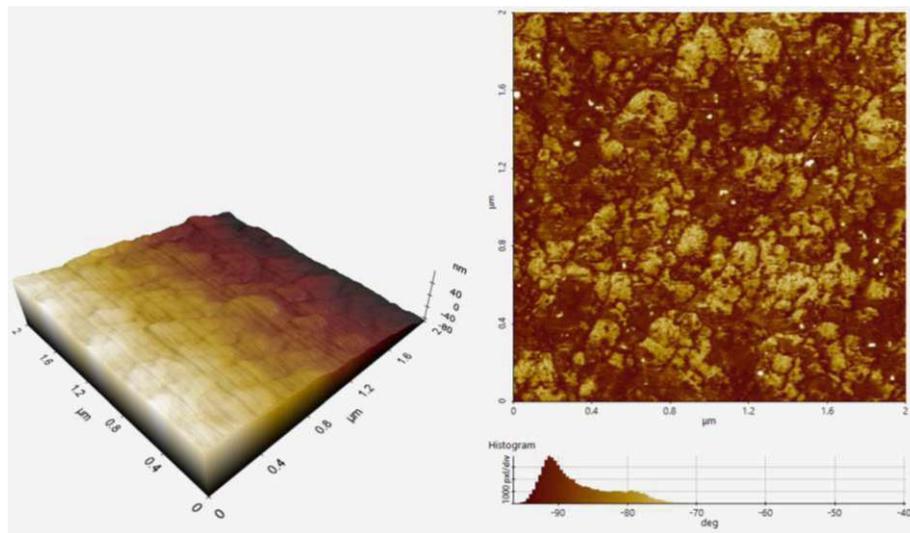


Abbildung 3-15: Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), links Topographie R_a 3,4 nm, rechts Phasenbild

- **Probe 2: BisEMA/UDA 90:10, angepasste Parameter**

Die mittlere Rauigkeit R_a von Probe 2 beträgt 3,67 nm. Im Phasenbild ist ein leichter Anstieg an weicheren Phasenanteilen erkennbar, was für das Vorhandensein von 10 wt% UDA spricht (siehe Abbildung 3-16).

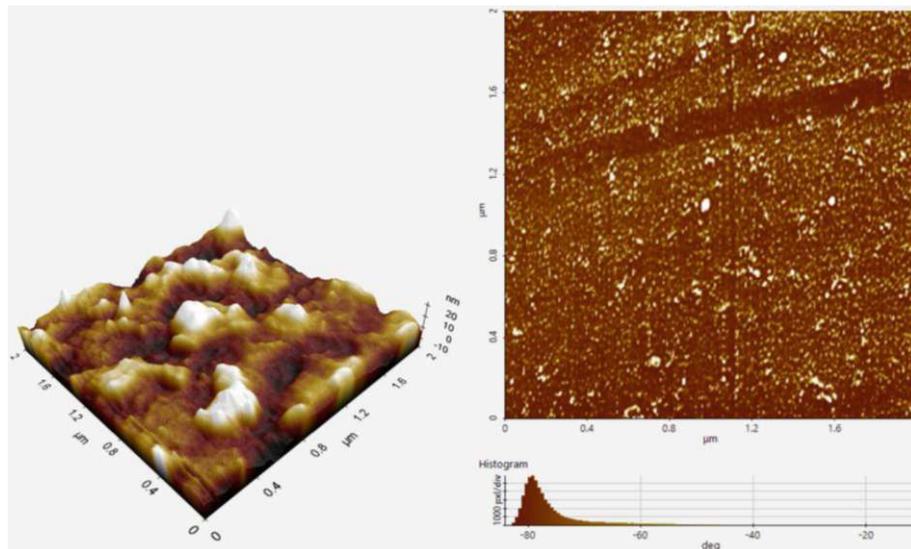


Abbildung 3-16: Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), links Topographie Ra 3,67 nm, rechts Phasenbild

- **Probe 1: BisEMA/UDA 100:00**

Probe 1 wies Luftpinschlüsse auf der Oberfläche auf, welche die Abrasterung mittels AFM nicht beeinflussten. Die ermittelte Topografie wies eine geringe mittlere Rauigkeit R_a von durchschnittlich 5,49 nm auf und konnte problemlos dargestellt werden (siehe Abbildung 3-17). Das aus dem Phasenbild erstellte Histogramm zeigt einen einzigen Anstieg, was darauf zurückzuführen ist, dass Probe 1 aus 100 % BisEMA besteht (siehe Abbildung 3-17).

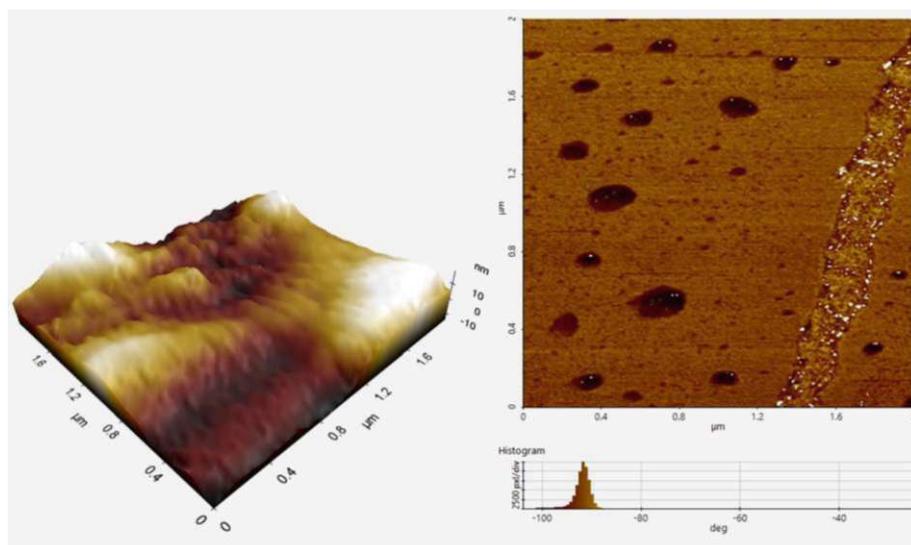


Abbildung 3-17: Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), links Topographie Ra 5,49 nm, rechts Phasenbild

3.1.5 Proben aus dentalen Photopolymeren

Für die Darstellung der in Tabelle 14 grün hinterlegten Proben wurde die Größenordnung von 2x2 µm auf 1x1 µm verkleinert, um die Oberflächen genauer zu untersuchen.

Die Oberfläche der thermisch nachbehandelten Probe und jene der unbehandelten wiesen ähnliche mittlere Rauigkeiten R_a von ungefähr 8 nm auf. Die Topographiedarstellungen beider können Abbildung 3-18 entnommen werden.

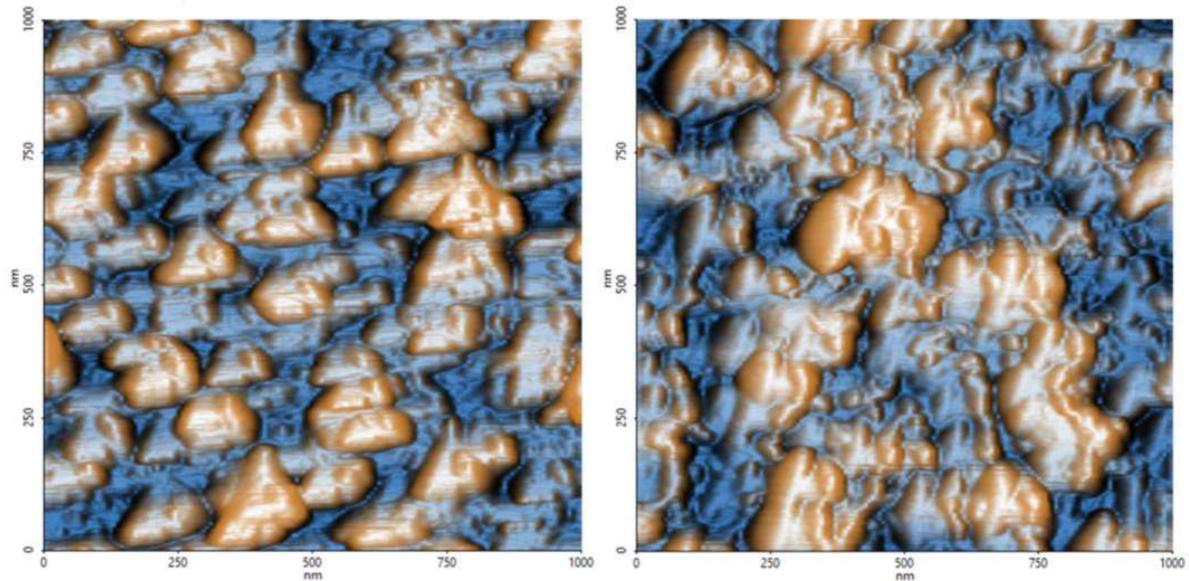


Abbildung 3-18: Topographievergleich, links thermisch angelassen, rechts thermisch unbehandelt

Das Phasenbild der thermisch unbehandelten Probe weist Phasenanteile verteilt über das gesamte Spektrum auf, während sich in der thermisch angelassenen die Anteile zwischen den beiden Peaks stark verdünnt. Dadurch entsteht eine Vergrößerung der bestehenden Phasen. Diese Veränderung kann durch den thermischen Anlassprozess, welcher das Material zäher machen soll, erklärt werden (siehe Abbildung 3-19).

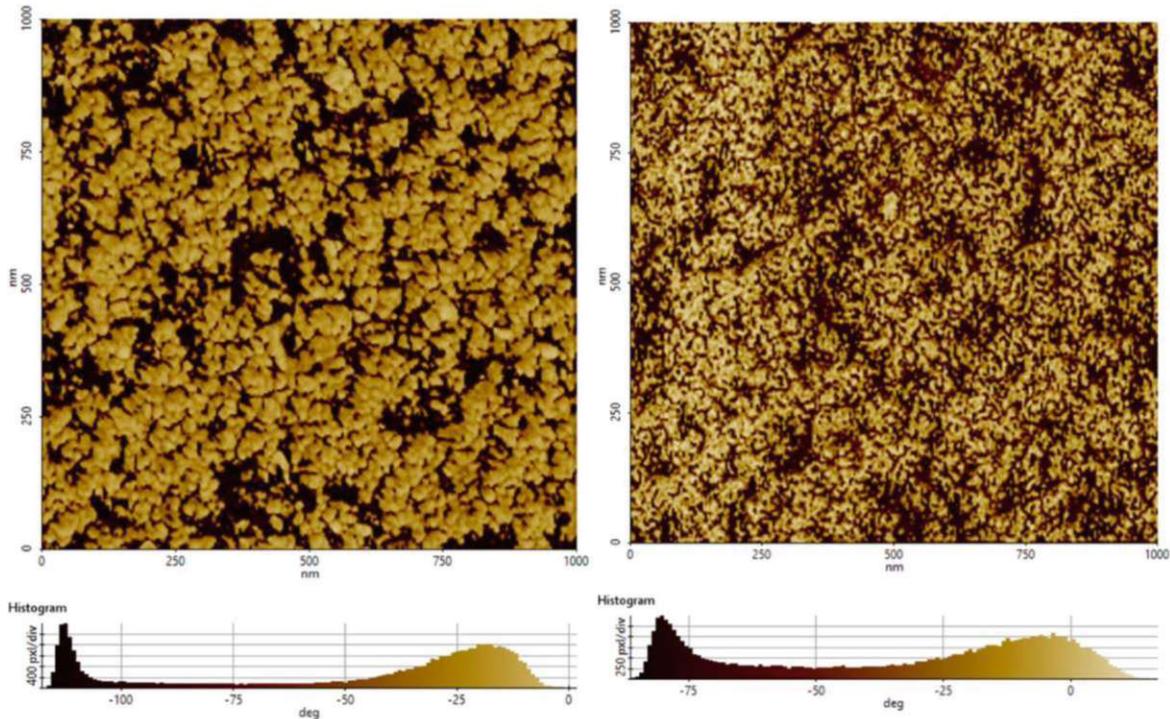


Abbildung 3-19: Phasenbildvergleich, links thermisch angelassen, rechts thermisch unbehandelt

3.2 Herausforderungen

Für eine genaue Abrasterung der Oberfläche der im Vorfeld mikrotomierten Proben, muss die Probe möglichst gleich wie in dem Mikrotom eingespannt werden. In Kapitel 3.1 Durchführung sind Abbildungen ersichtlich, bei denen die Orientierung der Probenoberfläche im AFM nicht ident mit jener des Mikrotoms war. Dadurch entstehen schief abgerasterte Flächen, die es zu vermeiden gilt, da ansonsten Parameter wie die mittlere Rauigkeit R_a verfälscht werden

Dank der Unterbringung in einer stoß- und temperaturunempfindlichen Box, muss während des AFM-Messens nicht auf einen speziellen Umgang geachtet werden. Sollte das verwendete AFM frei im Raum stehen, muss darauf geachtet werden, dass keine Umweltfaktoren wie beispielsweise, Temperaturänderungen oder Schwingungen von außen in das System eingebracht werden. Diese können die Einstellungen des AFM (Frequenz, Amplitude) als auch die Messung an sich durch Stöße oder Schwingungen beeinflussen/verfälschen.

4 REM – Bildgebung

4.1 Funktionsweise

Als REM wurde ein Zeiss EVO 10, welches zur Elektronenemission eine Wolfram-Haarnadel-Kathode verwendet, benutzt. Mit Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 Kilovolt werden Elektronen aus der Wolfram-Kathode emittiert und anschließend mittels Magnetspulen auf einen Punkt des zu scannenden Objektes fokussiert (23). Weiters wurde ein Zeiss Sigma 500 VP mit einer Gemini 1 Optik verwendet. In dieser werden die Elektronenstrahlen mittels einer Feldemissionskathode erzeugt, welche anschließend durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung von ebenfalls bis zu 30 Kilovolt aus der Schottky-Kathode austreten (24). Beim Auftreffen des Strahles interagieren die Elektronen, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, der Leitfähigkeit der Oberfläche und der angelegten Spannung mit dem Objekt.

Dabei entstehen verschiedene Signalarten, welche detektiert werden können und jeweils unterschiedliche Parameter des Objektes beinhalten. Durch die im REM verbauten Detektoren können Sekundär-, rückgestreute Elektronen und einige mehr erfasst und ausgewertet werden. Sekundärelektronen entstehen durch unelastische Kollisionen des Primärstrahles mit Schalenelektronen von Atomen. Dabei werden die in der Schale befindlichen Elektronen von den eintreffenden Elektronen des Primärstrahls ausgeschlagen und anschließend detektiert. Durch die geringe Energie von etwa 50 Elektronenvolt stammen diese Elektronen aus den obersten Nanometern des Objektes und bilden dessen Topographie ab.

Rückgestreute Elektronen entstehen aus einer elastischen Streuung von Primärelektronen durch den Atomkern (siehe Abbildung 4-1). Dadurch verlieren sie weniger Energie und weisen mehrere Kiloelektronenvolt auf. Abhängig von der Ordnungszahl des Objektes variiert die Intensität des Signals. Dabei werden Elemente mit großer Ordnungszahl im finalen Bild heller und jene mit niedriger Ordnungszahl dunkler dargestellt, da Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Atomkernen mit sinkender Ordnungszahl abnehmen. Das somit detektierte Signal kann als Materialkontrastbild verstanden werden und gibt Rückschlüsse über die atomare Zusammensetzung des Objektes. In dieser Arbeit wurde lediglich die Topografie der Bruchfläche betrachtet, weshalb ausschließlich die Sekundärdetektoren ausgelesen wurden (25).

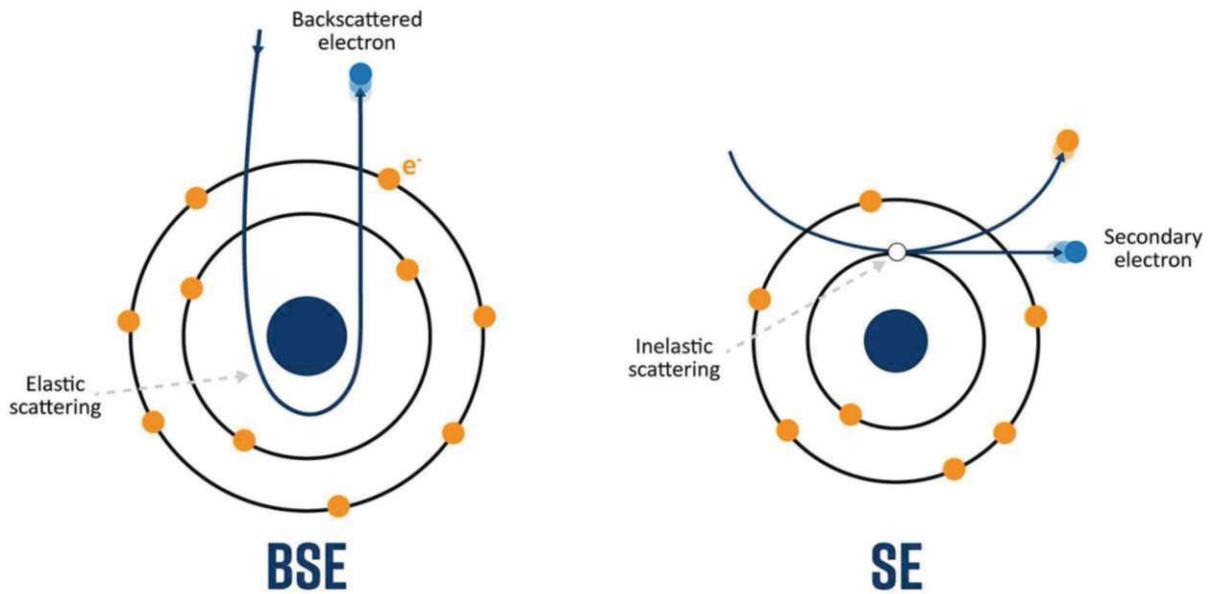


Abbildung 4-1: Unterschied zwischen Rückgestreuten- und Sekundärelektronen (26)

Nachdem die Oberfläche präpariert wurde, können die Proben mittels Probenhalter in das REM eingelegt werden. Hierbei sollte vermieden werden, Staub oder andere Partikel in die Kammer einzubringen, da dies im späteren Verlauf zu Artefakten oder unscharfen Bildern führen kann. Da die Proben bei normalen Vakuumbedingungen untersucht werden, wird nach Kammerschluss ein Vakuum von etwa $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ erreicht.

Die Detektoren zur Darstellung der Oberfläche werden über die Systemsoftware ausgewählt und aktiviert. Andere Detektoren, wie beispielsweise BSE-Detektoren, müssen aus dem Elektronenstrahl hinausgeführt und gut befestigt werden, da durch das Vakuum ein Reinrutschen in den Strahl möglich wäre und das Bild verfälscht werden würde.

Bei Beschuss von nichtleitenden Oberflächen können Raumladungen durch eingeschlossene Elektronen entstehen, welche sich abrupt entladen und dadurch den Elektronenstrahl beeinflussen. Dies führt zu Artefakten in der Darstellung der Oberfläche.

Ein zu langer Beschuss der Bruchfläche mittels Elektronen führt zur Beschädigung dieser. Hierbei kann ein zu starker Elektronenstrahl von mehreren keV die Oberfläche manipulieren und für eine anschließende Analyse unbrauchbar machen. Deshalb sollte der auftreffende Elektronenstrahl nicht mehr als 10 keV besitzen. Bei Verwendung des Zeiss EVO 10 konnten bei 6 keV bereits ausreichend gute Bilder erzeugt und die Oberfläche geschont werden.

Für scharfe Bilder muss die Probe auf eine ideale Working-Distance gebracht werden, welche von REM zu REM unterschiedlich ist, beim Zeiss EVO 10 etwa 8,5 mm entfernt zum Strahlaustritt liegt.

4.2 Durchführung

Die Probenhälfte für die Untersuchung mittels REM ist unbearbeitet/nicht mikrotomiert, da durch die Mikrotomie Schichten mit Dicken von mehreren nm bis μm abgetragen werden und dies die Oberfläche verfälschen würde. Die Bruchfläche wird dadurch glatter, verliert an Tiefe und Schadensmerkmale wie beispielsweise Zerklüftungen der Oberfläche werden abgetragen und nicht mehr dargestellt, wodurch die Analyse des Bruches verfälscht werden würde.

4.2.1 Semikristalline Proben

- CHTT

CHTT, das härteste Material, zeigte das sprödeste Bruchverhalten, welches auch auf den Bildern ersichtlich ist. Großflächig platzte Material ab (siehe Abbildung 4-2) und ließ eine unebene Oberfläche entstehen, welche bei Vergrößerung in den Mikrometerbereich an den Bruchenden duktile Verformungen in Form von abstehenden Materialästen zeigt (siehe Abbildung 4-3).

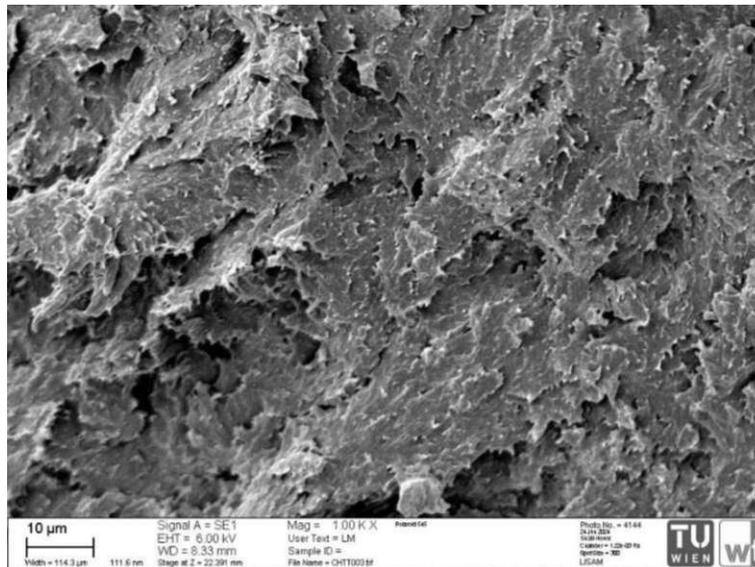


Abbildung 4-2: CHTT, großflächige Abplatzungen

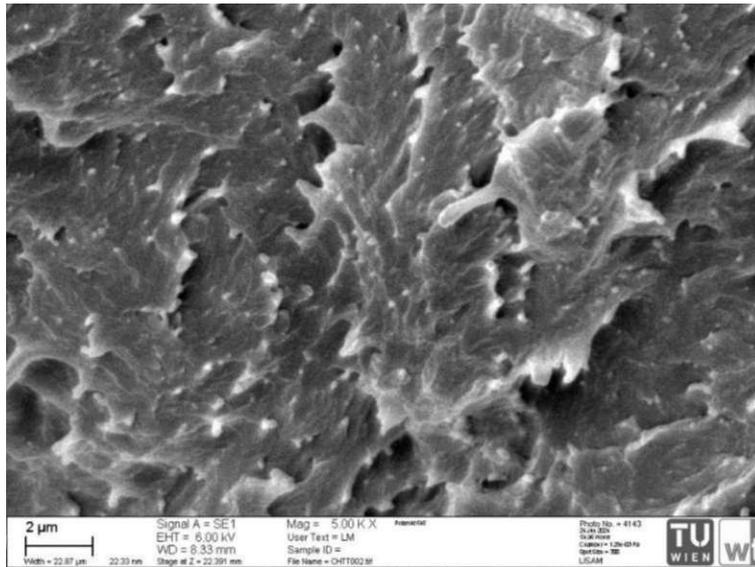


Abbildung 4-3: CHTT, duktile Bruchenden

- **10% ETTMP**

Bei der Probe mit 10% ETTMP erwies sich der Bruch duktiler als bei CHTT. Die Bruchrichtung ist anhand der Oberfläche klar ersichtlich (siehe Abbildung 4-4). Bei genügend großer Vergrößerung sind plastische Verformungen des Materials im Sinne von Zipfel- und Fibrillenbildung ersichtlich (siehe Abbildung 4-5).

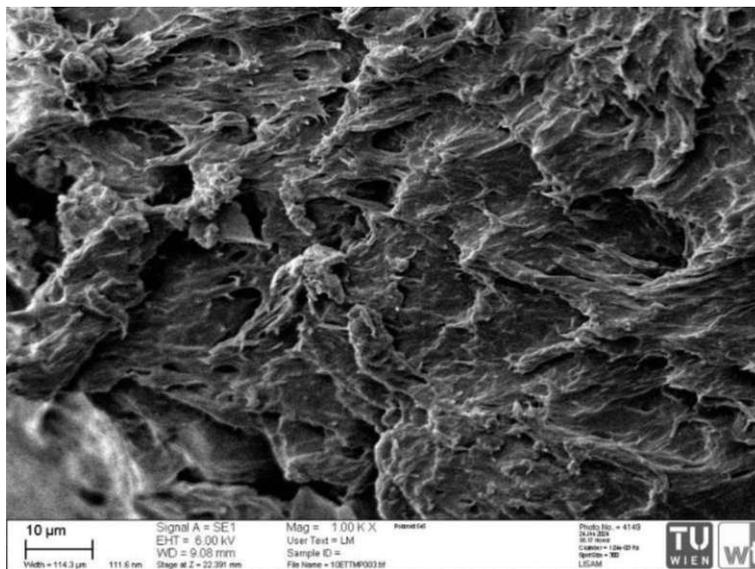


Abbildung 4-4: 10ETTMP, Bruchrichtung

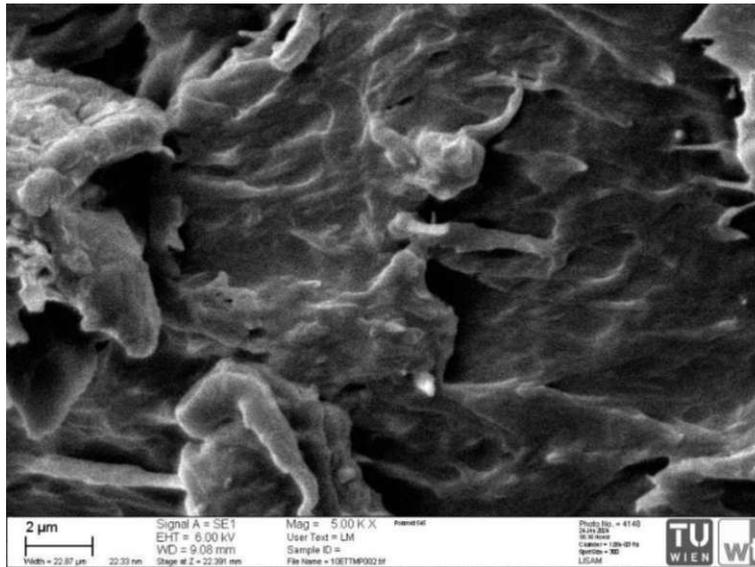


Abbildung 4-5: 10ETTMP, duktile Verformungen

- **20 % ETTMP**

Mit der Einbringung von 20% ETTMP wurde das Material zu zäh für einen Bruch bei RT, weshalb diese Probe für drei Minute in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend gebrochen wurde. Die so entstandene Oberfläche zeigt keine wesentlichen plastischen Bruchcharakteristika, aber Anzeichen von Phasenseparation (siehe Abbildung 4-6). Bei Vergrößerung in den Mikrometerbereich sind auf der Oberfläche Materialverschmierungen erkennbar (siehe Abbildung 4-7).

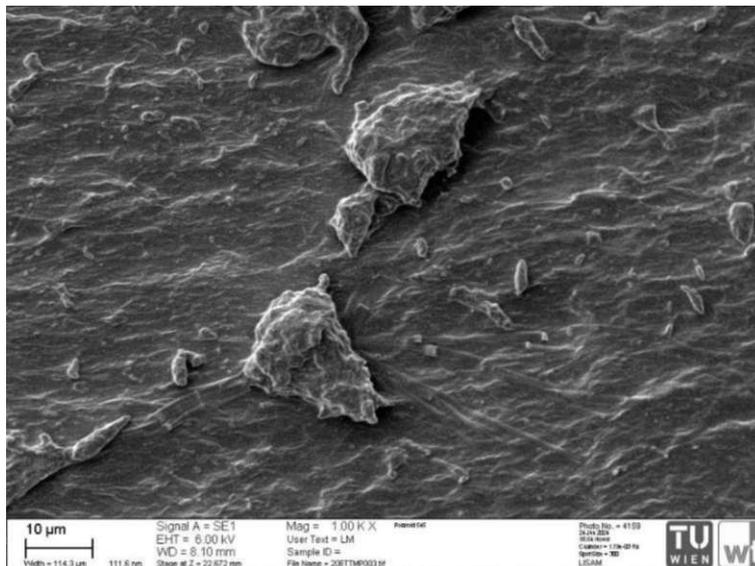


Abbildung 4-6: 20ETTMP, Bruchfläche nach Kryobruch

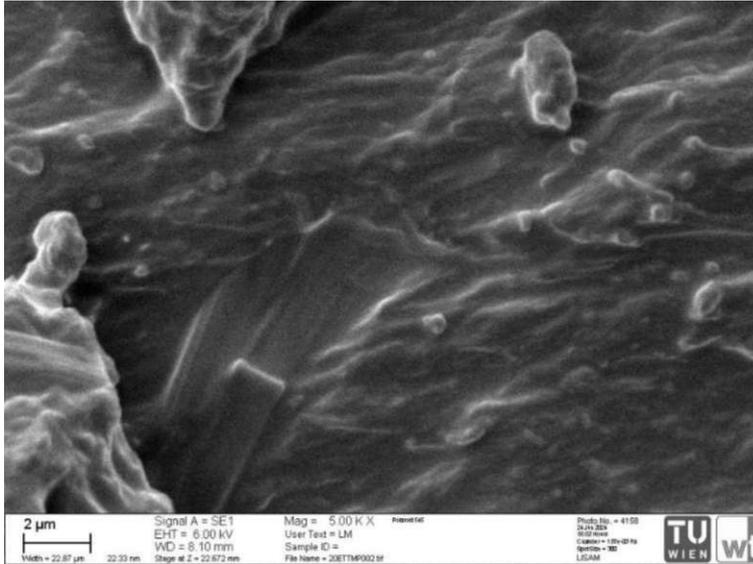


Abbildung 4-7: 20ETTMP, Verschmierung der Oberfläche

4.2.2 Photopolymere mit CSP

Die Proben wurden mithilfe des Zeiss EVO 10 REM unter Verwendung von SE-Detektoren oberflächlich abgebildet. Dabei wurden sie bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt, um nach Inhomogenitäten oder besonderen oberflächlichen Eigenschaften zu suchen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Einbettungsqualität der Partikel in der Matrix. Wenn die Partikel keine ausreichende Verbindung mit der Matrix eingehen, können Spannungsspitzen nicht optimal an die umliegende Fläche abgegeben werden, was zur Ausbreitung von Rissen führt.

- **Mischung 1 & 2: Matrix XR-741MS**

Ausgehend von Mischung 1, die als Referenz zu Mischung 2 (Matrix beider XR-741MS) mit eingebrachten CSP dient, zeigt sich in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 eine homogene Grundmatrix. Zudem ist die Rissausbreitung erkennbar. Die Oberfläche weist mehrere Abplatzungen auf, was auf ein sprödes Material hindeutet. Auch bei 5000-facher Vergrößerung sind keine plastischen Deformationen ersichtlich, weshalb es als Spröbruch charakterisiert werden kann.

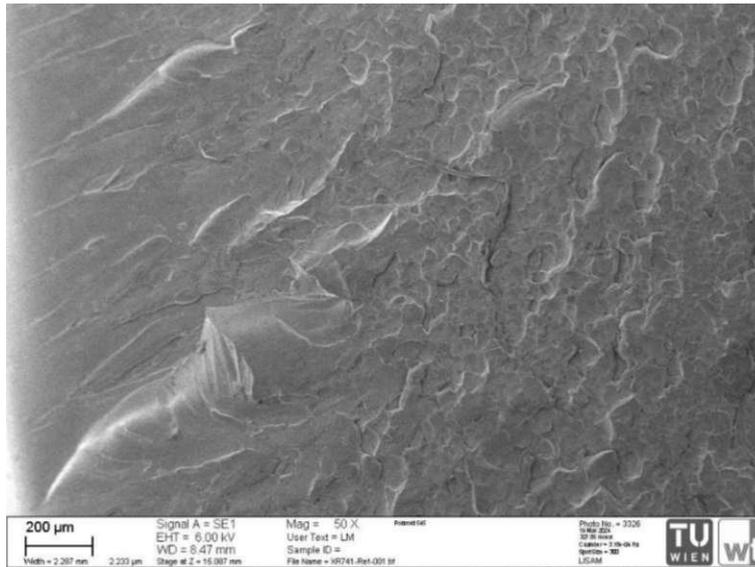


Abbildung 4-8: Mischung 1 (XR-741MS), Bruchfläche

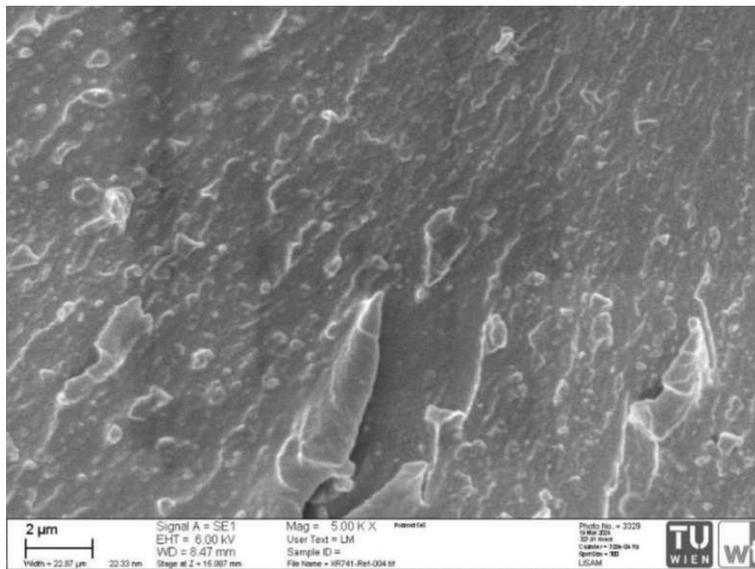


Abbildung 4-9: Mischung 1, Sprödbbruch

Im Vergleich dazu zeigt Mischung 2 (XR-741MS + CSP) bereits bei niedriger Vergrößerung die eingebrachten CS-Partikel (siehe Abbildung 4-10). Die Partikel sind in der Matrix gleichmäßig verteilt. Beim Betrachten der Bruchoberfläche sind die herausgelösten Partikel und die daraus resultierenden Vertiefungen auffällig (siehe Abbildung 4-11). Diese Vertiefungen weisen Randverformungen auf, die auf eine Scherbewegung hindeuten, durch die die Partikel aus der Matrix gelöst wurden. In einigen Bereichen um die Ränder kann eine Materialverformung festgestellt werden, was auf die Weiterleitung der Energie von den Partikeln an die umliegende Matrix zurückgeführt werden kann.

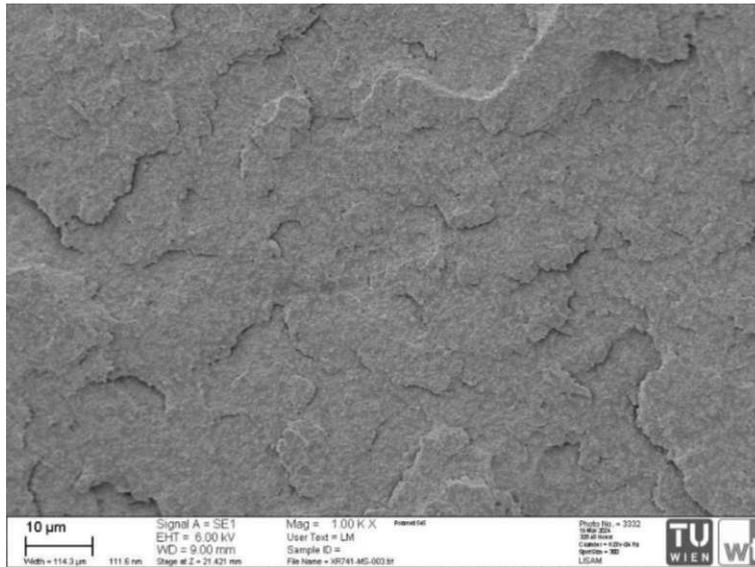


Abbildung 4-10: Mischung 2 (XR-741MS + CSP), CS-Partikel bei geringer Vergrößerung

Eine Anomalie wurde bei einem Partikel festgestellt, das etwa viermal größer als die umliegenden Partikel ist, mit einem Durchmesser von etwa 1,2 μm. Wie in Abbildung 4-11 erkennbar, befindet sich dieses Partikel am Ende eines Materialausbruchs und zeigt plastische Deformationen. Andere ähnliche Anomalien wurden nicht beobachtet.

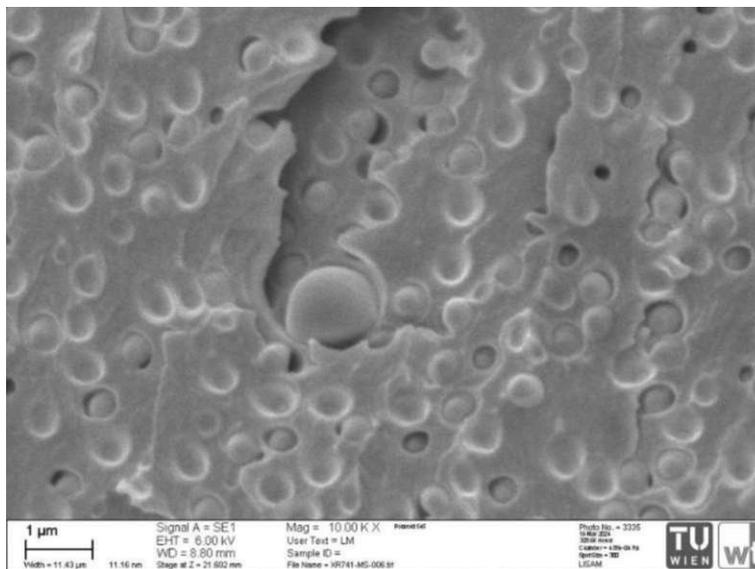


Abbildung 4-11: Mischung 2 (XR-741MS + CSP), Anomalie

Bei Betrachtung der Bruchoberfläche können mehr Vertiefungen ohne Partikel als Partikel selbst verzeichnet werden, welches auf ein schlechtes Anbinden der Partikel an die Matrix hindeutet.

- **Mischung 3 & 4: Matrix HEMA/Miramer 80:20**

Mischung 3 und 4 enthalten, anders als Mischung 1 und 2, eine Kombination aus 80% HEMA und 20% Miramer als Matrix. In der nachfolgenden Abbildung 4-12 kann die Bruchoberfläche von Mischung 3 gesehen werden. Vergleicht man diese mit der obigen aus Mischung 1 (XR-741MS), zeigt sie eine feinere Bruchstruktur und Phasenseparation ist ersichtlich (Abbildung 4-13).

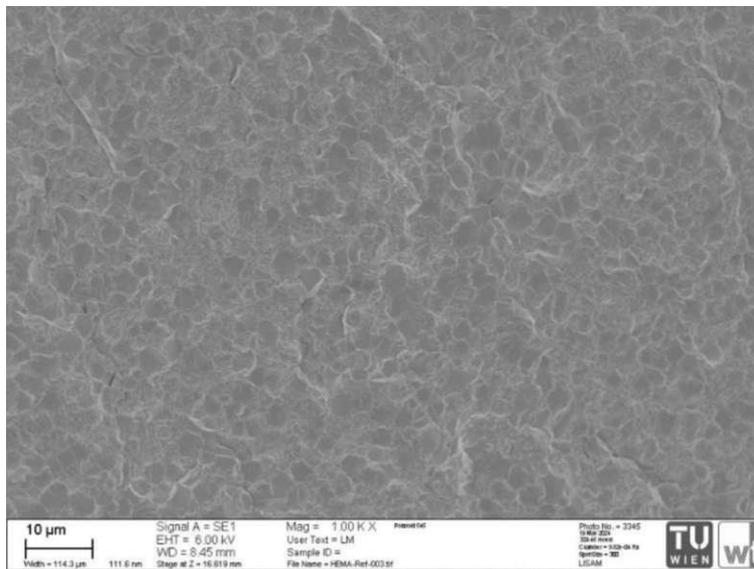


Abbildung 4-12: Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), Bruchfläche

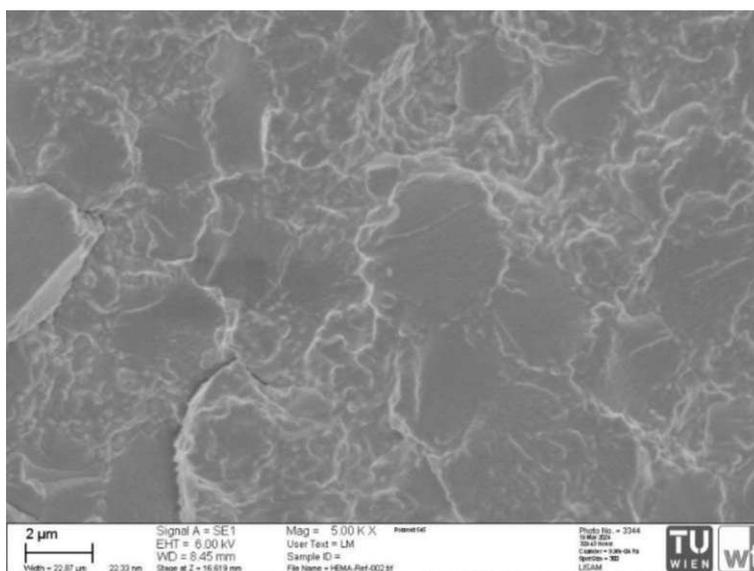


Abbildung 4-13: Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), Phasenseparation

Bei der Betrachtung von Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) mit 15 wt% CSP sollte mit mehr Partikeln als Mischung 2 (XR-741MS + CSP) gerechnet werden können. Diese Vermutung bestätigt sich erst bei einer hohen Vergrößerung, da die Partikel in der feinen Bruchfläche nicht klar differenzierbar dargestellt werden können (siehe Abbildung 4-14). Erst bei 5000-facher Vergrößerung fallen die gewölbten Oberflächen auf, welche in Abbildung 4-15 zu sehen sind. Auffällig sind die weniger vorhandenen Vertiefungen in der Oberfläche und erneut ein, im Vergleich zu den durchschnittlichen Partikeln, im Durchmesser über 2 μm großes Partikel, welches vom umliegenden Material fest umschlossen wird. Die Bruchcharakteristika sind sprödebruchähnlich mit, vor allem im Nanometerbereich ersichtlicher, Phasenseparation.

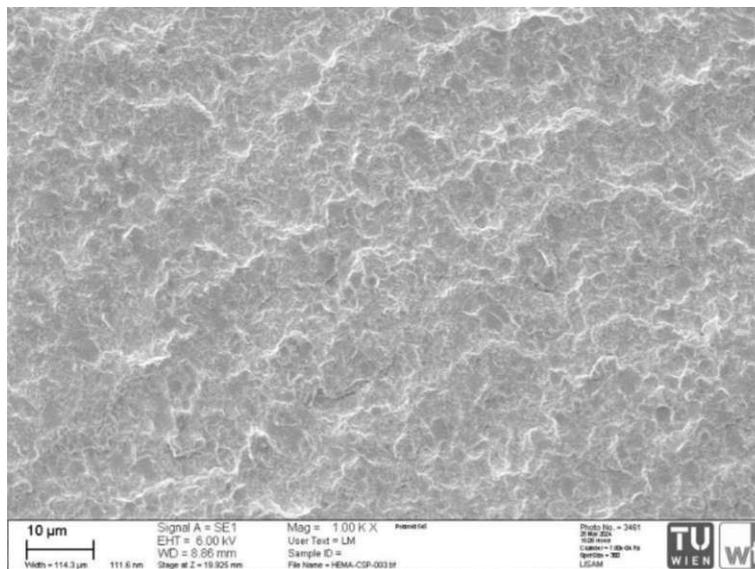


Abbildung 4-14: Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP), keine erkennbaren Partikel im zweistelligen Mikrometerbereich

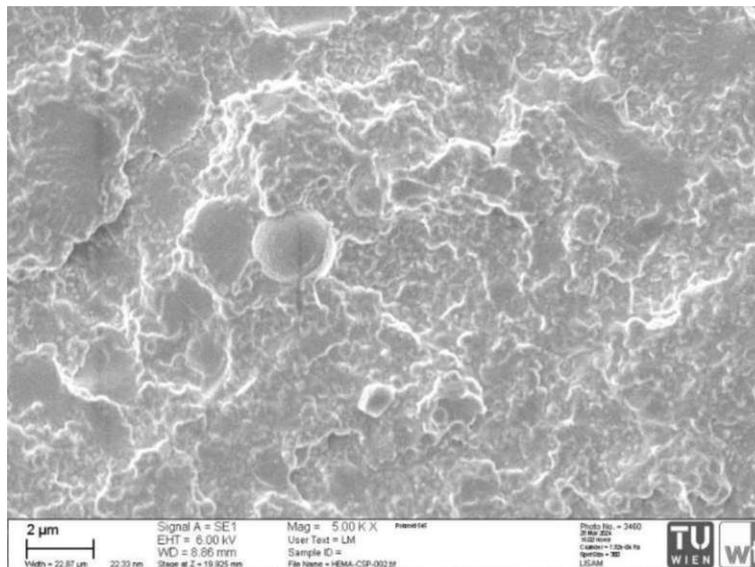


Abbildung 4-15: Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP), Anomalie und ersichtliche Phasenseparation

4.2.3 BisEMA/UDA

Die nachstehenden Bilder wurden mit Hilfe des Zeiss SIGMA 500 REM erzeugt. Beginnend mit Probe 1, welche zu 100 % aus BisEMA besteht somit die sprödeste aller ist. Das zeigt sich auch in den REM-Aufnahmen. Glatte, kleine abgeplatzte Bruchflächen sind in Abbildung 4-16 ersichtlich. Die so entstandene Oberfläche kann als zerklüftet beschrieben werden.

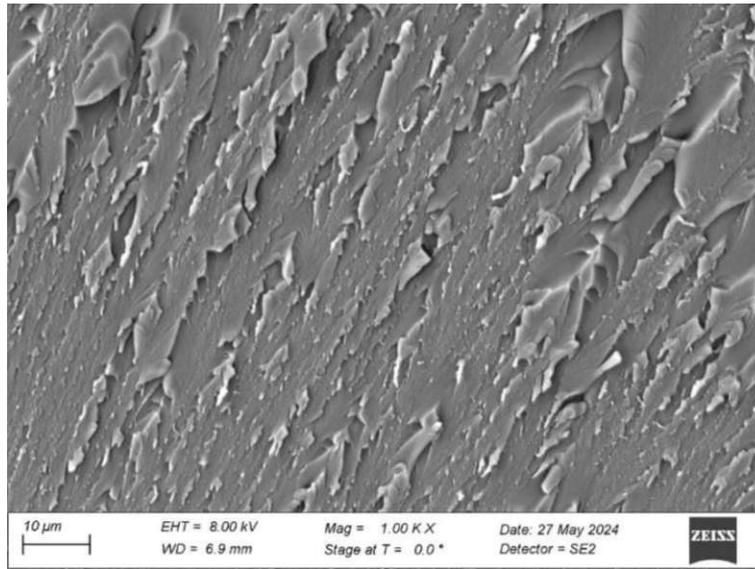


Abbildung 4-16: Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), Bruchfläche

Bereits durch eine Beimischung von 10 wt% UDA, wie in Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), sind Veränderungen der Oberfläche ersichtlich. Die Ausbrüche werden tiefer, die Oberfläche weniger zerklüftet, jedoch sind keine plastischen Verformungen ersichtlich (siehe Abbildung 4-17).

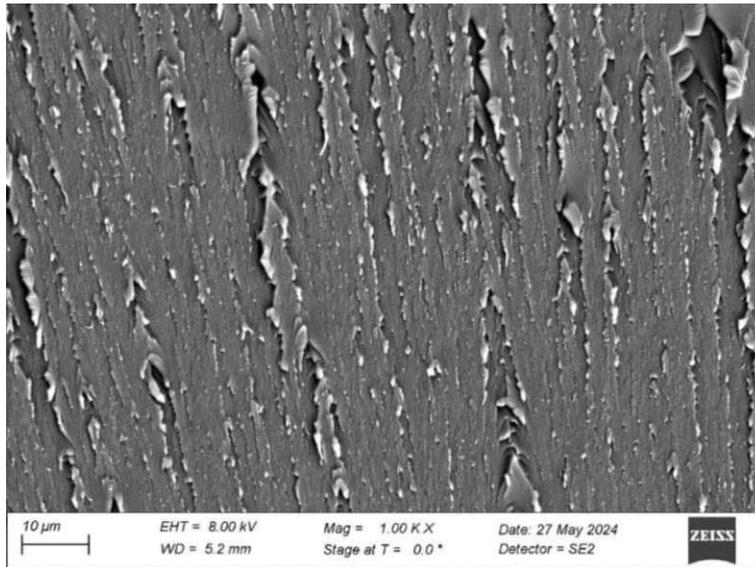


Abbildung 4-17: Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), Bruchfläche

Vergleicht man die Nanostruktur beider Proben, fällt auf, dass Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) eine körnigere Struktur aufweist (siehe Abbildung 4-18).

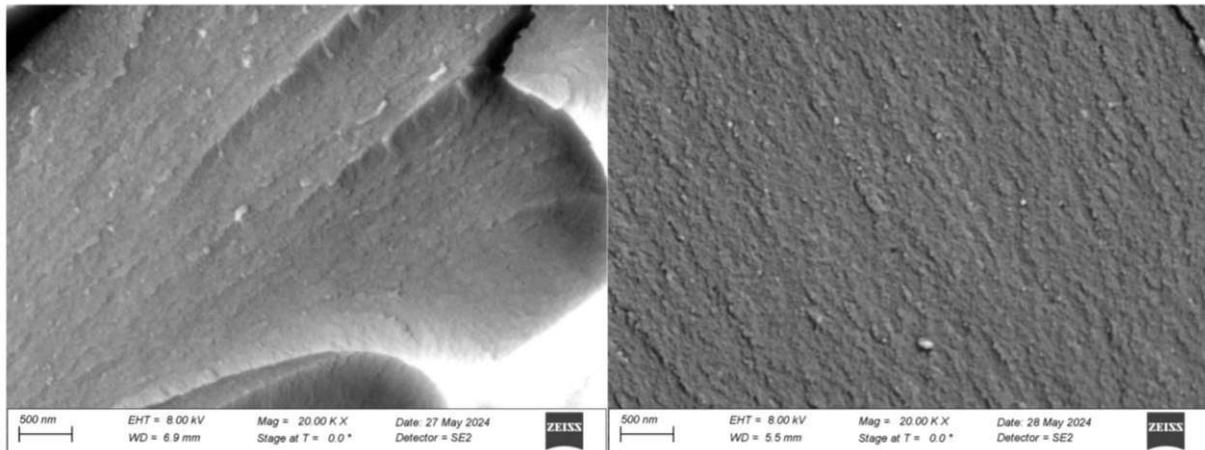


Abbildung 4-18: Unterschied der Nanostruktur, links Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), rechts Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10)

Die Bruchfläche von Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) weist eine weniger zerklüftete Oberfläche, dennoch keine plastischen Verformungen auf (siehe Abbildung 4-19). Weiters findet eine weitere Vergrößerung der Nanostruktur statt (siehe Abbildung 4-20), weshalb die Mikrorauigkeit der Oberfläche zunimmt.

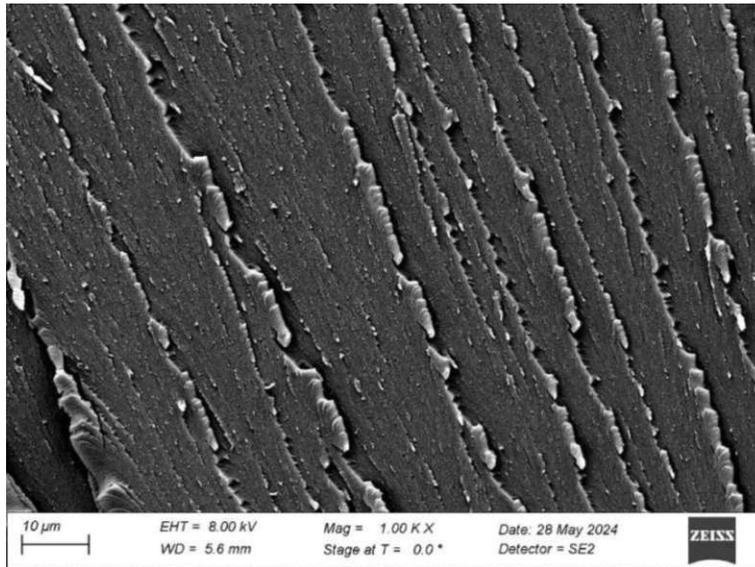


Abbildung 4-19: Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), Bruchfläche

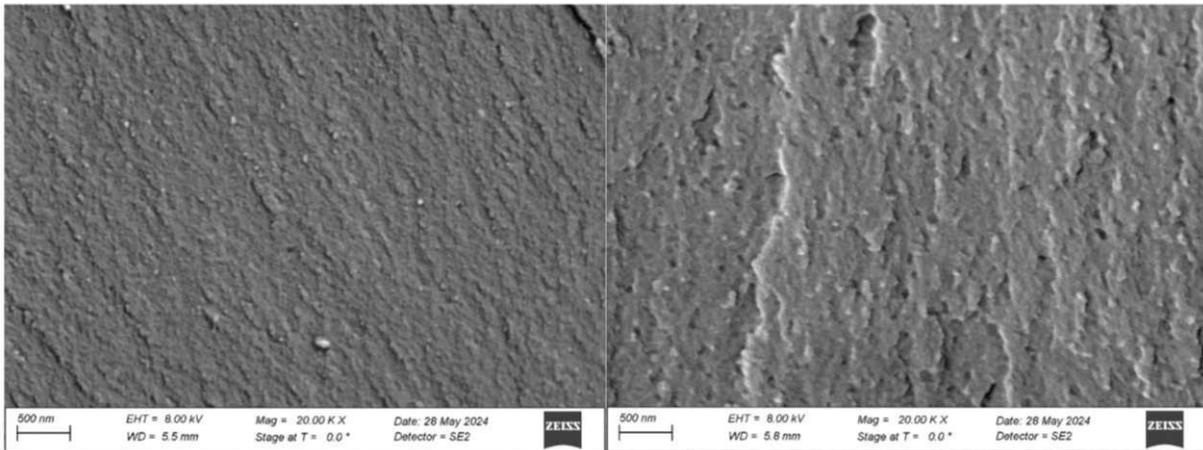


Abbildung 4-20: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), rechts Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20)

Die Oberfläche von Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) ist im Vergleich zu Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) noch gröber. Im Mikrometerbereich nehmen die Zerklüftungen erneut zu (siehe Abbildung 4-21). Bei einer 20.000- fachen Vergrößerung wird die körnigere Oberfläche im Nanometerbereich besonders deutlich (siehe Abbildung 4-22) und eine Phasenseparation ist erkennbar.

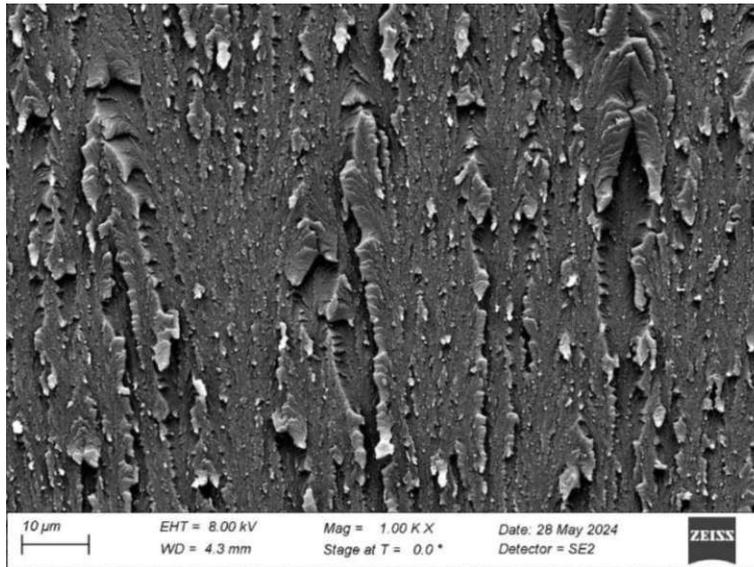


Abbildung 4-21: Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), Bruchfläche

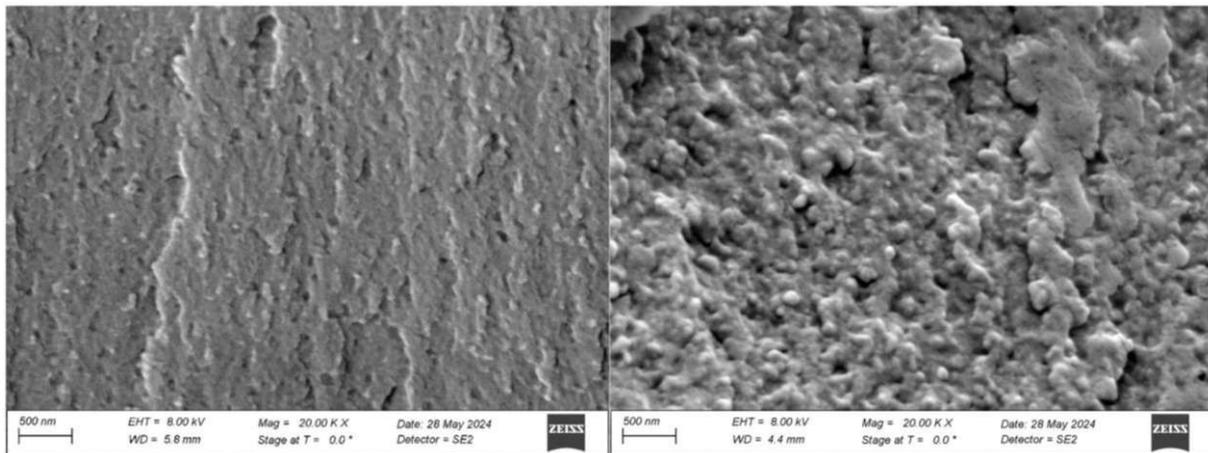


Abbildung 4-22: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), rechts Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30)

Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) zeigt die glatteste Bruchfläche (Abbildung 4-23). Die Nanostruktur der Probe ist äußerst rau, eine Phasenseparation ist klar ersichtlich (Abbildung 4-24).

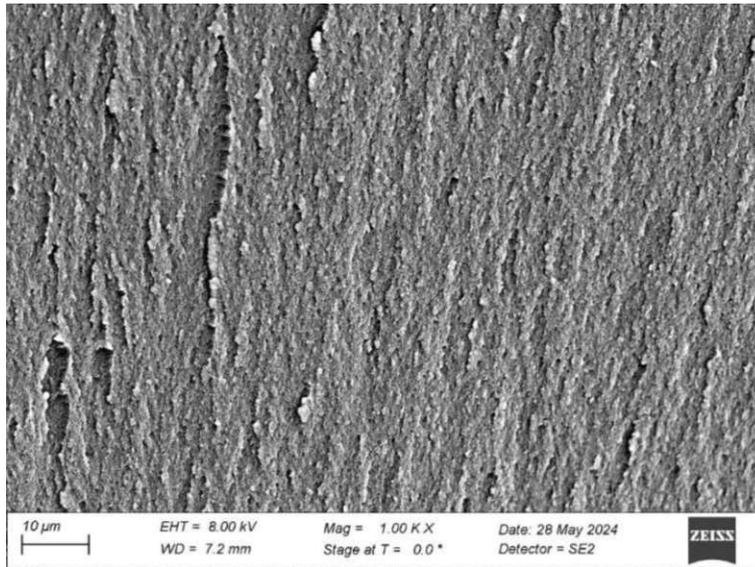


Abbildung 4-23: Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), Bruchfläche

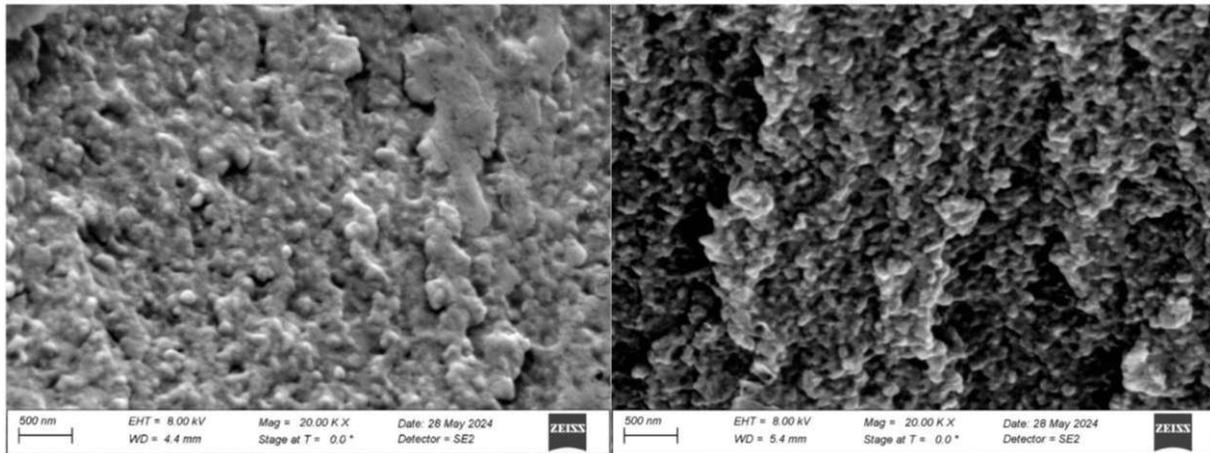


Abbildung 4-24: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), rechts Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50)

Bei Betrachtung der gegossenen Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) ist der Bruchverlauf durch das Material klar ersichtlich (Abbildung 4-25). Verglichen mit Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) ist die Oberfläche im mehrfachen Mikrometerbereich gröber (siehe Abbildung 4-26), was auf das Vorhandensein von ACMO zurückgeführt werden kann. Die Oberfläche wirkt im Vergleich zu Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) mehr zerklüftet, ist aber ebenfalls sprödebrüchlich. Im Nanometerbereich wird die Oberfläche verglichen zu Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) rauer und es sind Anzeichen für leichte Agglomerat-Bildungen zu sehen (siehe Abbildung 4-27).

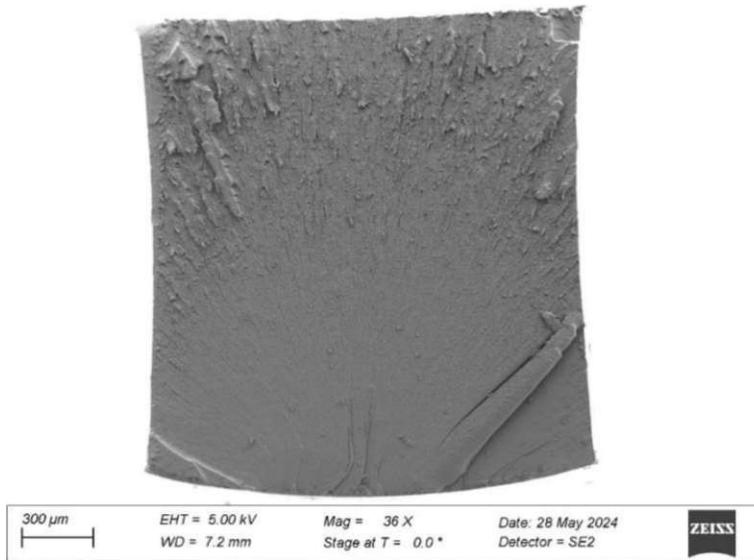


Abbildung 4-25: Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Bruchfläche mit Bruchverlauf

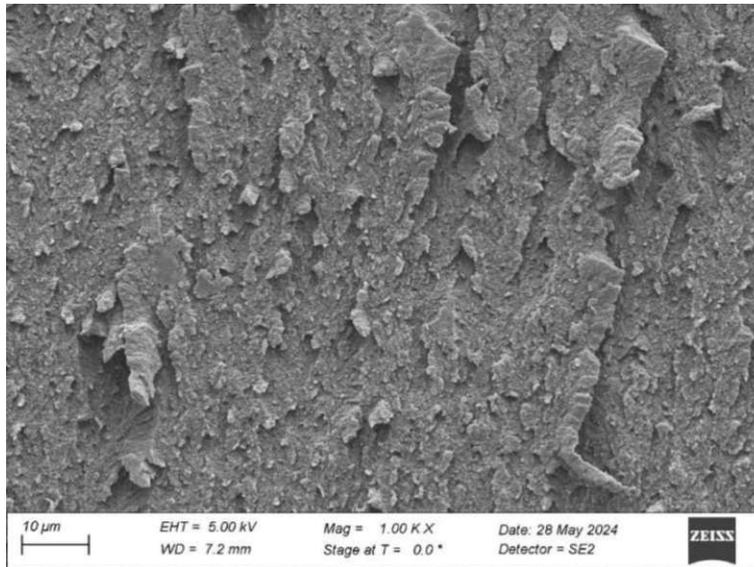


Abbildung 4-26: Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Bruchfläche im Mikrometerbereich

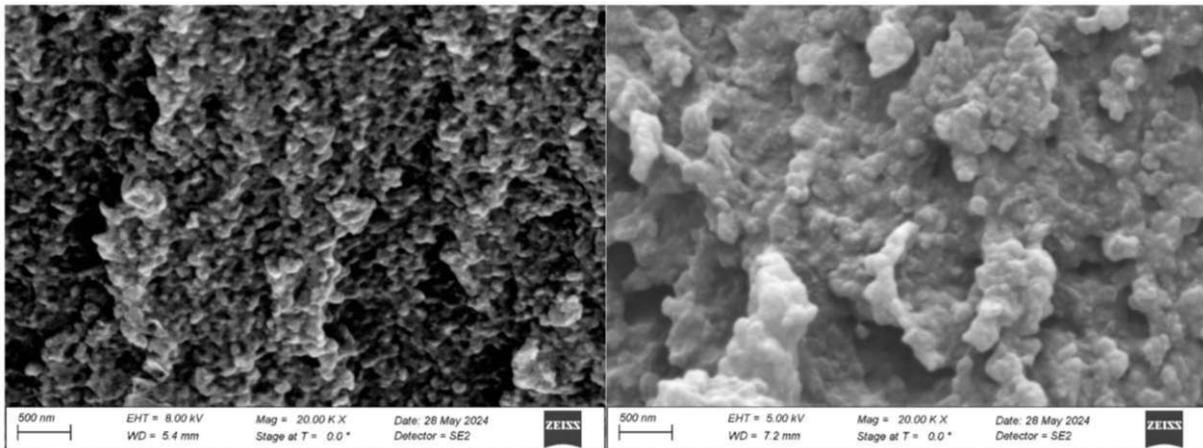


Abbildung 4-27: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), rechts Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)

Die REM-Darstellungen für Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) wurden mithilfe eines Zeiss EVO 10 REM erstellt. Bereits mit bloßem Auge waren Linien zwischen Schichten in der Oberfläche erkennbar (siehe Abbildung 4-28). Diese resultieren aus dem Herstellungsprozess mittels SLA und sind auf den verwendeten Drucker zurückzuführen. Besonders auffällig sind die ungleichmäßigen Abstände zwischen den einzelnen Schichten, was auf eine Ungenauigkeit des Druckers hindeutet.

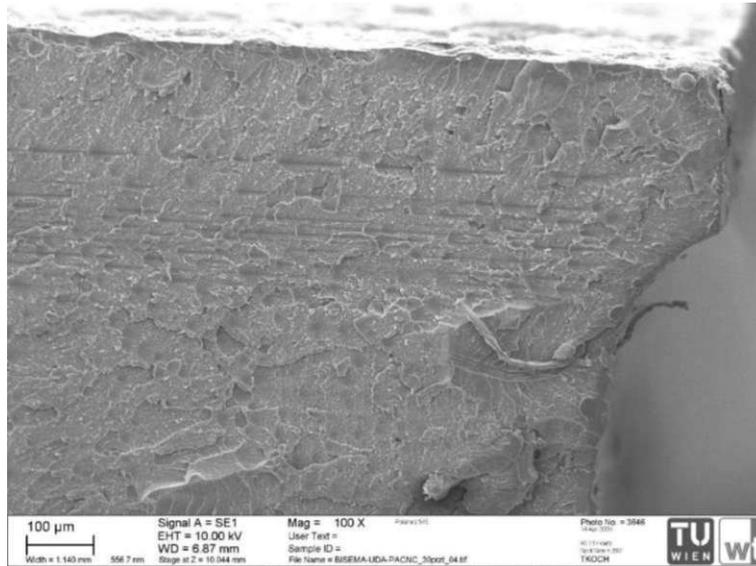


Abbildung 4-28: Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Linien zwischen Schichten

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Mikrometerstruktur stark von der ihres gegossenen Pendant abweicht. Wie in Abbildung 4-29 ersichtlich, dürften Defekte/Inhomogenitäten als Rissausgangspunkt fungiert haben, wodurch kraterähnliche Strukturen entstanden sind.

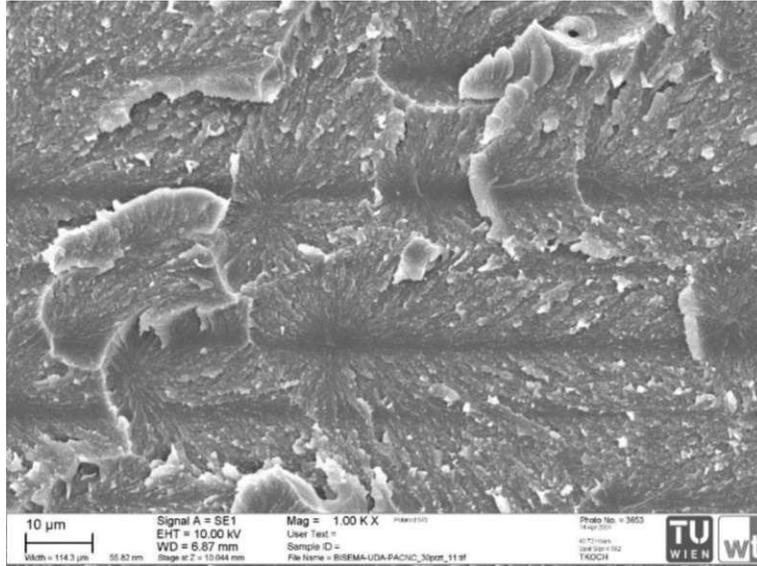


Abbildung 4-29: Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Rissbildung durch Defekte

4.2.4 Proben aus dentalen Photopolymeren

Die nachstehenden REM-Aufnahmen wurden mittels Zeiss SIGMA 500 erstellt und zeigen die bereits oben beschriebenen Proben, welche in thermisch angelassen und nicht thermisch behandelt unterteilt werden können. Die nachstehende Abbildung 4-30 zeigt die Bruchflächen beider Proben im Vergleich bei einer geringen Vergrößerung im zweistelligen Mikrometerbereich.

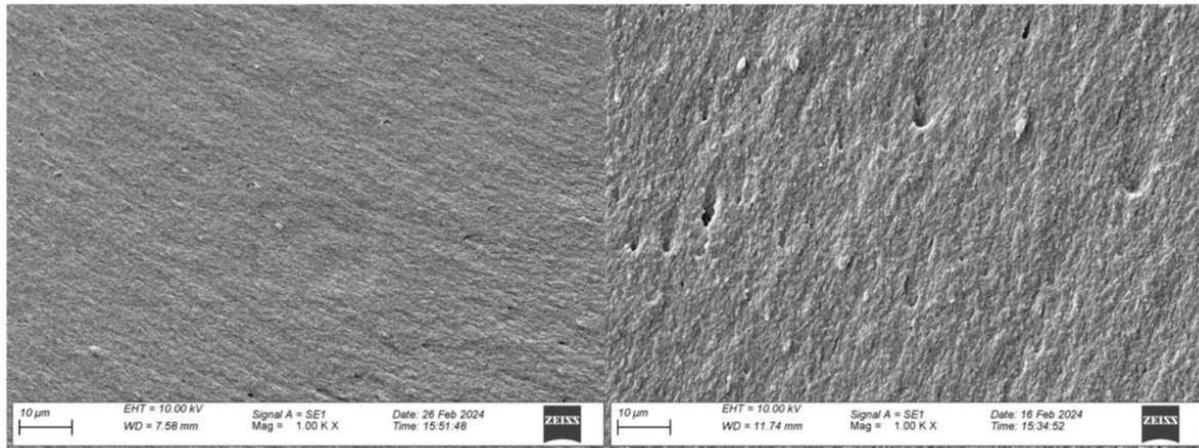


Abbildung 4-30: dentale Photopolymer Bruchflächen, links unbehandelt, rechts thermisch angelassen

Werden beide Bruchflächen verglichen, fällt die gröbere Oberflächenbeschaffenheit der thermisch angelassenen Probe auf. Bei erneuter Vergrößerung sind Phasenseparationen bei beiden Proben ersichtlich, bei jener mit thermischer Behandlung können größere Anhäufungen der Phasen erkannt werden (siehe Abbildung 4-31).

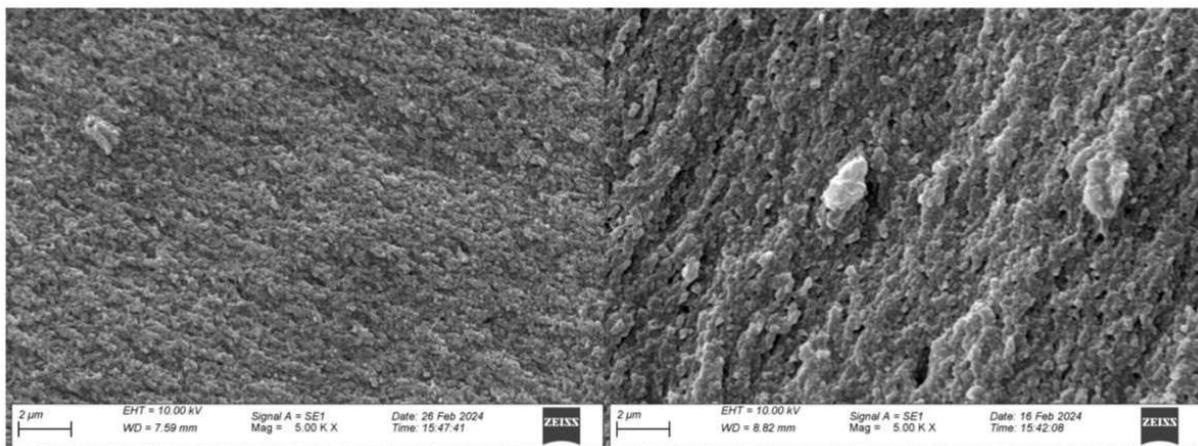


Abbildung 4-31: dentale Photopolymer Mikrostruktur, links unbehandelt, rechts thermisch angelassen

5 Zusammenfassung

5.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation mittels Mikrotomie liefert maßgebliche Unterschiede zu jenen Proben, welche unpräpariert oder mittels Schleifen und Polieren bearbeitet wurden. Vor allem für die anschließende AFM-Messung ist die Oberflächenqualität für gute Ergebnisse entscheidend. Hierbei sei erwähnt, dass es durchaus Materialien gibt, welche im Vorfeld keiner oberflächlichen Präparation bedürfen. Das trifft vor allem auf harte und spröde Materialien, wie PE-HD, PC oder das in dieser Arbeit vorkommende 100 % BisEMA, zu. Besonders bei Materialien mit elastomerartigen Eigenschaften eignet sich die Mikrotomie gut als oberflächliche Präparation, ohne die Oberflächeneigenschaften zu verändern. Artefakte vom Schleifen oder plastische Verformungen der Oberfläche sind bei mikrotomierten Proben nicht vorhanden, lediglich Schneidriefen, welche durch die Verwendung eines neuen Messers vermeidbar sind, können die Oberfläche prägen.

Augenmerk muss auf die richtige Handhabung des Mikrotoms und dessen Messer gelegt werden. Die resultierende Schnittqualität ist nur so gut, wie die verwendeten Messer und eingestellten Parameter. Um die richtigen Parameter für das jeweilige Material zu finden, sollte bei mittlerem Vorschub und dünnen Schnittdicken begonnen werden, um sich langsam nach oben vorzuarbeiten. Dieses Vorgehen garantiert eine Messer- und Materialschonung. Weiters sollte darauf geachtet werden, die Vorgaben der Messerhersteller einzuhalten. Das betrifft vor allem den Freiwinkel und den maximalen Vorschub, weiters aber auch das empfohlene Einsatzgebiet und die sachgemäße Reinigung.

Um keine ungewollten Artefakte auf den mikrotomierten Oberflächen, wie die Querrillen, welche in den obigen Kapiteln erwähnt wurden, zu erhalten, sollte vorerst versucht werden, die zu schneidenden Materialien nass bei RT zu mikrotomieren. Dieses Vorgehen reduziert die an der Schneide angreifenden Kräfte und reduziert zudem den Messerverschleiß. Zusätzlich dazu muss die Probe nahe dem Probenhalter eingespannt und auf eine kleine Schnittfläche reduziert/getrimmt werden, um weitere Kräfte, welche Schwingungen in das System einbringen, zu reduzieren. Weiters ist auf Umgebungsparameter, wie schwankende Raumtemperaturen oder Veränderungen in der Luftfeuchtigkeit, zu achten. Da Mikrotome sensible Geräte sind und im Nanometerbereich präzise arbeiten sollen, reichen bereits Veränderungen von Zehntelgradcelsius, um Änderungen im Schnitt zu erhalten und dessen Dicke und Rauigkeit zu verändern. Für eine nachfolgende AFM-Messung ist eine möglichst glatte Schnittfläche erstrebenswert, da diese am besten mittels Cantilevers abgerastert werden kann.

Das Verwenden von Glasmessern ist besonders bei homogenen Materialien empfehlenswert, da diese kostengünstig selbst hergestellt werden können. Durch die spröde Messerschneide kann diese beim Auftreffen auf härtere oder zähere Phasen leicht brechen, weshalb beim Mikrotomieren von heterogenen Materialien von Glasmessern abzuraten ist und Diamantmesser verwendet werden sollten. Wichtig, wenn man mit Glasmessern die Proben trimmt, ist, nach dem Trimmen die Schneide zu kontrollieren. Sind Abplatzungen an der Schneide erkennbar, besteht die Möglichkeit, dass Glasscherben im Material stecken, welche bei anschließender Schichtabtragung mittels Diamantmesser die Schneiden des Messers zerstören können.

Ob eine mikrotomierte Probe AFM-tauglich ist, kann nur durch eine AFM-Messung bestätigt werden. Eine optische Untersuchung der mikrotomierten Proben mittels Lichtmikroskops liefert Kenntnisse über das Vorhandensein von Artefakten, Abplatzungen, Schneidriefen, etc., kann jedoch nicht immer eine hundertprozentige Auskunft darüber geben, ob die Proben mittels AFM abrasterbar sind. Beispiel hierfür sind Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) und Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), welche in Abbildung 2-22 dargestellt und deutliche Querrillen/Chattering und Ausbrüche auf deren Oberflächen erkennbar sind. Trotz dessen konnten genügend große Flächen zur Abrasterung gefunden werden, welche gute Oberflächeneigenschaften aufwiesen.

5.2 AFM-Bildgebung

Die Erstellung von Topographie- und Phasenbild wurde durch die Anpassung der Mikrotomie-Parameter erleichtert und lieferten schlussendlich aussagekräftige Bilder. Hierfür spielt vor allem die Beschaffenheit des Abtragsmessers während der Mikrotomie eine wichtige Rolle. Wie in Abbildung 5-1 ersichtlich, ist die mittlere Rauigkeit R_a von 5,49 nm auf 2 nm verbesserbar, wenn ein makellooses Abtragsmesser verwendet und nass geschnitten wird.

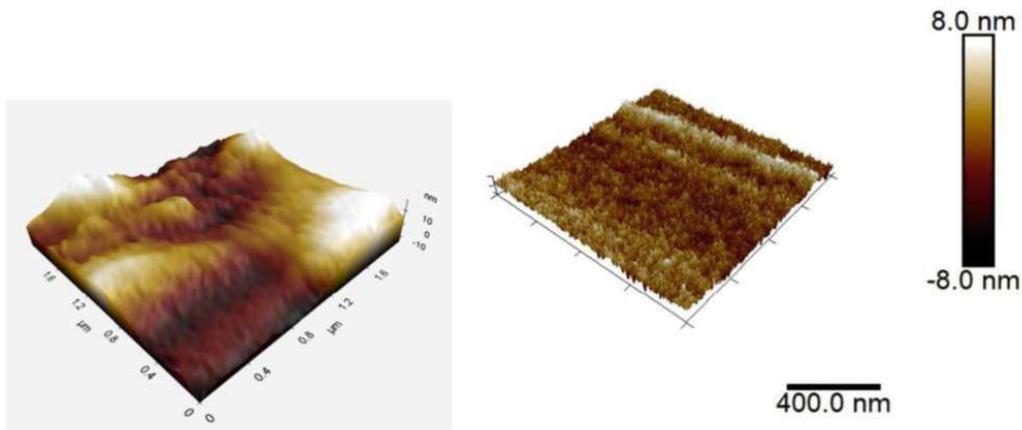


Abbildung 5-1: Topographievergleich, links bestes Ergebnis mit vorhandenem Messer, rechts bestes Ergebnis am FELMI-ZFE (BisEMA/UDA 100/00)

Durch das bessere Abtragen verbessert sich auch die Darstellung im Phasenbild erheblich (siehe Abbildung 5-2).

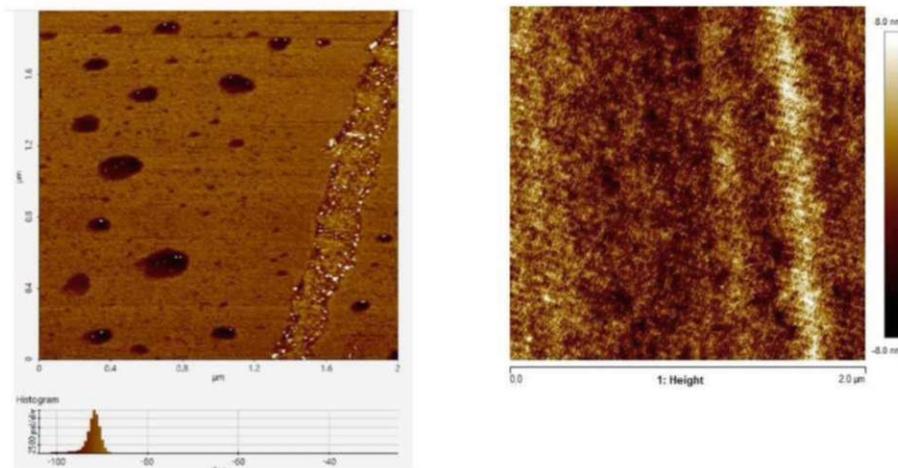


Abbildung 5-2: Phasenbildvergleich, links bestes Ergebnis mit vorhandenem Messer, rechts bestes Ergebnis am FELMI-ZFE (BisEMA/UDA 100/00)

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten stellt vor allem die Probenpositionierung dar. Wie in Abbildung 3-7, links an der Oberfläche von Mischung 1 erkennbar ist, konnte die Probe nicht gerade eingespannt werden. Das liegt daran, dass die Proben nach dem Mikrotomieren aus dem Probenhalter ausgespannt wurden und lose der AFM-Messung übergeben wurden. Dort mussten sie mittels Augenmaßes gerade eingespannt werden. Abhilfe hierfür wurde im FELMI-ZFE Graz präsentiert. Hierzu wurden die Proben auf einem TEM-Probenhalter/-Probenklemme angeklebt/eingeklemmt und anschließend mittels Adapters in den Mikrotom Probenhalter eingespannt. Nach erfolgreicher Mikrotomie wird die Probe samt TEM-Probenhalter aus dem Adapter genommen und zur AFM-Messung weitergeleitet, wobei sie dieselbe Orientierung wie im Mikrotom behält.

5.3 REM-Bildgebung

Bei der Erstellung der REM-Bilder, welche im Kapitel 4 REM – Bildgebung enthalten sind, gab es keine Probleme mit der Darstellung der Probenoberflächen. Nachdem die nichtleitenden Oberflächen mittels Goldbesputterung leitend gemacht wurden, konnten die Probenoberflächen ohne Probleme mit Hilfe des SE-Detektors dargestellt werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Materialtetraeda	1
Abbildung 1-2: chemische Struktur SBS.....	7
Abbildung 1-3: XE7 AFM	11
Abbildung 1-4: Prinzip der Phasenbilderstellung (9)	12
Abbildung 1-5: Kraft-Abstandskurven mittels PinPoint Mode (10).....	13
Abbildung 1-6: Mikrotom Leica Ultracut R, 1 Messerhalter, 2 Steuerung, 3 Probenhalter, 4 Optik	14
Abbildung 2-1: Microm HM 360 mit Kryokammer, 1 Steuerung, 2 Tank mit LN2, 3 Gerätekörper, 4 Kryokammer, 5 LN2 Reservoir, 6 Probenhalter, 7 Messerhalter mit eingespanntem Glasmesserpaar	17
Abbildung 2-2: Lichtspalt zwischen Messer und Probe, schräge Annäherung (rote Linien sind nicht parallel) (16).....	20
Abbildung 2-3: Bestandteile SBS, links: Styrol, rechts: Butadien	22
Abbildung 2-4: Spannung im Glasmesser (rot), schärfste Region (grün).....	23
Abbildung 2-5: Oberfläche der Versuche, oben: 4 (in Tabelle 1 grün hinterlegt) und unten: 6 (in Tabelle 1 rot hinterlegt).....	24
Abbildung 2-6: DMA der teilkristallinen Polymere.....	25
Abbildung 2-7: CHTT, links: gebrochenes Messer hinterließ Riefen in Oberfläche, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragmesser	27
Abbildung 2-8: 10ETTMP, links: leichte Marken in Oberfläche, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragmesser.....	27
Abbildung 2-9: 20ETTMP, links: Oberfläche ohne Marken, mittig: Trimmmesser, rechts: Abtragmesser.....	28
Abbildung 2-10: chemische Strukturen, die in den Nanopartikel gefüllten Polymere vorhanden sind.....	29
Abbildung 2-11: Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), Freiwinkel 0°, Pfeile auf Rattermarken.....	30
Abbildung 2-12:Parameter Tabelle 4, links Oberfläche Mischung 1 (XR-741MS), mittig links Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), mittig rechts Oberfläche Mischung 3 (HEMA/Mirammer 80:20), rechts Oberfläche Mischung 4 (HEMA/Mirammer 80:20 + CSP)	31

Abbildung 2-13:Parameter Tabelle 5 , links Oberfläche Mischung 1 (XR-741MS), mittig links Oberfläche Mischung 2 (XR-741MS + CSP), mittig rechts Oberfläche Mischung 3 (HEMA/Mirammer 80:20), rechts Oberfläche Mischung 4 (HEMA/Mirammer 80:20 + CSP) 32

Abbildung 2-14: chemische Strukturen, die in den phasenseparierten (Meth)acrylat basierten Photopolymeren vorhanden sind 33

Abbildung 2-15: Tan Delta der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur 35

Abbildung 2-16: Parameter Tabelle 7 grün hinterlegt, Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00) ... 37

Abbildung 2-17: Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) Tabelle 8, links Probe 2.1, rechts Probe 2.2 38

Abbildung 2-18: Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) Tabelle 9 , links Probe 3.1, rechts Probe 3.2 39

Abbildung 2-19: Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) Tabelle 10 , links Probe 4.1, rechts Probe 4.2 40

Abbildung 2-20: Parameter Probe 5 (BisEMA/UDA 60:40) Tabelle 11 , links Probe 5.1, rechts Probe 5.2 41

Abbildung 2-21: Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) Tabelle 12, links Probe 6.1, rechts Probe 6.2 42

Abbildung 2-22: Parameter Tabelle 13, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) 43

Abbildung 2-23: Querrillen Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), 50x Objektiv, 20x Okular 44

Abbildung 2-24: Kragarmprinzip (20) 45

Abbildung 2-25: angepasste Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) Tabelle 15 grün hinterlegt..... 47

Abbildung 2-26: angepasste Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) Tabelle 16, links rot hinterlegt, rechts grün hinterlegt..... 48

Abbildung 2-27: angepasste Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) Tabelle 17 grün hinterlegt..... 50

Abbildung 2-28: angepasste Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) Tabelle 18, links rot hinterlegt, rechts grün hinterlegt..... 51

Abbildung 2-29: Probenoberfläche, thermisch unbehandelt..... 52

Abbildung 2-30: Probenoberfläche, thermisch angelassen 52

Abbildung 2-31: Oberfläche thermisch angelassenen Probe, Parameter Tabelle 20 54

Abbildung 2-32: Trimmform ersichtlich bei aufschwimmenden Schnitten in Wanne 56

Abbildung 2-33: Probe 3, Oberfläche durch Nassschnitt..... 56

Abbildung 2-34: Abplatzungen an Schneide 58

Abbildung 3-1: geometrische Abmessungen des Cantilevers (21).....	59
Abbildung 3-2: Kalibration, Kraft-Sensibilität (21).....	61
Abbildung 3-3: SBS, Kraft-Abstandskurve	62
Abbildung 3-4: Topographievergleich, links CHTT Ra 24,34 nm, mittig 10% ETTMP Ra 24,97 nm, rechts 20% ETTMP Ra 73,59 nm	64
Abbildung 3-5: Phasenbildvergleich, links CHTT, mittig 10% ETTMP, rechts 20% ETTMP	64
Abbildung 3-6: Mischung 1, nicht verwertbare Topographie	65
Abbildung 3-7: Topographievergleich, links Mischung 1 (XR-741MS) Ra38,2 nm, rechts Mischung 2 (XR-741MS + CSP) Ra 3,34 nm.....	66
Abbildung 3-8: Phasenbildvergleich, links Mischung1 (XR-741MS), rechts Mischung 2 (XR-741MS + CSP) mit Kuhlen der CSP (schwarz gekennzeichnet)	67
Abbildung 3-9: Topographievergleich, links Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20) Ra 14,38 nm, rechts Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP) Ra 95,85 nm.....	68
Abbildung 3-10: Phasenbildvergleich, links Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), rechts Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP).....	69
Abbildung 3-11: Topographievergleich, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30).....	70
Abbildung 3-12: Phasenbildvergleich mit Histogramm, links Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), rechts Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30).....	71
Abbildung 3-13: Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), links Topographie Ra 4,31 nm, rechts Phasenbild	72
Abbildung 3-14: Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), links Topographie Ra 7,57 nm, rechts Phasenbild	72
Abbildung 3-15: Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), links Topographie Ra 3,4 nm, rechts Phasenbild	73
Abbildung 3-16: Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), links Topographie Ra 3,67 nm, rechts Phasenbild	74
Abbildung 3-17: Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), links Topographie Ra 5,49 nm, rechts Phasenbild	74
Abbildung 3-18: Topographievergleich, links thermisch angelassen, rechts thermisch unbehandelt	75
Abbildung 3-19: Phasenbildvergleich, links thermisch angelassen, rechts thermisch unbehandelt	76
Abbildung 4-1: Unterschied zwischen Rückgestreuten- und Sekundärelektronen (26) ...	78
Abbildung 4-2: CHTT, großflächige Abplatzungen.....	79

Abbildung 4-3: CHTT, duktile Bruchenden.....	80
Abbildung 4-4: 10ETTMP, Bruchrichtung.....	80
Abbildung 4-5: 10ETTMP, duktile Verformungen.....	81
Abbildung 4-6: 20ETTMP, Bruchfläche nach Kryobrush	81
Abbildung 4-7: 20ETTMP, Verschmierung der Oberfläche	82
Abbildung 4-8: Mischung 1 (XR-741MS), Bruchfläche	83
Abbildung 4-9: Mischung 1, Sprödbbruch	83
Abbildung 4-10: Mischung 2 (XR-741MS + CSP), CS-Partikel bei geringer Vergrößerung	84
Abbildung 4-11: Mischung 2 (XR-741MS + CSP), Anomalie	84
Abbildung 4-12: Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), Bruchfläche	85
Abbildung 4-13: Mischung 3 (HEMA/Miramer 80:20), Phasenseparation.....	85
Abbildung 4-14: Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP), keine erkennbaren Partikel im zweistelligen Mikrometerbereich	86
Abbildung 4-15: Mischung 4 (HEMA/Miramer 80:20 + CSP), Anomalie und ersichtliche Phasenseparation	86
Abbildung 4-16: Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), Bruchfläche.....	87
Abbildung 4-17: Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), Bruchfläche	88
Abbildung 4-18: Unterschied der Nanostruktur, links Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00), rechts Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10)	88
Abbildung 4-19: Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), Bruchfläche	89
Abbildung 4-20: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10), rechts Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20)	89
Abbildung 4-21: Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), Bruchfläche	90
Abbildung 4-22: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20), rechts Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30)	90
Abbildung 4-23: Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), Bruchfläche	91
Abbildung 4-24: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30), rechts Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50)	91
Abbildung 4-25: Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Bruchfläche mit Bruchverlauf	92
Abbildung 4-26: Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Bruchfläche im Mikrometerbereich.....	92
Abbildung 4-27: Vergleich der Nanostrukturen, links Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50), rechts Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30)	92
Abbildung 4-28: Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Linien zwischen Schichten ...	93
Abbildung 4-29: Probe 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30), Rissbildung durch Defekte ...	94

Abbildung 4-30: dentale Photopolymer Bruchflächen, links unbehandelt, rechts thermisch angelassen.....	95
Abbildung 4-31: dentale Photopolymer Mikrostruktur, links unbehandelt, rechts thermisch angelassen.....	95
Abbildung 5-1: Topographievergleich, links bestes Ergebnis mit vorhandenem Messer, rechts bestes Ergebnis am FELMI-ZFE (BisEMA/UDA 100/00).....	98
Abbildung 5-2: Phasenbildvergleich, links bestes Ergebnis mit vorhandenem Messer, rechts bestes Ergebnis am FELMI-ZFE (BisEMA/UDA 100/00).....	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter zur SBS Mikrotomierung (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt).....	24
Tabelle 2: Parameter der teilkristallinen Proben (grün: bester Schnitt).....	26
Tabelle 3: Mischungsverhältnisse CSP.....	29
Tabelle 4: angepasste Parameter.....	30
Tabelle 5: Parameteranpassung für Querrillenreduktion.....	32
Tabelle 6: Mischungsverhältnisse Probe 1-8.....	34
Tabelle 7: Parameter Probe 1 (BisEMA/UDA 100:00) (grün: bester Schnitt).....	36
Tabelle 8: Parameter für Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10).....	37
Tabelle 9: Parameter für Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20).....	38
Tabelle 10: Parameter für Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30).....	39
Tabelle 11: Parameter für Probe 5 (BisEMA/UDA 60:40).....	40
Tabelle 12: Parameter für Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50).....	41
Tabelle 13: Parameter Probe 7 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30) und 8 (BisEMA/UDA/ACMO 35:35:30).....	42
Tabelle 14: Querrillenabstände.....	44
Tabelle 15: angepasste Parameter Probe 6 (BisEMA/UDA 50:50) (grün: bester Schnitt).....	46
Tabelle 16: angepasste Parameter Probe 4 (BisEMA/UDA 70:30) (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt).....	47
Tabelle 17: angepasste Parameter Probe 3 (BisEMA/UDA 80:20) (grün: bester Schnitt).....	49
Tabelle 18: angepasste Parameter Probe 2 (BisEMA/UDA 90:10) (grün: bester Schnitt, rot: schlechtester Schnitt).....	50
Tabelle 19: Parameter dentale Photopolymer Proben (grün: bester Schnitt).....	53
Tabelle 20: Parameteranpassung der thermisch angelassenen dentale Photopolymer Probe.....	54

Formelverzeichnis

Hook'sches Gesetz (1).....	59
Euler-Bernoulli Balken Theorie (2).....	60
Methode des thermischen Rauschens (3).....	60

Literatur

1. **Ohl, Brandon.** What is the Materials Science Tetrahedron. <https://mstudent.com/what-is-materials-science-tetrahedron-paradigm/#f>. 2024.
2. *Cloud Manufacturing, Internet of Things-Assisted Manufacturing and 3D Printing Technology: Reliable Tools for Sustainable Construction.* **Singh, Rajesh, et al.** 2021, Sustainability, Vol. 13. ISSN: 2071-1050.
3. **Ahmadi, M., Ehrmann, K., Koch, T., Liska, R., & Stampfl, J.** From Unregulated Networks to Designed Microstructures: Introducing Heterogeneity at Different Length Scales in Photopolymers for Additive Manufacturing. 2024.
4. **Steindl, J., Ehrmann, K., Gorsche, C., Huang, C. C., Koch, T., Steinbauer, P., ... & Liska, R.** Maleimide-styrene-butadiene terpolymers: acrylonitrile-butadiene-styrene inspired photopolymers for additive manufacturing. s.l. : Polymer International, 2022. 71(7). 856-866.
5. **Dynasolgroup.** Calprene 743. <https://dynasolgroup.com/en/product-detail?p=SBS> Calprene 743. 13 March 2024.
6. **ParkSystems.** XE7 AFM. <https://www.parksystems.com/jp/75-products/park-xe7>. 3 March 2024.
7. **Haugstad, Greg.** *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications.* s.l. : John Wiley & Sons, 2012.
8. **Garcia, Ricardo.** Phase Contrast AFM Imaging. <https://wp.icmm.csic.es/forcetool/research-activities/advanced-dynamic-atomic-force-microscopy/phase-contrast-afm-imaging/>. 25 June 2024.
9. **ParkSystems.** Phase Imaging/Phase Detection Microscopy. <https://www.parksystems.com/kr/park-spm-modes/91-standard-imaging-mode/221-phase-imaging-phase-detection-microscopy-pdm>. 25 June 2024.
10. —. PinPoint™ Nanomechanical Mode. <https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/97-mechanical-properties/3601-pinpoint-nanomechanical-mode>. 3 March 2024.

11. *Mikrotomie*. **Lang, Gudrun and Lang, Gudrun**. s.l. : Springer, 2013, Histotechnik: Praxislehrbuch für die Biomedizinische Analytik, pp. 133–167.
12. **Schmitz-MetallographieGmbH**. Sputtern. <https://www.schmitz-metallographie.de/werkstofftechnik/rasterelektronenmikroskopie/>. 10 April 2024.
13. **Mégret, Alexandre**. *Core-Shell particles toughening of photopolymers used in additive manufacturing*. Wien. 2017. Ph.D. dissertation.
14. **Hochwallner, Alexander**. *Einfluss von Core-Shell Partikeln auf die Eigenschaften von Materialien für die Stereolithografie*. Technische Universität Wien. 2018. Ph.D. dissertation.
15. *Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites*. **Keller, Andre, et al.** s.l. : Elsevier, 2017, Composites Science and Technology, Vol. 147, pp. 78–88.
16. **College, Conneticut**. How to cut thin sections using an ultramicrotome. 21.04.2014.
17. *Rubber–rubber blends: A critical review*. **Vayyaprontavida Kaliyathan, Abitha, et al.** s.l. : SAGE Publications Sage UK: London, England, 2020, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, Vol. 36, pp. 196–242.
18. *Fabrication of toughened plastic using styrene butadiene rubber-poly (methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks*. **James, J., et al.** s.l. : Elsevier, 2021, Materials Today Chemistry, Vol. 19, p. 100383.
19. *Structural investigation of semicrystalline polymers*. **Molnár, J., et al.** s.l. : Elsevier, 2021, Polymer Testing, Vol. 95, p. 107098.
20. **Pickedshares**. Durchbiegungsrechner. <https://pickedshares.com/durchbiegungsrechner-traeger-mit-fester-einspannung-und-einzellast/>. 11 June 2024.
21. **Andriotis, PhD Orestis, [ed.]**. 317.532 Experimental Mechanics and Characterization of the Hierarchical Structure of Biological Tissues. *Part 6*. 5 March 2023.
22. **Sader, John**. SaderMethode OnlineTool. <https://sadermethod.org/>. 23 May 2024.
23. **Microscopy Deutschland GmbH, Carl Zeiss**. ZEISS EVO Produktfamilie. <https://www.zeiss.com/microscopy/de/produkte/sem-und-fib-sem/sem/evo.html#family>. 23 May 2024.

24. —. ZEISS Sigma. <https://www.zeiss.com/microscopy/de/produkte/sem-und-fib-sem/sem/sigma.html>. 23 May 2024.

25. **Schröttner, Hartmuth.** Rasterelektronenmikroskop. <https://www.giessereilexikon.com/giessereilexikon/Encyclopedia/show/rasterelektronenmikroskop-813/?cHash=cfd9e91b48f33f29d7f7bab37985cce7>. 8 April 2024.

26. **NanoScience, Instruments.** Scanning Electron Microscopy. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. 27 February 2024.

Für weitere Bilder QR-Code scannen:

