



# Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Technische Fakultät

Lehrstuhl für Materialverbunde

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

„Doktor der Ingenieurwissenschaften“

(Dr.-Ing.)

Christian Ohrt

Kiel

2015



1. Gutachter: Prof. Dr. K. Rätzke

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Adlung

Datum der mündlichen Prüfung: 01.07.2015



## Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Polymere.....	5
2.1.1	Definition.....	5
2.1.2	Molekulargewicht.....	6
2.1.3	Freies Volumen in Polymeren .....	6
2.1.3.1	Freies Volumen nach Hildebrandt .....	7
2.1.3.2	Freies Volumen nach Simha und Boyer .....	8
2.1.3.3	Williams-Landell-Ferry Gleichung.....	8
2.1.4	Der Glasübergang in Polymeren .....	9
2.1.5	Polymer-Festkörperkontakte .....	11
2.1.5.1	Polymer-Nanokomposite .....	11
2.1.5.2	Interphase in Polymer-Nanokompositen.....	12
2.1.5.3	Dünne Polymerfilme auf einem Substrat .....	13
2.1.5.4	Interphase in dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat .....	14
3	Experimentelle Methoden .....	17
3.1	Positronenlebenszeitspektroskopie .....	17
3.1.1	Positronen .....	17
3.1.2	Erzeugung von Positronen .....	18
3.1.3	Positronen in Materie .....	19
3.1.3.1	Thermalisierung .....	19
3.1.3.2	Mittlere Implantationstiefe .....	19
3.1.3.3	Makhov'sches Implantationsprofil .....	20
3.1.3.4	Positronium.....	21

3.1.3.5	Diffusion und Trapping .....	22
3.1.3.6	Pick-Off Annihilation .....	23
3.1.3.7	Tao-Eldrup Modell .....	24
3.2	Stand der Literatur.....	28
3.2.1	Polymer-Nanokomposite .....	28
3.2.2	Dünne Polymerfilme .....	29
3.2.3	Einordnung der Arbeit in die Literatur .....	32
3.3	Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie.....	33
3.3.1	Konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie .....	33
3.3.1.1	Positronenquelle für konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie. .....	33
3.3.1.2	Aufbau des Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie-Messstandes in Kiel....	34
3.3.2	Positronen Lebenszeit-Spektroskopie mit moderierten Positronen .....	36
3.3.2.1	Das Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) in München.....	37
3.3.2.2	Der Positron Probe MicroAnalyzer in Tsukuba, Japan.....	39
3.3.3	Auswertung von Lebenszeitspektren .....	40
3.3.3.1	Auswertung von diskreten Spektren .....	41
3.3.3.2	Auswertung von kontinuierlichen Spektren .....	42
3.3.3.3	Bewertung von Fits .....	43
3.4	Probenpräparation .....	44
3.4.1	Rotationsbeschichten.....	45
3.5	Probencharakterisierung.....	47
3.5.1	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	47
3.5.2	Profilometrie .....	48
4	Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen .....	51

4.1	Freies Volumen, Confinement-Effekte und Glastemperaturen in einem Polyethylen- <i>alt</i> -propylen-Silica Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten.....	51
4.1.1	Synthese von Polyethylen- <i>alt</i> -propylen und Probenpräparation.....	53
4.1.2	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>DSC</i> ).....	54
4.1.3	Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie .....	54
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion: Freies Volumen, Confinement-Effekte und Glastemperaturen in einem Polyethylen- <i>alt</i> -propylen-Silica Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten .....	55
4.1.4.1	Ergebnisse und Diskussion: Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>DSC</i> ).....	55
4.1.4.2	Ergebnisse und Diskussion: Positronenlebenszeitspektroskopie.....	58
4.1.4.3	Fazit .....	64
4.2	Untersuchungen des freie Volumen an einer Teflon AF1600/Festkörper-Grenzfläche .....	65
4.2.1	Teflon AF 1600.....	65
4.2.2	Teflon AF 1600/Siliciumnitrid Grenzfläche .....	66
4.2.3	Probenpräparation .....	67
4.2.4	Positronenlebenszeit-Spektroskopie .....	68
4.2.4.1	Spektrenauswertung.....	68
4.2.5	Ergebnisse und Diskussion: Freies Volumen an einer Teflon AF1600/SiN-Grenzfläche .....	68
4.2.5.1	O-Ps Intensität in Abhängigkeit von der Implantationsenergie .....	68
4.2.5.2	O-Ps Lebenszeit an einer Teflon AF1600/SiN Grenzfläche .....	70
4.2.5.3	Dichteänderungen in der Interphase an einer Teflon AF1600/SiN-Grenzfläche .....	72
4.2.6	Fazit .....	75

4.3	Tiefenabhängige Glastemperaturmessungen an einer Teflon AF 1600/Silicium- grenzfläche .....	75
4.3.1	Probenpräparation .....	76
4.3.2	Positronenlebenszeitspektroskopie .....	76
4.3.2.1	Spektrenauswertung .....	77
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion: Tiefenabhängige Glastemperaturmessungen an einer Teflon AF1600/Siliciumgrenzfläche .....	78
4.3.3.1	Rückstreuungseffekte an der Teflon AF1600/Silicium Grenzfläche .....	78
4.3.3.2	Temperaturabhängige Untersuchung des freien Volumens und Bestimmung der Glastemperaturen für verschiedene Implantationsenergien .....	79
4.3.3.3	Fehlerdiskussion .....	81
4.3.4	Fazit .....	84
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	85
6	Literaturverzeichnis .....	89
7	Publikationen .....	101
8	Anhang .....	103
8.1	Freies Volumen und Glastemperaturen in Polybutadienoxid-Silica-Nanokompositen mit verschiedenen Molekulargewichten und mit verschiedenen Fillerkonzentrationen ..	103
8.1.1	DSC-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen .....	104
8.1.1.1	Ergebnisse der DSC-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen ... .....	104
8.2	PALS-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen .....	105
8.2.1	Ergebnisse der PALS-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen ...	106
8.2.1.1	Vergleich von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und 80 kg/mol .....	106



8.2.2	Änderung der mittleren Hohlraumgröße durch das Einbringen von Silicananopartikeln in PBO .....	107
8.3	Fazit: Freies Volumen und Glastemperaturen in Polybutadienoxid-Silica-Nanokompositen mit verschiedenen Molekulargewichten und mit verschiedenen Fillerkonzentrationen .....	110
9	Danksagung.....	111



## **Abbildungsverzeichnis:**

<i>Abbildung 2-1: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens. Bei einer höheren Kühlrate <math>K_1</math> wird mehr freies Volumen als bei einer niedrigeren Kühlrate <math>K_2</math> eingefroren.....</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines Polymer-Nanokomposits. Durch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikel entsteht um die Nanopartikel eine Interphase mit veränderten Eigenschaften im Vergleich zum Bulk-Polymer. Der Anteil der Interphase steigt hierbei mit sinkendem Partikelabstand an, so dass die Gesamteigenschaften des Nanokomposits stark von den Eigenschaften der Interphase abhängen.....</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der verschiedenen Schichten in einem Polymerfilm auf einem Substrat. ....</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 3-1: Schematische eindimensionale Darstellung des Tao-Eldrup Modells. Das Positronium befindet sich in einem Potentialtopf mit dem Radius <math>R_0</math> mit unendlich hohen Wänden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Grundzustand überlappt mit einer Elektronenschicht mit der Breite <math>\Delta R</math> [41]. ....</i>	<i>26</i>
<i>Abbildung 3-2: Lebensdauer des <math>o</math>-Ps <math>\tau</math> als Funktion des Hohlraumradius <math>R</math> [42]. ....</i>	<i>27</i>
<i>Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der „Sandwichgeometrie“ des Probe-Positronenquelle-Probe-Stapels. ....</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des PALS-Messstandes des Lehrstuhls für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. ....</i>	<i>35</i>
<i>Abbildung 3-5: Das Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) am Forschungsreaktor II in München [72]. ....</i>	<i>38</i>
<i>Abbildung 3-6: Der Positron Probe MicroAnalyzer am Linearbeschleuniger in Tsukuba, Japan [74] ....</i>	<i>39</i>
<i>Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtens: a) Auftropfen der Polymerlösung, b) Durch das Rotieren des Rotationsteller wird die Polymerlösung auf dem Substrat verteilt, überschüssige Polymerlösung wird vom Substrat geschleudert, c) Verdampfen des Lösungsmittels. ....</i>	<i>45</i>

<i>Abbildung 3-8: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve und der Auswertung mit der Software „Pyris“.</i>	48
<i>Abbildung 4-1: Gyrationradius von PEP als Funktion des Molekulargewichtes. Ab der gestrichelten roten Linie ist mit Confinementeffekten zu rechnen [88]. Die Werte für PEP mit einem Molekulargewicht von 3 kg/mol und 50 kg/mol stammen aus [89].</i>	52
<i>Abbildung 4-2: Glastemperatur <math>T_g</math> (obere linke Skala) und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität <math>\Delta c_p</math> (untere linke Skala) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für verschiedene Fillerkonzentrationen. Zur Vollständigkeit wurden Daten aus [51] eingefügt, um das lineare Verhalten von <math>\Delta c_p</math> zu zeigen.</i>	56
<i>Abbildung 4-3: O-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für die reinen Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten. Die Lebenszeiten für PEP3K wurden zwecks Vollständigkeit aus [51] eingefügt.</i>	59
<i>Abbildung 4-4: O-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol im Vergleich zu PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol und einer Fillerkonzentration von 15%vol.</i>	61
<i>Abbildung 4-5: O-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol und einer Fillerkonzentration von 15%vol. im Vergleich zu aus einer einfachen Mischungsregel berechneten o-Ps Lebenszeit</i>	62
<i>Abbildung 4-6: Einfluss der Deuterierung auf die O-Ps Lebenszeiten für PEP mit einem Molekulargewicht von 101 kg/mol bzw. 122 kg/mol.</i>	63
<i>Abbildung 4-7: Vergleich der o-Ps Lebenszeiten von PEP und PEP mit 15%vol Silicapartikeln für zwei verschiedene Temperaturen oberhalb und unterhalb der Glastemperatur (<math>T_1=-100^\circ\text{C}</math>, <math>T_2=-10^\circ\text{C}</math>) als Funktion des Molekulargewichtes.</i>	64
<i>Abbildung 4-8: Strukturformel eines Monomers von Teflon AF 1600 mit <math>n=0,65</math></i>	65
<i>Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des SiN-Substrats, des aufgeschleuderten Teflon AF1600-Films und des Positronenstrahlengangs</i>	67
<i>Abbildung 4-10: Normalisierte o-Ps Intensität <math>I_3</math> (linke Skala) und die theoretische Implantationswahrscheinlichkeit im Polymer (rechte Skala) in Abhängigkeit von der</i>	

<i>Implantationsenergie. Zur besseren Übersicht wurde die mittlere Implantationstiefe der Positronen zu den Energien eingefügt (obere Skala). .....</i>	<i>69</i>
<i>Abbildung 4-11: Gemessene o-Ps Lebenszeiten in Abhängigkeit von der Implantationsenergie (untere Skala). Um besser den Verlauf zu erkennen, wurde eine Linie zwischen den einzelnen Datenpunkten eingefügt. Zur besseren Übersicht wurde die mittlere Implantationstiefe der Positronen zu den Energien eingefügt (obere Skala) und die o-Ps Lebenszeiten mit dem Tao-Eldrup Modell in mittlere Hohlraumradien umgerechnet (rechte Skala).....</i>	<i>71</i>
<i>Abbildung 4-12: Schematische Darstellung des Implantationsprofils für die verschiedenen Schichten in der Probe (SiN, Interphase im Polymer, Bulk-Polymerschicht). Die untere Skala gibt hierbei die Distanz ab der SiN-Schicht an, während die linke Skala schematisch die o-Ps Lebenszeit in der Interphase und im Bulk widerspiegelt. Die grob schraffierte Fläche A beschreibt den Flächeninhalt unter dem Implantationsprofil in der Interphase, die Fläche 1-A den Flächeninhalt unter dem Implantationsprofil in der Bulk-Region. ....</i>	<i>73</i>
<i>Abbildung 4-13: Berechnung der Verläufe der mittleren o-Ps Lebenszeit für verschiedene Interphasenbreiten mit verschiedenen o-Ps Lebenszeiten (siehe Formel 3-1). ....</i>	<i>74</i>
<i>Abbildung 4-14: Schematische Darstellung der Teflon AF1600/Interphase/Siliciumsubstrat-Probe und der Implantationsprofile für die benutzten Implantationsenergien. Die mittlere Implantationstiefe ist in jedem Implantationsprofil mit einer Linie gekennzeichnet. Die mittleren Implantationstiefen betragen: (<math>z_{1/2, 2keV} = 53 \text{ nm}</math>, <math>z_{1/2, 3keV} = 107 \text{ nm}</math>, <math>z_{1/2, 3.5keV} = 138 \text{ nm}</math>). Die Interphase ist als schraffierte Fläche gekennzeichnet. ....</i>	<i>77</i>
<i>Abbildung 4-15: : Normalisierte o-Ps Intensitäten (linke Skala) und Implantationswahrscheinlichkeiten (rechte Skala) in Abhängigkeit von der Implantationsenergie. Die Verbindungslinien wurden eingefügt, um den Verlauf der Werte zu verdeutlichen. ....</i>	<i>79</i>
<i>Abbildung 4-16: Die gemessenen o-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für drei Implantationsenergien mit den mittleren Implantationstiefen von <math>z_{1/2, 2keV} = 53 \text{ nm}</math>, <math>z_{1/2, 3keV} = 107 \text{ nm}</math> und <math>z_{1/2, 3.5keV} = 138 \text{ nm}</math>. ....</i>	<i>80</i>
<i>Abbildung 8-1: Vergleich der o-Ps Lebenszeit <math>\tau_3</math> von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und 80 kg/mol.....</i>	<i>106</i>

*Abbildung 8-2: Vergleich der o-Ps Lebenszeiten von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und verschiedenen Fillerkonzentrationen..... 108*

*Abbildung 8-3: Vergleich der o-Ps Lebenszeiten von PBO mit einem Molekulargewicht von 80 kg/mol und verschiedenen Fillerkonzentrationen..... 109*

## **Tabellenverzeichnis:**

Tabelle 4-1: Molekulare Charakteristiken der PEP-Polymere.....	53
Tabelle 4-2: Glastemperaturen $T_g$ und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität $\Delta c_p$ bei der Glastemperatur der Polymer/Nanokomposite. Die Zahl vor der Abkürzung ST gibt den Volumenanteil des Fillermaterials an. Der Fehler der Glastemperatur wurde durch wiederholte Messung bestimmt und beträgt ca. $\pm 2^\circ\text{C}$ . Der Fehler von $\Delta c_p$ beträgt $\pm 0,1$ (J/g $^\circ\text{C}$ ) oder weniger für jede Messung.....	57
Tabelle 4-3: Mittlere Implantationstiefe, Glastemperatur und der relative Anteil der Interphase für drei Implantationsenergien.....	81
Tabelle 8-1: Übersicht der untersuchten Proben von PBO mit verschiedenen Molekulargewichten und Fillerkonzentration. ....	103
Tabelle 8-2: Glastemperaturen und Änderung der spez. Wärmekapazität des reinen PBOs mit verschiedenen Molekulargewichten und der Polymer-Nanokomposite mit verschiedenen Fillerkonzentrationen .....	105





### 1 Einleitung

Polymerwerkstoffe wurden schon in Altertum eingesetzt, ohne dass der chemische Grundaufbau bekannt war. Schon um 1600 v. Chr. wurden in Mittel- und Südamerika Gegenstände aus Kautschuk hergestellt, einem natürlichen Polymer, welches aus dem Milchsaft von Kautschukbäumen gewonnen wird.

Die technische Entwicklung von Polymerwerkstoffen begann jedoch erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Jahre 1838 gelang dem Franzosen Henri Victor Regnault (1810-1878) die eher zufällige Herstellung von Polyvinylchlorid, indem er Vinylchlorid dem Sonnenlicht aussetzte.

Nach der ersten Herstellung von Polymerwerkstoffen begann eine umfangreiche Massenproduktion in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Ab der Mitte des 20. Jahrhunderts begann die Herstellung von technischen Polymerwerkstoffen für Spezialanwendungen. Die große Bedeutung der Forschung auf dem Gebiet der Herstellung von Polymerwerkstoffen in dieser Zeit wird an der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an die Chemiker Karl Ziegler (1898-1973) und Giulio Natta (1903-1979) im Jahre 1963 deutlich. Die beiden Chemiker entwickelten Katalysatoren, die Polymersynthesen auch bei niedrigem Druck möglich machten.

Kurze Zeit später folgte dann der Nobelpreis für Chemie für den Chemiker Paul Flory (1910-1985) für seine umfangreichen Arbeiten auf dem Gebiet der Polymersynthese.

Die große Nachfrage nach Polymerwerkstoffen in dieser Zeit ist nur durch die besonderen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen zu erklären. Bei Polymerwerkstoffen handelt es sich um günstige und einfach verarbeitbare Werkstoffe, deren Weiterentwicklung seit der ersten technischen Herstellung immer im Fokus der Wissenschaft geblieben ist.

Aufgrund der gestiegenen Anforderungen an die Polymerwerkstoffe wurde in den letzten Jahren intensiv an der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Polymeren geforscht. Große Erfolge auf diesem Gebiet erreichte man durch die Entwicklung von Kompositmaterialien.

Kompositmaterialien bestehen aus einer Polymermatrix und einem Füllstoff, der viele Eigenschaften des Polymers verbessern kann, so dass ein Polymerwerkstoff optimal auf ein

bestimmtes Anwendungsgebiet angepasst werden kann. Handelt es sich bei diesen Füllmaterialien um Partikel in einer Größenordnung von einigen Nanometern, so spricht man von Polymer-Nanokompositen.

Mit kleiner werdendem Volumen eines Füllstoffes steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen an, so dass schon bei niedrigen Konzentrationen des Füllstoffes eine große Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Polymermatrix entsteht. Da die Nanopartikel mit den Polymerketten wechselwirken können, treten große Änderungen der Eigenschaften der Polymermatrix schon bei geringer Füllerkonzentration auf. Der Bereich, in dem die Eigenschaften durch das Einbringen der Nanopartikel verändert werden, wird im Allgemeinen als Interphase definiert.

In Polymeren oder Polymernanokompositen spielt das freie Volumen eine wichtige Rolle für viele Eigenschaften, da es eine Grundvoraussetzung für die Mobilität der Polymerketten darstellt. Bei dem freien Volumen handelt es sich um das nicht besetzte Volumen zwischen den Polymerketten. Da es Einfluss auf die Mobilität der Polymerketten hat, hat es indirekt auch Einfluss auf Eigenschaften, die von der Mobilität der Polymerketten abhängen, wie es z.B. bei der Viskosität, der Elastizität, der Diffusion und der physikalischen Alterung eines Polymers der Fall ist.

Eine Untersuchungsmethode des freien Volumens stellt die Positronenlebenszeitspektroskopie (PALS) dar. Bei der *PALS* wird die Lebenszeit von Positronen in einem Probematerial gemessen. Aus den Lebenszeiten der Positronen können mit Hilfe eines quantenmechanischen Modells Rückschlüsse auf die mittlere freie Hohlraumgröße des freien Volumens gemacht werden.

Da in einem Polymer-Nanokomposit die Trennung zwischen der Interphase und dem Bulk-Polymer experimentell nicht einfach ist, kann bei der Untersuchung von Interphaseneigenschaften auf dünne Polymerfilme auf einem Substrat zurückgegriffen werden. Bei dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat wird genauso wie bei Polymer-Nanokompositen eine Interphase an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche gebildet. Jedoch liegt diese Interphase direkt an der planaren Oberfläche des Substrats an und ist somit lokal einfach vom Bulk-Polymer zu trennen. Bei der Untersuchung dieser Interphase in Polymerfilmen auf einem Substrat müssen Positronen mit einer definierten kinetischen

Energie in das Polymer implantiert werden, damit sie nahe an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche annihilieren. Diese tiefenabhängigen Untersuchungen des freien Volumens sind mit moderierten Positronenstrahlen möglich, wie z.B. dem Pulsed Low Energetic Positron System (*PLEPS*) am Forschungsreaktor in München oder dem Positron Probe Microanalyzer (*PPMA*) am National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (*AIST*) in Tsukuba, Japan.

In dieser Dissertation werden das freie Volumen und die Dynamik der Polymerketten in der Interphase in Polymer-Nanokompositen und in dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat untersucht. Zur Anwendung kamen hierbei konventionelle *PALS* und Positronenstrahlexperimente. Unterstützt wurden die Untersuchungen noch mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (*DSC*).

In Kapitel 4.1 wird das freie Volumen, Confinement-Effekte und Glastemperaturen in einem Polyethylen-*alt*-propylen-Silica Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten untersucht. Hierbei wurde das Molekulargewicht bei einer konstanten Fillerkonzentration variiert, um mit steigendem Molekulargewicht Confinementeffekte in einer Interphase zu schaffen. Hierbei existierten nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und den Nanopartikeln. Die Ergebnisse diese Untersuchungen werden im Anhang mit Untersuchungen an einem System mit stark attraktiven Wechselwirkungen unterstützt. Hierfür wurde das freie Volumen in Polybuthadienoxid untersucht, jedoch wurde bei diesen Untersuchungen das Molekulargewicht konstant gehalten und die Fillerkonzentration variiert.

In Kapitel 4.2 werden Messungen zur Verteilung des freien Volumens an einer Teflon AF1600/Siliciumnitrid-Grenzfläche vorgestellt. Bei diesen tiefenabhängigen Untersuchungen durch einen fokussierten Positronenstrahl konnte geklärt werden, ob eine Interphase nahe einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche existiert und welche Ausdehnung sie hat. Durch den speziellen Aufbau der Probe konnte hierbei die Ausdehnung und die mittlere freie Hohlraumgröße der Interphase wesentlich genauer bestimmt werden, als es in vorhergegangenen Messungen der Fall war.

Um eine Änderung in der Mobilität der Polymerketten in der Interphase festzustellen, wurden in Kapitel 4.3 tiefenabhängig die Glastemperaturen in einer Teflon AF1600/Silicium-Grenzfläche mittel Positronenstrahlungsmessungen bestimmt.

Die vorliegende Arbeit zeigt die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Positronenlebenszeitspektroskopie und zeigt, dass die *PALS* eine hervorragende Messmethode zur Bestimmung des freien Volumens in Interphasen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen darstellt. Durch die im Rahmen dieser Dissertation gemachten Messungen konnte ein tieferes Verständnis von Polymer-Festkörper-Kontakten erlangt und Eigenschaften und Ausdehnung der Interphase bestimmt werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Polymere

#### 2.1.1 Definition

Laut IUPAC (**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry) ist ein Polymer eine chemische Verbindung mit einem hohen Molekulargewicht. Polymere zeichnen sich durch eine kettenförmige oder verzweigte Struktur aus, welche aus einem oder mehreren Einzelbausteinen, den sogenannten Monomeren, aufgebaut ist. Als Monomer werden in der Regel niedermolekulare und reaktionsfähige Moleküle bezeichnet. Die besondere langkettige Struktur wird hierbei durch die chemische Reaktion von einzelnen Monomeren miteinander erreicht. Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Polymerisation bezeichnet. Aufgrund ihrer Strukturgröße werden Polymere auch als Makromoleküle bezeichnet. Polymere besitzen in der Hauptkette kovalente Bindungen. Hierbei handelt es sich meist um frei drehbare  $\sigma$ -Bindungen (Einfachbindungen), aber auch um nicht frei drehbare  $\pi$ -Bindungen (Doppel- oder Dreifachbindungen). Aufgrund der frei drehbaren  $\sigma$ -Bindung ist das Molekül in der Lage, Knäuel und Verschlaufungen zu bilden.

Polymere können aufgrund ihres Vernetzungsgrades der Hauptketten in verschiedene Untergruppen eingeteilt werden, nämlich Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste [1]. Thermoplaste sind lineare oder leicht verzweigte Polymere, welche im Allgemeinen bei der Kühlung nicht kristallisieren, da sie in der flüssigen Phase stark verschlauft und verknotet sind. Vielmehr liegen sie in amorpher oder semi-kristalliner Form vor. Unter semi-kristallin versteht man, dass neben kristallinen auch amorphe Regionen im Polymer vorliegen. Amorphe Thermoplaste wechseln bei der Glasatemperatur von einem harten glasartigen Zustand zu einem weichen gummiartigen Zustand, da die Polymerketten unterhalb der Glasatemperatur sich nicht bewegen können und somit „eingefroren“ sind. Damit semi-kristalline Thermoplaste ihre Festigkeit verlieren, müssen die Thermoplaste nicht nur über die Glasatemperatur des amorphen Bereichs erhitzt werden, sondern es muss auch die Schmelzatemperatur des kristallinen Bereiches erreicht werden.

Im Gegensatz zu Thermoplasten bilden Elastomere und Duroplasten Vernetzungsstrukturen aus [2]. Bei Elastomeren handelt es sich um elastische Polymere, deren Vernetzungsgrad im Vergleich zu Thermoplasten erhöht ist. Dies bedeutet, dass sich die

Polymerknäuel bei Spannungsbelastung elastisch verformen, aber sobald die Spannungsbelastung nachlässt, nehmen die Polymerknäuel entropisch bedingt ihre ursprüngliche Form wieder an.

Duroplaste besitzen einen noch größeren Vernetzungsgrad als Elastomere. Dies führt dazu, dass Duroplaste meist hart und nicht löslich sind. Außerdem liegt ihre Zersetzungstemperatur aufgrund ihres starken Vernetzungsgrades unterhalb der Schmelztemperatur, so dass sie beim Erhitzen nicht schmelzen und nicht weich werden.

### 2.1.2 Molekulargewicht

Das Molekulargewicht ist definiert als die Summe aller Atommassen aller am Aufbau des Makromoleküls beteiligten Atome. Zugleich gibt sie die Masse eines Mols des Makromoleküls an. Somit wird das Molekulargewicht auch in Masse pro Mol (meist g/mol) angegeben. Viele Eigenschaften von Polymeren hängen vom Molekulargewicht ab bzw. der Länge der Ketten, wie es zum Beispiel bei der Viskosität oder dem freien Volumen der Fall ist [3, 4, 5].

Bei Polymeren werden auch oft verschiedene Mittelwerte definiert, um die Molekulargewichtsverteilung im Polymer statistisch zu beschreiben. Hierfür wird oft das Verhältnis von Massenmittel des Molekulargewichtes  $\overline{M_w}$  und Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $\overline{M_n}$  angegeben, der sogenannten Polydispersität  $Q = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \geq 1$ . Je größer dieser Wert ist, desto breiter ist die Molmassenverteilung.

Besonders bei molmassenabhängigen Untersuchungen ist der Wert der Polydispersität wichtig, da Hersteller die Polymeren meist nicht mit einem exakten Molekulargewicht aufgrund des Herstellungsprozesses liefern können.

### 2.1.3 Freies Volumen in Polymeren

Das freie Volumen wurde ursprünglich für die Betrachtung von Flüssigkeiten eingeführt und wird aus der Differenz des spezifischen Volumens und des besetzten Volumens berechnet.

Bei dem spezifischen Volumen  $V_{sp} = \rho^{-1} = \frac{V}{M}$  handelt es sich um eine messbare Größe, die Bestimmung des besetzten Volumens  $V_{oc}$  ist jedoch schwierig. Daher wird das

besetzte Volumen  $V_{oc}$  mit Hilfe von experimentell berechneten Van-der-Waals-Radien bestimmt, welche den Abständen nicht verbundener Atompaaire in Kristallen entsprechen.

Da ein Polymer meist aus verschiedenen Strukturgruppen besteht, kann das besetzte Volumen des Polymers  $V_{oc}$  durch das Addieren der einzelnen Grundbausteine der Van-der-Waals Volumen der Atome bzw. Strukturgruppen, welche durch z.B. Röntgenbeugungsmessungen oder gaskinetische Streuversuche experimentell bestimmt werden können, berechnet werden [6]. Das so bestimmte Van-der-Waals Volumen des Polymers wird dann noch zusätzlich mit einem Korrekturfaktor versehen, um die optimale Packungsdichte zu berücksichtigen [7]. Somit ergibt sich für das freie Volumen, spezifische Volumen  $V_{sp}$  und Van-der-Waals Volumen folgender Zusammenhang:

$$V_f = V_{sp} - 1,3V_{vdW} \quad 2-1$$

Bei dieser Definition des freien Volumens müssen jedoch mehrere Faktoren beachtet werden. Zum einen gilt diese Definition nur für Polymere unterhalb der Glas temperatur, zum anderen ist eine Temperaturabhängigkeit der Van-der-Waals Radien der einzelnen Strukturgruppen bzw. Atome nicht vorgesehen. Daher eignet sich diese Definition des freien Volumens nur begrenzt. Meist wird für das freie Volumen auch kein absoluter Wert angegeben, sondern das relative freie Volumen  $V_{rel}$  genannt. Dieses wird folgendermaßen berechnet:

$$V_{rel}(T) = \frac{V_f(T)}{V(T)} \quad 2-2$$

### 2.1.3.1 Freies Volumen nach Hildebrandt

Eine weitere Definition des freien Volumens wurde durch Hildebrandt [8] unter Verwendung des Expansionsvolumens eingeführt. Hierbei wird das spezifische Volumen auf ein fiktives Referenzvolumen  $V_0$  der Schmelze bei der Temperatur  $T = 0$  K extrapoliert. Als Expansionsvolumen wird hierbei die Differenz des spezifischen Volumens  $V_{sp}$  und des extrapolierten Volumens definiert.

$$V_E(T) = V_{sp}(T) - V_0 \quad 2-3$$

Jedoch eignet sich diese Definition auch nur begrenzt, da bei der Temperatur  $T = 0 \text{ K}$  immer noch unbesetztes Volumen existiert und somit das Expansionsvolumen  $V_E$  immer geringer angenommen wird, als das tatsächliche freie Volumen  $V_f$  ist.

### 2.1.3.2 Freies Volumen nach Simha und Boyer

Fox und Flory konnten bei ihren Untersuchungen an Polystyrol eine generelle Definition des freien Volumens aufstellen [9], welche oberhalb der Glas temperatur mit folgender empirisch gefundener Formel beschrieben werden kann:

$$V_f = V_0 + (\alpha_r - \alpha_g)T \quad 2-4$$

Hierbei entspricht  $V_0$  dem für  $T = 0 \text{ K}$  extrapolierten freien Volumen und  $\alpha_g$  und  $\alpha_r$  den dreidimensionalen Wärmeausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Glas temperatur. Basierend auf diesem Modell postulierten Simha und Boyer eine weitere Definition des freien Volumens bei  $T = T_g$ , welche mit folgender Formel beschrieben werden kann:

$$V_f = V_{sp} - (V_{0,R} + \alpha_G T) \quad 2-5$$

Mit:

$$V_{sp} = V_{0,R} + \alpha_R T \quad 2-6$$

$V_{sp}$ : spezifisches Volumen

$V_{0,R}$ : extrapoliertes Volumen für  $T = 0 \text{ K}$  mit dem dreidimensionalen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_R$

Diese Beziehung kann mit folgender Formel zusammengefasst werden:

$$V_f = (\alpha_R - \alpha_g)T_g \quad 2-7$$

Basierend auf experimentellen Untersuchungen an verschiedenen Polymeren konnten Simha und Boyer folgern, dass das freie Volumen bei  $T = T_g$  bei allen Polymeren konstant ist und bei 11.3% liegt.

### 2.1.3.3 Williams-Landell-Ferry Gleichung

Untersuchungen haben gezeigt, dass der Anteil des freien Volumens bei  $T = T_g$  deutlich geringer ist, als von Simha und Boyer vorhergesagt [10]. Aus der Williams-Landell-Ferry Gleichung lässt sich für den relativen Anteil des freien Volumens am spezifischen



Volumen ein Wert von 2,5 % ableiten, welcher in guter Übereinstimmung mit dem aus thermodynamischen Untersuchungen abgeleiteten Wert von 2.35 % liegt. Bei der William-Landell-Ferry Gleichung wird zunächst ein Zusammenhang zwischen der Viskosität  $\eta$  und der Glas temperatur hergestellt, wobei die WLF-Gleichung auf der von Doolittle [11] im Jahre 1954 empirisch gefundenen Gleichung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität  $\eta$  von  $n$ -Alkanen oberhalb der Glas temperatur beruht:

$$\ln \eta = B \left( \frac{V_o}{V_f} \right) + \ln A \quad 2-8$$

Mit:

$V_o$ : besetztes Volumen

$V_f$ : spezifisches freies Volumen

A, B : Konstanten

Aufbauend auf dieser Gleichung konnten Williams, Landell und Ferry ihre WLF-Gleichung aufstellen:

$$\log \left( \frac{\eta}{\eta_g} \right) = - \frac{c_1(T-T_g)}{c_2+T-T_g} \quad 2-9$$

Mit:

$\eta$ : Viskosität

$\eta_g$ : Viskosität bei  $T = T_g$

$C_1 = -17.44$ ,  $C_2 = 51,6$  K

### 2.1.4 Der Glasübergang in Polymeren

Wird ein Polymer in flüssigem Zustand kontinuierlich abgekühlt, so geht das Polymer vom Bereich der unterkühlten Schmelze zu einem glasförmigen Bereich über. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen wird als Glasübergang bezeichnet.

Beim Glasübergang bei Polymeren wird durch das Abkühlen von der Schmelze zum Glas die Langreichweitendynamik der Polymerketten „eingefroren“ (Alpha-Relaxation).

Der Glasübergang ist aus thermodynamischer Sicht also kein Phasenübergang, denn durch das Einfrieren der Polymerketten wird kein Gleichgewichtszustand erreicht, vielmehr

wird das System in einem metastabilen Zustand eingefroren, da die Polymerketten in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind. Die Viskosität steigt hierbei in der Schmelze kontinuierlich an. Sobald die Viskosität einen Wert von  $\eta = 10^{12}$  Pa s erreicht hat, spricht man von der Glasübergangstemperatur.

Neben dem besetzten Volumen, welches nicht temperaturabhängig ist, und dem interstitiellen Volumen, welches proportional mit der Temperatur ansteigt, wird beim Glasübergang freies Volumen abhängig von der Kühlrate mit „eingefroren“, da mit höherer Kühlrate die Polymerketten noch weniger Zeit haben, einen Gleichgewichtszustand herzustellen (siehe Abbildung 2-1), so dass die Glastemperatur schon bei höheren Temperaturen auftritt.

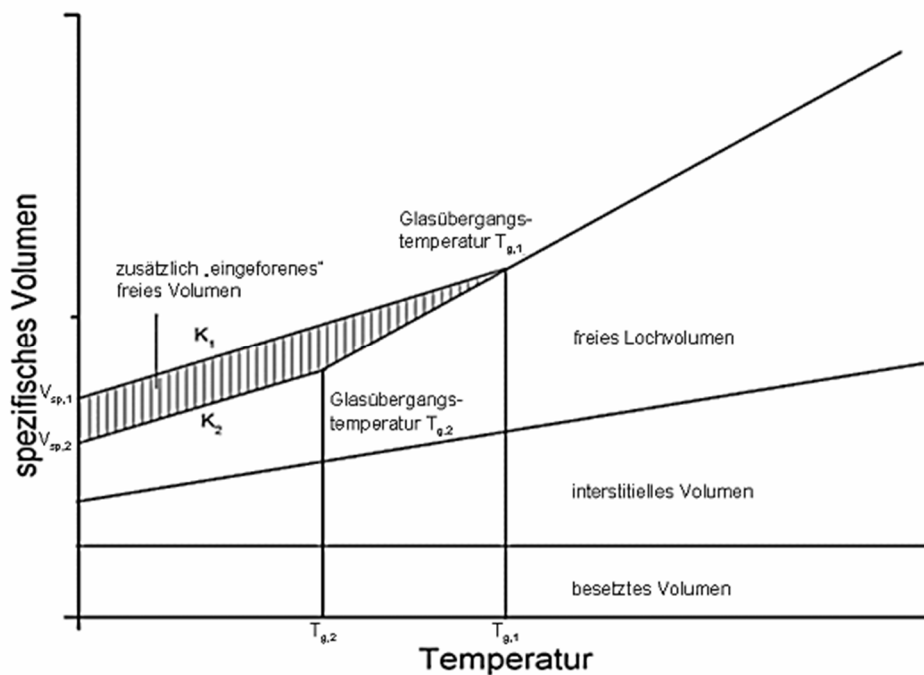


Abbildung 2-1: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens. Bei einer höheren Kühlrate  $K_1$  wird mehr freies Volumen als bei einer niedrigeren Kühlrate  $K_2$  eingefroren.

Der Glasübergang ist somit nicht mit einer exakten Temperatur verknüpft. Vielmehr müssen die Messmethode und die Kühlrate bzw. Heizrate zu jeder Glasübergangstemperaturbestimmung dazu genannt werden, da jede Messmethode auf einer anderen Zeit- und Längenskala empfindlich ist und somit die Glasübergangstemperatur von Messmethode zu Messmethode um einige Kelvin unterschiedlich sein kann. Aufgrund der

Immobilisierung der Polymerketten während des Glasübergangs ändert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  des freien Volumens und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  sprunghaft.

Zur Bestimmung der Glas temperatur wurde in dieser Dissertation die „Differenz-Leistungs-Kalorimetrie“ (DSC) und auch die „Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie“ (PALS), benutzt.

### 2.1.5 Polymer-Festkörperkontakte

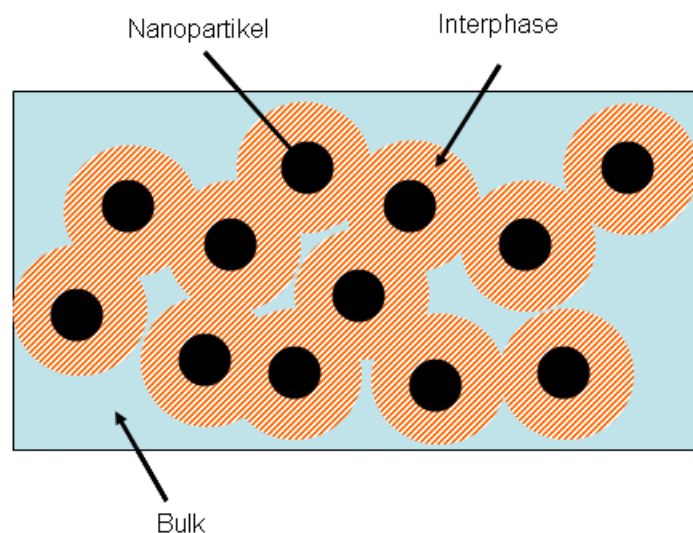
#### 2.1.5.1 Polymer-Nanokomposite

Die Eigenschaften von Polymeren können durch das Einbetten von Nanofüllstoffen in die Polymermatrix stark verbessert werden. Die so entstandenen Polymer-Nanokomposite bilden eine komplett neue Materialklasse mit einer erhöhten Leistungsfähigkeit im Vergleich zu konventionellen Verbundstoffen. Von Polymer-Nanokompositen spricht man, wenn die eingebrachten Partikel eine charakteristische Länge von  $l < 100 \text{ nm}$  besitzen [12, 13]. Durch die Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Polymerketten kann sich die Anordnung der Ketten oder die Mobilität der Ketten in einem bestimmten Bereich um die Nanopartikel ändern. Da Nanopartikel ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis  $\alpha=A/V$  haben, ist die Grenzfläche zwischen den Polymerketten und eingebetteten Nanopartikeln sehr groß und somit können sich die physikalischen Eigenschaften des Polymers schon bei einem geringen Füllfaktor ändern. Mithilfe von Nanopartikeln können somit Verbundstoffe mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden, die von Verbundstoffen mit größeren Füllstoffen nicht erreicht werden können. Durch das Einbringen der Nanopartikel können z.B. die mechanischen Eigenschaften von technischen Polymeren oder die elektrische Leitfähigkeit von Polymer-Metall-Verbundstoffen erhöht werden. Des Weiteren kann das thermische und optische Verhalten angepasst werden, so dass der Werkstoff optimal auf das Anwendungsgebiet abgestimmt werden kann. Nanokomposite basieren häufig auf anorganischen Nanopartikeln wie z.B. Siliziumdioxid, welches sowohl als sphärische Partikel in die Polymermatrix eingebettet wird, aber auch als Ton als Füllstoff zur Anwendung kommt. Des Weiteren werden Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Graphen oft als Füllmaterial benutzt. Polymernanokomposite werden häufig durch die Suspension von Nanopartikeln in Polymerlösungen hergestellt, Nanopartikel-Oxid-Komposite können aber auch über Sol-Gel-Verfahren oder Ionenimplantation erzeugt werden.

Die Veränderung der Anordnung der Polymerketten durch das Einbringen der Nanopartikel macht sich durch die Änderung des freien Volumens bemerkbar und kann mit Messmethoden wie der Positronenlebenszeitspektroskopie nachgewiesen werden. Der Bereich, in dem die Dynamik oder die Anordnung der Polymerketten durch das Einbringen der Nanopartikel verändert ist, wird im Allgemeinen als Interphase bezeichnet.

### 2.1.5.2 Interphase in Polymer-Nanokompositen

Die Interphase in einem Polymer-Nanokomposit ist definiert als das durch das Einbringen von Nanopartikeln beeinflusste Volumen in der Polymermatrix. Eine schematische Darstellung der Interphase in einem Polymer-Nanokomposit ist in Abbildung 2-2 dargestellt.



*Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines Polymer-Nanokomposits. Durch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikel entsteht um die Nanopartikel eine Interphase mit veränderten Eigenschaften im Vergleich zum Bulk-Polymer. Der Anteil der Interphase steigt hierbei mit sinkendem Partikelabstand an, so dass die Gesamteigenschaften des Nanokomposits stark von den Eigenschaften der Interphase abhängen.*

Der Bereich um die Nanopartikel, in dem die Anordnung oder die Dynamik der Polymerketten verändert sind, hängt hierbei von mehreren Faktoren ab. Wird bei einem konstanten Füllfaktor die Größe der in die Polymermatrix eingebetteten Nanopartikel verringert, so sinkt der Abstand der Nanopartikel. Außerdem wird das durch die Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanopartikel beeinflusste Volumen durch das große

Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanopartikel vergrößert, so dass die Breite der Interphase um ein einzelnes Nanopartikel größer sein kann als der halbe Abstand zwischen den Nanopartikeln. Dies hat zur Folge, dass alle Polymerketten von den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikeln beeinflusst werden, und so die physikalischen Eigenschaften des gesamten Polymers auch schon bei einem geringen Füllfaktor ausschließlich von den Eigenschaften der Interphase abhängen. Um ein möglichst hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erreichen zu können, wird meist die Oberfläche der Nanopartikel noch funktionalisiert, so dass die Nanopartikel nicht agglomerieren können.

Die Interphase ist somit ein bestimmender Faktor für die Eigenschaften des Polymer-Nanokomposits, und das Verständnis der Interphase spielt eine entscheidende Rolle für die gezielte Entwicklung von Polymer-Nanokompositen mit spezifischen Eigenschaften. Da in systematischen Untersuchungen die Größe der Nanopartikel nicht ohne Weiteres variiert werden kann, da sie nicht unbedingt kommerziell erwerblich sind, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Polymer-Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten und mit einer konstanten Fillerkonzentration untersucht. Durch das Einbringen der Nanopartikel in die Polymermatrix können Confinementeffekte auftreten, da die Polymerketten durch die Nanopartikel in ihrer Mobilität behindert werden. Durch die Änderung des Molekulargewichtes des Polymers bei einer konstanten Fillerkonzentration können diese Confinementeffekte variiert werden und die Änderung des freien Volumens in der Polymermatrix in Abhängigkeit des Molekulargewichts untersucht werden. Gleichzeitig kann das freie Volumen bei konstantem Füllfaktor in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden, so dass die Glasstemperatur in Abhängigkeit des Füllfaktors bestimmt werden kann und somit Aussagen über die Veränderung der Mobilität der Polymerketten gemacht werden können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 4.1 zusammengefasst. Des Weiteren wurde der Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten auf die Existenz einer Interphase untersucht.

### 2.1.5.3 Dünne Polymerfilme auf einem Substrat

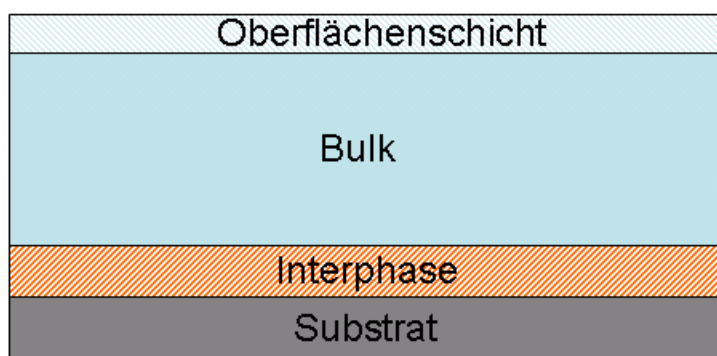
Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss eines Festkörpers auf die Eigenschaften eines Polymers zu untersuchen, besteht in der Herstellung von dünnen planaren Polymerfilmen auf einem Substrat. Hierbei wird das Polymer meist in Lösung gebracht und auf den Festkörper aufgeschleudert und anschließend oberhalb der Glasstemperatur des Polymers aufgeheizt,

damit zum einen das Lösungsmittel verdampft und zum anderen Spannungen im Polymer abgebaut werden. Der Festkörper sollte hierbei die gleichen Oberflächeneigenschaften wie der im Polymer-Nanokomposit verwendete Füllstoff besitzen, damit vergleichende Messungen zwischen planaren und gekrümmten Oberflächen möglich sind.

Durch diese Herstellungsmethode erhält man ein System, bei dem eine Interphase über die komplette Fläche des Substrats vorhanden ist.

### 2.1.5.4 Interphase in dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat

Durch tiefenabhängige Untersuchungen können bei einem solchen System die veränderten Eigenschaften in der Interphase mit den Eigenschaften des Polymers verglichen werden. Außerdem ist es möglich, durch die Variation der Schichtdicke des Polymerfilms den prozentualen Anteil der Interphase zu variieren und somit zu bestimmen, welchen Einfluss die Interphase auf die Gesamteigenschaften des Polymerfilms hat. Die Breite der Interphase hängt bei einem solchen System von der Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat ab, jedoch kann die Breite der Interphase bei sehr dünnen Filmen durch Eigenschaften der Oberflächenschicht, in der die Polymerketten eine höhere Mobilität besitzen, beeinflusst werden. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Schichten in einem Polymerfilm auf einem Substrat ist in der Abbildung 2-3 dargestellt.



*Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der verschiedenen Schichten in einem Polymerfilm auf einem Substrat.*

Im Rahmen dieser Dissertation wurden tiefenabhängige Messungen mit einem Positronenstrahl gemacht, um die Veränderung des freien Volumens in der Interphase im Vergleich zum freien Volumen im Polymer zu bestimmen, und um Aussagen über die Interphasenbreite treffen zu können. Außerdem wurden temperaturabhängige Messungen

durchgeführt, damit tiefenabhängig die Glastemperatur in der Interphase und im Polymer bestimmt werden konnte, um Veränderungen in der Mobilität der Polymerketten in der Interphase feststellen zu können.

Als Substrat bietet sich für diese Untersuchungen Silicium bzw. Siliciumnitrid an, da diese Materialien mit wohl definierten Eigenschaften kommerziell erwerblich sind. Auch kann die Substratoberfläche noch zusätzlich chemisch behandelt werden, damit die Stärke und die Art der Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat gezielt eingestellt werden kann.





### 3 Experimentelle Methoden

#### 3.1 Positronenlebenszeitspektroskopie

##### 3.1.1 Positronen

Die Existenz eines Antiteilchens des Elektrons wurde von Paul Dirac im Jahre 1928 vorhergesagt [14], wobei Dirac dieses Antiteilchen zunächst als Proton bezeichnete, um kein neues Elementarteilchen zu postulieren. Erst vier Jahre später wurde das Positron von Carl Anderson in einer Nebelkammer nachgewiesen [15], wobei er zunächst Protonen als Erzeuger von Nebelspuren ausschloss. Später im Jahre 1936 erhielt Anderson für diese Entdeckung den Nobelpreis für Physik. Schon bald zeigte sich, dass die Annihilation des Positrons mit einem Elektron aus einem zu prüfenden Material Aufschluss über Eigenschaften des Materials liefert. Im Zuge der Weiterentwicklung in der Kurzzeitmesselektronik konnten erstmalig Untersuchungen zu den Wechselwirkungen von Positronen und Materie durchgeführt werden und somit die Elektronendichte von Materialien untersucht werden, wobei ein direkter Zusammenhang zwischen der Annihilation des Positrons und dem Defektzustand des Materials gefunden wurde. Seit den 1970er Jahren nimmt die Untersuchung von Kristallstrukturen, Polymeren, Halbleitern und porösen Materialien mittels Positronenspektroskopie stetig zu, wobei heutzutage aufgrund von monoenergetischen Positronenstrahlen auch tiefenabhängige Untersuchungen möglich sind.

Als Antiteilchen des Elektrons besitzt ein Positron genau die gleiche Ruhemasse von  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg und einen Spin von  $\frac{1}{2}$  wie ein Elektron, besitzt im Gegensatz zum Elektron jedoch eine positive Ladung von  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C und ein positives magnetisches Moment von 928,476 J/T. In einem idealen Vakuum, in dem es keine Elektronen gibt, sind Positronen auf beobachtbaren Zeitskalen stabil. Bei einem Zusammenstoß mit einem Elektron annihilieren Positron und Elektron jedoch, wobei  $\gamma$ -Quanten emittiert werden. Die Annihilation folgt hierbei der von Einstein formulierten Äquivalenz von Masse und Energie [16] nach der Formel  $E = mc^2$ , d.h. die Masse von Elektron und Positron muss vollständig in Energie von ca. 1.022 MeV umgewandelt werden.

#### 3.1.2 Erzeugung von Positronen

Die Entstehung von Positronen kann durch zwei verschiedene Möglichkeiten erfolgen. Zum einen können Positronen beim radioaktiven Zerfall von Kernen mit Protonenüberschuss entstehen. Bei diesem Zerfall zerfällt das überschüssige Proton durch die Emission eines Neutrinos und eines Positrons zu einem Neutron. Die Emission des Positrons mit einer hohen kinetischen Energie wird hierbei als  $\beta^+$ -Strahlung bezeichnet, wobei die Emission des Neutrinos und des Positrons durch die Emission eines  $\gamma$ -Quant begleitet wird, welcher als Startsignal für Positronenlebenszeit-Messungen genutzt werden kann. Im Laboraufbau wird als  $\beta^+$ -Strahlung meist das künstliche Isotop  $^{22}\text{Na}$  benutzt.  $^{22}\text{Na}$  zerfällt zunächst zu einem angeregten Zustand des  $^{22}\text{Ne}$ , wobei dieser Zerfall durch die Aussendung eines  $\gamma$ -Quants von 1.275 MeV erfolgt.  $^{22}\text{Na}$  liegt meist als Chlorid in wässriger Lösung vor und eignet sich somit zur Herstellung für Positronenquellen. Außerdem besitzt  $^{22}\text{Na}$  eine relative hohe Positronenausbeute und eine Halbwertszeit von 2,6 Jahren.

Zum anderen können Positronen durch Paarbildung entstehen. Der Paarbildungsprozess wurde experimentell zum ersten Mal von Irène Joliet-Curie im Jahre 1933 nachgewiesen. Bei der Paarbildung entsteht aus einem Photon generell immer ein Teilchen-Antiteilchen-Paar. Aus Gründen der Impulserhaltung kann diese Umwandlung nur im elektrischen Feld eines weiteren Teilchens - meistens eines Atomkerns - vollzogen werden. Für die Bildung eines Elektron-Positron-Paares ist somit umgekehrt zum Annihilationsprozess ein  $\gamma$ -Quant mit einer Energie oberhalb von 1.022 MeV nötig. Die Bildung von Positronen mithilfe von Paarbildung ist nur mit sehr großem technischen Aufwand möglich, wie es z.B. in Tsukuba am AIST [17] der Fall ist. Bei der Forschungsanlage werden die für die Paarbildung nötigen  $\gamma$ -Quanten in Form von Bremsstrahlung eines Linearbeschleunigers erzeugt. Des Weiteren ist es auch möglich, die zur Paarbildung nötigen  $\gamma$ -Quanten durch den Einfang von Neutronen zu erzeugen, wie es z.B. an der Positronenquelle NEPOMUC am Forschungsreaktor II (FRM-II) in München der Fall ist.

Die so erzeugten Positronen werden dann mit Hilfe eines Moderatormaterials „moderiert“, d.h. sie werden in das Moderatormaterial implantiert und in diesem auf thermische Energien abgebremst. Danach diffundieren sie dann wieder zur Oberfläche des Moderators und verlassen von dort aus das Material wieder, wobei ihre Energie der

Austrittsarbeit des Moderatormaterials entspricht. Hierbei muss das Moderatormaterial möglichst wenig Defekte beinhalten, damit die Positronen nicht lokalisiert werden, und die Positronen müssen eine negative Austrittsarbeit in dem Material besitzen. In der Regel wird Wolfram oder Platin als Moderatormaterial genutzt. Nach der Moderation können die Positronen durch elektrische Felder auf die gewünschte kinetische Energie gebracht werden.

Nur durch die Moderation und das genaue Einstellen der kinetischen Energie der Positronen sind tiefenabhängige Untersuchungen möglich, wie sie in im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden.

#### 3.1.3 Positronen in Materie

##### 3.1.3.1 Thermalisierung

Wird ein Positron in einen Festkörper emittiert, so fällt die kinetische Energie des Positron durch elastische Streuungen an Kern- und Valenzelektronen des Festkörpers in einem Zeitraum von ca.  $10^{-13}$  s [18] bis auf einige wenige Elektronenvolt ab. Dieser Vorgang wird als Thermalisierung bezeichnet. Bei der Thermalisierung des Positrons können Valenzelektronen vom Festkörper durch Stoßionisation mit dem Positron zu freien Elektronen werden, so dass das Positron eine Spur von Elektronen durch den Vorgang der Thermalisierung hervorbringt. Die bei der Thermalisierung gebildeten Spurelektronen sind für die Bildung von Positronium notwendig [19], auf die im Kapitel 3.1.3.4 näher eingegangen wird. Die für die Thermalisierung nötige Zeitspanne ist für die Lebenszeitmessung nicht relevant, da sie auf einer anderen Zeitskala stattfindet, die Eindringtiefe spielt für Messungen jedoch eine große Rolle. Positronen, die durch den Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  in Materie emittiert werden, besitzen eine durchschnittliche kinetische Energie von 0,216 MeV mit einem Maximum von 0.545 MeV [20]. Bei diesen Energien dringt das Positron bis zu 0,5 mm in das Probenmaterial ein. Bei moderierten Positronenstrahlen kann die Energie der Positronen jedoch variiert werden, so dass die Eindringtiefe bis zu einem gewissen Grad frei gewählt werden kann (siehe Kapitel 3.1.3.2).

##### 3.1.3.2 Mittlere Implantationstiefe

Bei der Thermalisierung von Positronen in Materie handelt es sich um einen stochastischen Prozess. Dies bedeutet, dass die Positronen nicht in einer diskreten Tiefe implantiert werden, es liegt vielmehr eine Tiefenverteilung der implantierten Positronen vor,

die abhängig von der Anfangsenergie der Positronen und der Dichte des Materials ist, in welches die Positronen implantiert werden. Die mittlere Implantationstiefe  $z_m(E, \rho)$  kann hierbei mit Hilfe folgenden Potenzgesetzes beschrieben werden [21]:

$$z_m(E, \rho) = \frac{A}{\rho} E^n \quad 3-1$$

E: Implantationsenergie der Positronen in keV

$\rho$ : Dichte des Materials, in welches die Positronen implantiert werden in  $g/cm^3$

Bei den Parametern A und n handelt es sich um experimentell gefundene Konstanten, die abhängig vom zu untersuchenden System sind. In dieser Dissertation wurden für Polymere die Werte  $A = 2.81 \mu g \text{ cm}^{-2}$  und  $n = 1,71$  [22], für die Untersuchung des Mehrschichtsystems wurden für Siliziumnitrid die Werte  $A = 3.8 \mu g \text{ cm}^{-2}$  und  $n = 1,6$  [23] verwendet.

#### 3.1.3.3 Markhov'sches Implantationsprofil

Eine genauere Beschreibung der Tiefenverteilung der implantierten Positronen erhält man durch das Markhov'sche Implantationsprofil. Durch das Markhov'sche Implantationsprofil kann die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Positron mit der kinetischen Energie  $E$  in einer bestimmten Tiefe  $z$  in einem Festkörper thermalisiert, berechnet werden. Durch die analytische Integration des Markhov'schen Implantationsprofils können somit Rückschlüsse auf den relativen Anteil der implantierten Positronen innerhalb von verschiedenen Schichtdicken geschlossen werden, welches für die Berechnung von Interphasenbreiten in Polymerfilmen auf einem Substrat eine große Rolle spielt (siehe Kapitel 2.1.5.4).

Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Positron mit der kinetischen Energie  $E$  in einer bestimmten Tiefe  $z$  thermalisiert, kann durch das Markhov'sche Implantationsprofil mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0(E)^m} \exp\left[-\left(\frac{z}{z_0(E)}\right)^m\right] \quad 3-2$$

Mit:

$$z_0(E) = z_m(E) \ln(2)^{-1/m} \quad 3-3$$

$P(z, E)$ : Wahrscheinlichkeit, dass ein Positron mit der Energie  $E$  in der Tiefe  $z$  thermalisiert.

$z_m$ : Mittlere Implantationstiefe (siehe Kapitel 3.1.3.2)

$m$ : Der Parameter  $m$  ist ein experimentell bestimmter Wert,  $m = 2$  [24].

Für Mehrschichtsysteme wird bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, mit welcher Positronen mit einer kinetischen Energie  $E$  in einer bestimmten Tiefe  $z$  thermalisieren, ab der zweiten Schicht ein Korrekturfaktor  $\delta z_i$  eingebaut, der gewährleistet, dass die Transmission  $T(z) = \int_0^z P(z, E) dz$  der Positronen durch alle Schichten stetig ist [23]. Dadurch ergibt sich folgende Änderung für die Wahrscheinlichkeit der Positronen, in der Schicht  $i$  zu thermalisieren:

$$P_i(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0(E)^m} \exp \left[ - \left( \frac{z - \delta z_i}{z_0(E)} \right)^m \right] \quad 3-4$$

Mit:

$$\delta z_i = \begin{cases} x_i - z_0(E) \left[ - \ln(1 - \sum_{k=1}^{i-1} T_k) \right]^{\frac{1}{m}} & \text{für } i \geq 2 \\ 0 & \text{für } i = 1 \end{cases} \quad 3-5$$

$x_i$ : Tiefe von der Oberfläche bis zur Schicht  $i$

$\eta_i$ : Wahrscheinlichkeit der Positronen in der Schicht  $i$  zu thermalisieren

#### 3.1.3.4 Positronium

Die Existenz von Positronium (chemisches Symbol  $Ps$ ) wurde erstmals im Jahre 1934 unter dem Namen Elektronium vorhergesagt [25], wurde jedoch erst im Jahre 1951 von Martin Deutsch experimentell nachgewiesen [26]. Unter Positronium versteht man den langlebigen gebundenen Zustand von Positron und Elektron, welches durch die Thermalisierung des Positrons in Materie durch Streuprozesse als freies Elektron vorliegt (siehe Kapitel 3.1.3.1).

Hierbei darf die Verfügbarkeit von Elektronen nicht zu hoch sein, da eine große Anzahl von verfügbaren Elektronen durch effektive Ladungsabschirmung die Bildung von Positronium behindert. Dies ist z.B. in Metallen und auch in leitfähigen Polymeren der Fall [27]. Außerdem wird die Positroniumbildung noch durch Anwesenheit von Molekülen bzw. Atomen mit großer Positronenaffinität beeinflusst. Hierzu zählen besonders Moleküle mit einem großen Dipolmoment [19]. Durch die aus dem Dipolmoment resultierenden Teilladungen sinkt die Mobilität des Positrons und Elektrons, wodurch die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass die beiden

Bindungspartner aufeinander treffen. Diese Reduktion der Positroniumbildungswahrscheinlichkeit wird als *Inhibition* bezeichnet. Manchmal kann Inhibition jedoch auch von Vorteil sein, wie es z.B. bei Kapton der Fall ist (siehe Kapitel 3.3.1.1).

Positronium besitzt einen doppelt so großen Abstand der Ladungsträger wie ein Wasserstoffatom, den doppelten Bohrschen Radius von  $2r_B = 1,058 \text{ \AA}$ . Deshalb besitzt Positronium auch eine halb so große Bindungsenergie von 6,8 eV wie ein Wasserstoffatom.

Da es sich beim Positron um ein Fermion handelt, besitzt das Positronium entweder die Spinsumme(S) von 0 oder 1 und kann somit in einem Singulettzustand oder Triplettzustand vorliegen. Hierbei besitzt der Triplettzustand (S=1) eine parallele Spinausrichtung und der Singulettzustand (S=0) eine antiparallele Spinausrichtung von Elektron und Positron. Beim Triplettzustand spricht man vom sogenannten ortho-Positronium (*o-Ps*), beim Singulettzustand spricht man vom sogenannten para-Positronium(*p-Ps*). Da das *p-Ps* eine Spinsumme von  $s=0$  besitzt und das *o-Ps* eine Spinsumme von  $s=1$ , beträgt die Bildungswahrscheinlichkeit aufgrund der Multiplizität für das *p-Ps*  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  für das *o-Ps*, d.h. es wird dreimal mehr *o-Ps* gebildet als *p-Ps*.

Im Vakuum beträgt die Lebenszeit des *p-Ps* 125 ps, während die Lebenszeit des *o-Ps* 142 ns beträgt. Aufgrund von Energie-, Impuls- und Spinerhaltung kann das *p-Ps* unter der Emission von zwei  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie von 511 keV und einem Winkel von  $180^\circ$  zerstrahlen, während das *o-Ps* immer in drei  $\gamma$ -Quanten zerstrahlt, deren Energie und Winkelverteilung zufällig ist. In Materie kommt es beim *o-Ps* jedoch meist vorher zur sogenannten Pick-Off Annihilation, die im Kapitel 3.1.3.6 näher beschrieben wird.

#### 3.1.3.5 Diffusion und Trapping

Sobald ein Positron in einem Festkörper thermalisiert ist, diffundiert es in dem Probenmaterial. Hierbei ist die Diffusionslänge bei konstanter Temperatur abhängig von der Diffusionskonstante und der Zeit, die dem Positron bis zur Annihilation zur Verfügung steht, der sogenannten Lebenszeit  $\tau$ .

In Halbleitern und Metallen kann die Diffusionslänge von Positronen mehrere hundert Nanometer betragen [28, 29] und die Positronen lokalisieren hauptsächlich im Zwischengitterbereich, da sie von den positiv geladenen Atomkernen abgestoßen werden.

Beim Vorhandensein von negativ geladenen Leerstellen kann die Diffusionslänge jedoch drastisch verringert werden, da das zusätzliche attraktive Colom-Potential zu einem stärkeren Einfang der Positronen führt. Dieser Effekt verstärkt sich noch exponentiell mit abfallender Temperatur. Theoretische Berechnungen zeigen hierbei, dass Defekte mit größeren offenen Volumen die Positronen noch stärker lokalisieren [30]. Aber auch Versetzungen, Ausscheidungen und Oberflächen können als Positronenfallen wirken. Die Messung der Diffusionsweglänge erlaubt somit prinzipiell eine Bestimmung der Defektdichte.

In Polymeren ist die Diffusionslänge von Positronen im Vergleich zu Metallen oder Halbleitern stark reduziert und beträgt nur einige wenige Nanometer [31] [32] und spielt für die im Rahmen dieser Dissertation gemachten Positronenstrahlungsmessungen nur eine untergeordnete Rolle (siehe Kapitel 4.2.5). Für das nach der Thermalisierung des Positrons gebildete Positronium existieren kontroverse Ansichten in der Literatur, ob es nach der Bildung in einem Hohlraum verbleibt oder es die Möglichkeit besitzt, in benachbarte Hohlräume zu tunneln. Simulationsrechnungen von Süvegh et al. [33] zeigen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Positronium in einem Hohlraum mit einem Radius größer als 0,3 nm nahezu 1 ist und die Tunnelwahrscheinlichkeit, in einen benachbarten Hohlraum zu wechseln, zu vernachlässigen ist. Dies spielt für die gemachten tiefenabhängigen Positronenstrahlungsmessungen jedoch keine Rolle, da ein Polymer mit sehr großen mittleren Hohlraumgrößen untersucht wurde. Andere Simulationen zeigen, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei benachbarten Hohlräumen nur bei Hohlräumen mit gleichem Radius nicht zu vernachlässigen ist [34]. Auch dies ist für die gemachten Untersuchungen nicht relevant, da in einem Polymer von einer Größenverteilung der Löcher ausgegangen werden kann.

Die nach dem Diffundieren folgende Lokalisierung von Positronen wird im Allgemeinen als „Trapping“ bezeichnet.

#### 3.1.3.6 Pick-Off Annihilation

In einem Festkörper stehen dem Positronium Elektronen mit einer antiparallelen Spinfunktion zur Verfügung, so dass das Elektron mit einer parallelen Spinfunktion im Positronium durch ein Elektron mit einer antiparallelen Spinfunktion ausgetauscht werden kann. Es kann zur sogenannten Pick-Off Annihilation kommen, wobei die Wahrscheinlichkeit

der Pick-Off Annihilation von der lokalen Elektronendichte im Festkörper abhängt. Bei der Pick-Off Annihilation werden statt 3  $\gamma$ -Quanten nur 2  $\gamma$ -Quanten emittiert, und sie geht mit einer stark reduzierten Lebensdauer des Positroniums einher. In Polymeren beträgt diese verkürzte Lebensdauer zwischen 1 und 10 ns, während sie im Vakuum 142 ns beträgt. In der Literatur wird meist von der *o-Ps* Lebensdauer gesprochen, jedoch wird hierbei meist die durch die Pick-Off Annihilation verkürzte Lebensdauer des Positroniums gemeint. Die Verkürzung der Lebenszeit wird in der Literatur generell als *Quenching* bezeichnet [19], wobei noch zwischen *Chemical-Quenching* und *Magnetic-Quenching* unterschieden wird

Unter *Chemical-Quenching* versteht man die Verkürzung der *o-Ps* Lebenszeit im Vergleich zur Pick-Off Annihilation durch die Reaktion des Positroniums mit einem Molekül oder einer funktionellen Gruppe eines Moleküls [35, 36]. Meist geht die Verkürzung der *o-Ps* Lebenszeit beim *Chemical-Quenching* einher mit einer Verringerung der *o-Ps* Bildungswahrscheinlichkeit, welches als *Inhibition* bezeichnet wird.

Unter *Magnetic-Quenching* versteht man die Verkürzung der *o-Ps* Lebenszeit im Vergleich zur Pick-Off Annihilation durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes [37].

#### 3.1.3.7 Tao-Eldrup Modell

Wie schon in Kapitel 3.1.3.6 erwähnt, hängt die Pick-Off Annihilation von der lokalen Elektronendichte in dem zu untersuchenden Material ab. Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit der Pick-Off Annihilation mit einem Anstieg der durchschnittlichen Hohlraumgröße des freien Volumens in Polymeren, da die Elektronendichte abnimmt.

Diese Relation von durchschnittlicher Hohlraumgröße und Wahrscheinlichkeit der Pick-Off Annihilation des *o-Ps* wurde von Eldrup mit Hilfe eines stark vereinfachten Modells hergeleitet.

Hierfür nutzte er die von Tao [38] im Jahre 1972 gefundene analytische Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung des Positroniums im Grundzustand in einem kugelförmigen Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialwänden außerhalb des Kugelradius  $R_0$ :

$$\psi(r) = \frac{-\hbar}{2m} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \psi(r) \quad 3-6$$



Für die Lösung der Wellenfunktion des Positroniums nach Normierung für den Grundzustand innerhalb des Potentialtopfes ergibt sich damit:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R_0}} * \frac{\sin\left(\frac{\pi r}{R_0}\right)}{r} \quad 3-7$$

Diese Annahmen ermöglichen die Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass das Positronium sich in der Elektronenschicht befinden wird, mit folgender Formel:

$$P = 4\pi \int_0^\infty |\psi(r)|^2 r^2 dr = 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \quad 3-8$$

Jedoch musste Eldrup die Betrachtungen von Tao noch erweitern, da diese nur zur Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positroniums im Grundzustand dienten, jedoch noch keine Relation von durchschnittlicher Hohlraumgröße des freien Volumens und  $o$ -Ps Lebenszeit herstellten. Deshalb erweiterte Eldrup das von Tao entwickelte Modell mit einer zusätzlichen Elektronenschicht mit der Breite  $\Delta R$ , mit der das Positronium wechselwirken kann und somit Pick-Off Annihilation stattfinden kann. Als Breite dieser Elektronenschicht  $\Delta R$  wird in der Regel ein Wert von  $\Delta R = 0,166$  nm angenommen, wobei dieser Wert aus experimentellen Messungen von Lebensdauern von Materialien mit bekannter Hohlraumgröße stammen [39, 40].

In der nächsten Abbildung ist das Tao-Eldrup Modell schematisch für eine Dimension dargestellt:

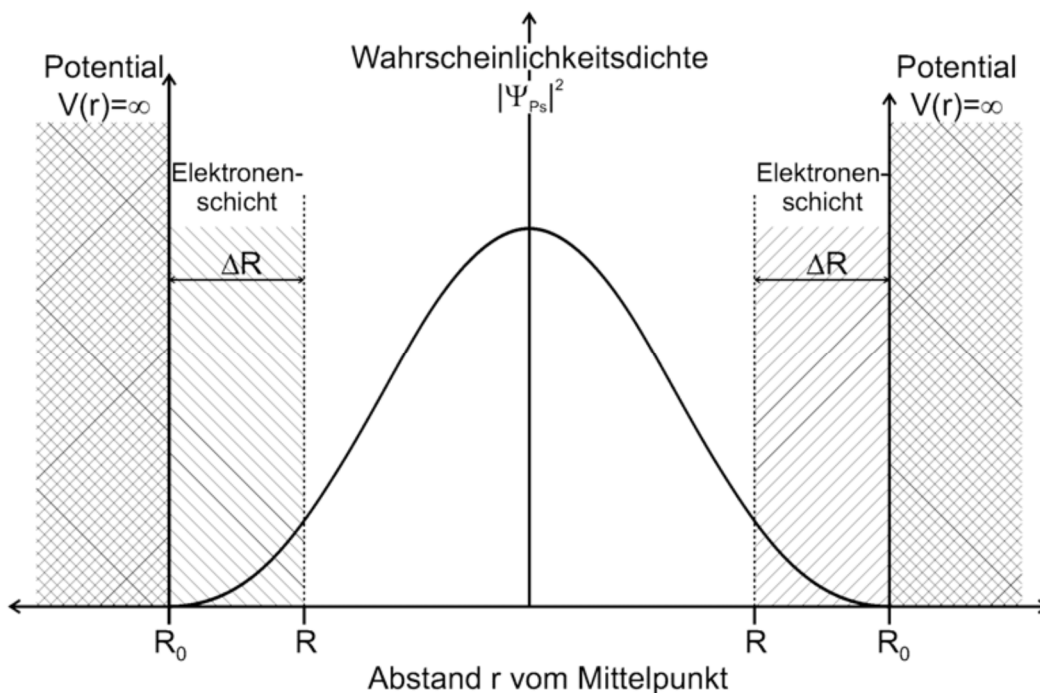


Abbildung 3-1: Schematische eindimensionale Darstellung des Tao-Eldrup Modells. Das Positronium befindet sich in einem Potentialtopf mit dem Radius  $R_0$  mit unendlich hohen Wänden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Grundzustand überlappt mit einer Elektronenschicht mit der Breite  $\Delta R$  [41].

Für die Zerfallsrate des  $o$ -Ps in der Elektronenschicht wird bei diesem Modell eine spingemittelte Zerfallsrate angenommen, welche sich aus der Zerfallsrate des  $p$ -Ps und der Zerfallsrate des  $o$ -Ps im Vakuum und den jeweiligen Bildungswahrscheinlichkeiten zusammensetzt. Somit ergibt sich für die spingemittelte Zerfalls rate  $\lambda_m$  ein Wert von:

$$\lambda_m = \frac{3 \cdot \lambda_{o-Ps} + \lambda_{p-Ps}}{4} \approx 2 \text{ ns}^{-1} \tag{3-9}$$

Mit:

$$\lambda_{o-Ps}: \text{Zerfallsrate des } o\text{-Ps im Vakuum } \lambda_{o-Ps} = \frac{1}{142} \text{ ns}^{-1}$$

$$\lambda_{p-Ps}: \text{Zerfallsrate des } p\text{-Ps im Vakuum } \lambda_{p-Ps} = \frac{1}{0.125} \text{ ns}^{-1}$$

Aus dem Produkt der spingemittelten Zerfallsrate  $\lambda_m$  und der Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass sich das Positronium in der Elektronenschicht befindet, kann nun die Zerfallsrate bzw. Lebensdauer des Positroniums berechnet werden:

$$\lambda = \lambda_m * P = 4\pi \int_R^{R_0} \lambda_0 |\psi_{Ps}(r)|^2 r^2 dr \quad 3-10$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3-9 und Quadrieren der Gleichung erhält man folgenden Zusammenhang zwischen durchschnittlicher Hohlraumgröße R und o-Ps Lebenszeit

$\tau_{o-Ps}$ :

$$\tau_{o-Ps} = \left( \frac{2}{n_S} * P \right)^{-1} = \frac{1}{2} n_S * \left[ 1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1} \quad 3-11$$

Es ist jedoch nicht möglich, diese Formel nach dem durchschnittlichen Hohlraumradius R aufzulösen, deshalb wird der Kurvenverlauf meist mithilfe von polynomineller Anpassung nachgebildet oder eine Tabellenauftragung gewählt. Der Zusammenhang zwischen der o-Ps Lebenszeit  $\tau_{o-Ps}$  und Lochradius R ist in der Abbildung 3-2 dargestellt:

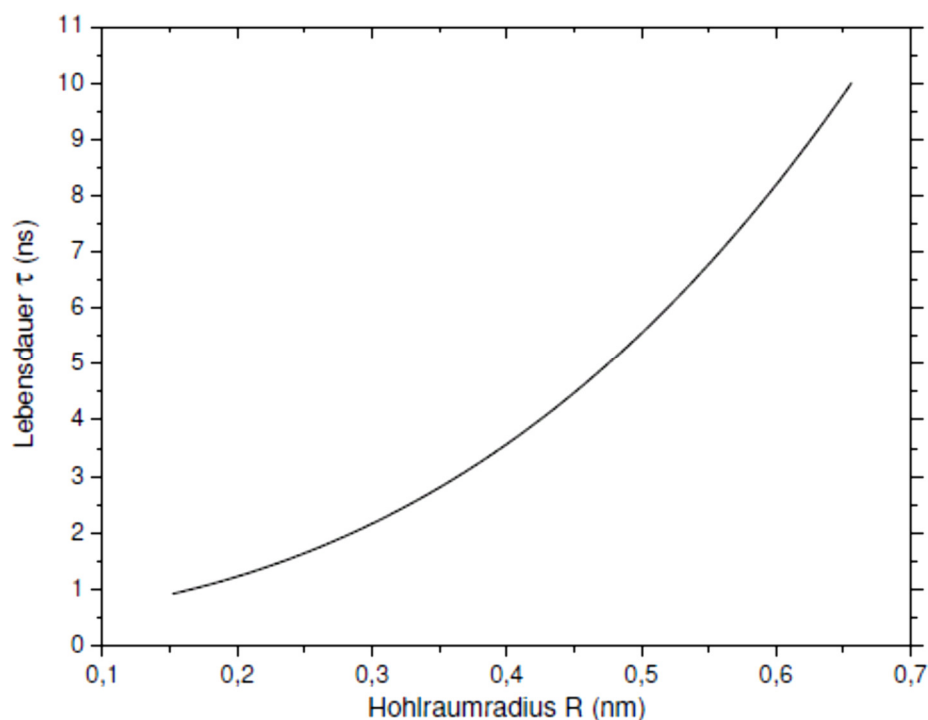


Abbildung 3-2: Lebensdauer des o-Ps  $\tau$  als Funktion des Hohlraumradius R [42].

Das Tao-Eldrup Modell ist aufgrund seiner Einfachheit weit verbreitet und wird deswegen oft auch als Standardmodell bezeichnet. Jedoch muss man es eher als eine Näherung betrachten, da viele vereinfachte Annahmen gemacht werden. Besonders bei Polymeren wird meist die Annahme von kugelförmigen Löchern kritisiert, da molekulardynamische Simulationen ergeben haben, dass die vom Positronium detektierten Hohlräume eher elliptisch sind und die gemessene Lebenszeit auf die kleinste Halbachse

dieser Ellipsen zurückzuführen ist [40, 43]. Somit ist der durch das Tao-Eldrup-Modell bestimmte Hohlraumradius als untere Grenze für die Hohlräume im Polymer anzusehen. Des Weiteren muss die Breite der Elektronenschicht  $\Delta R$ , welche aus experimentellen Messungen von Zeolithen ermittelt worden ist, für Polymere nicht identisch sein. Für die im Rahmen dieser Dissertationen gemachten Messungen wurde das einfache Tao-Eldrup-Modell genutzt, um die durchschnittlichen Hohlraumgrößen in Polymeren zu bestimmen.

#### 3.2 Stand der Literatur

##### 3.2.1 Polymer-Nanokomposite

Polymer-Nanokomposite und ihre veränderten Eigenschaften wurden in der letzten Zeit intensiv untersucht. Aus diesem Grunde wird an dieser Stelle auf einige Review-Artikel verwiesen [12, 44, 45, 46, 47, 48, 49], da ein vollständiger Literaturüberblick der aktuellen Forschungsergebnisse an dieser Stelle nicht möglich ist.

Im Folgenden wird daher näher nur auf Untersuchungen an Polymer-Nanokompositen mittels Positronenlebenszeitspektroskopie eingegangen, da dies die Messmethode ist, die im Rahmen dieser Dissertation hauptsächlich genutzt wurde. Ein besonderer Schwerpunkt wird hierbei auf Polymer-Nanokomposite gelegt, die Silica-Partikel als Füllstoff beinhalten. Generell zeichnet sich bei diesen Untersuchungen ab, dass die Änderungen des freien Volumens stark von den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikeln abhängen. Auch spielt der Anteil der Nanopartikel eine entscheidende Rolle, da durch ihn die Größe der Grenzfläche zwischen Polymer und Nanopartikel bestimmt wird.

Winberg et al. verzeichneten bei PDMS/Silica-Nanokompositen einen Anstieg der *o-Ps* Lebenszeit unterhalb von Temperaturen von 35°C bei einer Nanopartikelkonzentration von 44wt% und führten dies auf eine eingeschränkte Mobilität der Polymerketten aufgrund des hohen Nanopartikelanteil zurück [50]. Außerdem sank die *o-Ps* Intensität nicht linear mit der Nanopartikelkonzentration ab, was die Autoren zu der Annahme führt, dass Positronen aus den Nanopartikeln ausdiffundieren. Mit der gleichen Annahme erklärten Harms et al. ihre Ergebnisse zu Untersuchungen an Polyethylen-*alt*-propylen/Silica Nanokompositen, da auch hier die *o-Ps* Intensität mit zunehmendem Füllfaktor konstant blieb [51]. Zusätzlich sind die Autoren der Ansicht, dass die Positronen in den kurzen Polymerketten der Funktionalisierung der Nanopartikel annihilieren können, so dass die gemessene Glastemperatur eine Mischung

aus der Glas temperatur des Polymers und der Glas temperatur der Polymerketten der Funktionalisierung darstellt. Des Weiteren konnten die Autoren bei diesen Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Interphase mit verändertem freien Volumen in dem Nanokomposit finden und führten dies auf die schwache Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanopartikeln zurück.

Bei anderen Untersuchungen von Nanokompositen unterhalb der Glas temperatur mit Positronenlebenszeitspektroskopie wurde jedoch eine Interphase mit verändertem freien Volumen und veränderter Mobilität der Polymerketten nachgewiesen. Harton et al. erklärten ihre Ergebnisse an Poly(2-vinylpyridine)/Silica Nanokompositen mit einer Interphase mit eingeschränkter Mobilität mit einer Breite von einigen Nanometern, wobei es sich um ein Nanokomposit mit starken Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikeln handelt [52].

Zusammenfassend zeichnet sich bei diesen Untersuchungen ab, dass die Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanopartikeln eine entscheidende Rolle für die Änderung des freien Volumens und der Existenz bzw. Breite der Interphase spielt, wobei das Einbringen der Nanopartikel meist jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Glas temperatur hat. Außerdem weisen die konstanten *o-Ps* Intensitäten darauf hin, dass das Ausdiffundieren der Positronen aus den Nanopartikeln eine Rolle spielt, so dass bei Untersuchung von Polymer-Nanokompositen mit PALS die Diffusion von Positronen berücksichtigt werden muss.

#### 3.2.2 Dünne Polymerfilme

Aus systematischen Untersuchungen ist bekannt, dass die Eigenschaften von Polymeren an der Oberfläche eines Filmes oder nahe einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche sich von den Bulk eigenschaften des Polymers unterscheiden können [53]. Genau wie bei Polymer-Nanokompositen können bei dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat durch den Festkörper die Polymerketten in ihrer Mobilität eingeschränkt werden, oder es kann durch die chemische Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und dem Festkörper zu einer Änderung der Anordnung der Polymerketten kommen. Dies hat zur Folge, dass sich messbare Größen ändern, welche aus der Mobilität der Polymerketten resultieren, wie z.B. der Glas temperatur.

Erste Untersuchungen der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen stammen von Keddie et al. [54]. Hierbei wurden ellipsometrische Messungen an Polystyrolfilmen mit verschiedenen Filmdicken durchgeführt. Die Messungen zeigten eine Verringerung der Oberflächenglasübergangstemperatur im Vergleich zu Bulkmessungen bei Polymerfilmen mit einer Dicke von weniger als 50 nm. Fukao et al. konnte diese Ergebnisse später mithilfe dielektrischer Messungen bestätigen [55].

Die Untersuchungen von Keddie waren ein Anlass für andere Gruppen, sich mit tiefenabhängigen Messungen der Glasübergangstemperatur zu beschäftigen. Erichsen et al. konnten eine Verringerung der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche durch das Einbetten von Nanoclustern in Polystyrolfilmen nachweisen [56]. Forrest et al. konnten mithilfe von Brillouinstreuung und Ellipsometrie die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Filmdicke und des Molekulargewichtes bestimmen. Bei diesen Messungen wurde nicht nur eine Abhängigkeit der Verringerung der Glasübergangstemperatur von der Filmdicke, sondern auch vom Molekulargewicht nachgewiesen. Für höhere Molekulargewichte können Confinement-Effekte eine Rolle spielen, so dass die Verringerung der Glasübergangstemperatur schon bei größeren Filmdicken auftritt, für geringe Molekulargewichte konnte so ein Verhalten jedoch nicht beobachtet werden [57]. Des Weiteren konnten DeMaggio et al. mit Hilfe von tiefenabhängiger Positronenlebenszeitspektroskopie mittels eines monoenergetischen Positronenstrahls eine generelle Verringerung der Oberflächenglasübergangstemperatur in dünnen Filmen aus Polystyrol nachweisen [58], wobei die Breite der Schicht mit einer geringeren Glasübergangstemperatur auf 5 nm geschätzt wurde.

Generell sind sich die oben genannten Autoren einig, dass die Mobilität der Polymerketten an der Oberfläche weniger eingeschränkt ist, wobei die Breite der Schicht mit veränderter Mobilität abhängig vom Molekulargewicht des Polymers ist.

Jedoch zeigen nicht alle durchgeführten Untersuchungen an dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat eine Verringerung der Oberflächenglasübergangstemperatur mit abnehmender Filmdicke, manche Autoren berichten sogar von einem Anstieg der Oberflächenglasübergangstemperatur. Deshalb führen andere Autoren die Veränderung der Glasübergangstemperatur mit abnehmender Filmdicke auf die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat zurück. Z.B steigt die Glasübergangstemperatur von isotaktischem Polymethylmethacrylat (i-PMMA) auf einem aluminiumbeschichteten Substrat mit abnehmender Filmdicke an [59].

Des Weiteren weist i-PMMA auf einem Siliziumsubstrat eine höhere Glas-temperatur als auf einem Goldsubstrat auf [60]. Auch Fryer et al. ist es gelungen zu zeigen, dass die Funktionalisierung der Siliziumoberfläche mit Hexamethyldisilazan(HMDS) zu einem Anstieg der Glas-temperatur bei PMMA-Filmen führt [61]. Ellison [62] und Torkelson [63] hingegen machten Untersuchungen an verschiedenen Polymer-Festkörper-Systemen mit Fluoreszenzspektroskopie, wobei sie keine Veränderung der Glas-temperatur in der Nähe der Grenzfläche feststellen konnten, obwohl sich die Relaxationszeiten um mehrere Größenordnungen nahe der Grenzfläche veränderten, was auf eine Veränderung der Dynamik der Polymerketten hinweist.

Somit geht man heutzutage von einer Überlagerung von zwei Effekten aus, die zu einer Veränderung der Glas-temperatur in dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat führen können.

Zum einen sorgt die erhöhte Mobilität der Polymerketten an der Oberfläche für einen Abfall der Glas-temperatur in einer Oberflächenschicht. Dieser Effekt kann jedoch bei sehr dünnen Filmen durch die Wechselwirkung von Polymer und Substrat überlagert werden. Äquivalent zur Oberflächenschicht existiert eine Schicht am Substrat, in der die Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat Einfluss auf die Kettendynamik und die Dichte des Polymers hat. Diese Schicht wird im Allgemeinen Interphase genannt, wobei die Eigenschaften und Breite der Interphase von Polymer und Substrat abhängen. Somit kann ein Polymerfilm auf einem Substrat in drei verschiedene Schichten eingeteilt werden, der Oberflächenschicht, dem Bulk und der Interphase, wobei es messtechnisch schwierig ist, diese Schichten voneinander zu trennen.

Eine mögliche Messtechnik zur tiefenabhängigen Bestimmung der Glas-temperatur ist die Positronen-Lebenszeitspektroskopie mit moderierten Positronen. Jean et al. nutzen diese Technik, um die Glas-temperatur tiefenabhängig in 80 nm dicken Polystyrolfilmen zu bestimmen [64, 65]. Außerdem entwickelten die Autoren ein Vielschichtmodell, mit dem sie die Glas-temperatur tiefenabhängig mit Hilfe des Programms „VEPFIT“ simulieren konnten. Bei dieser Simulation zeigte sich, dass die Glas-temperatur nicht nur an der Oberfläche verringert ist, sondern auch in der Interphase deutlich geringer als im Bulk ausfällt [66, 67]. Jedoch wird auf die Modifikation des „VEPFIT“ Programms nicht im Detail in der Dissertation von J. Zhang oder im Review-Paper eingegangen, so dass die Ergebnisse nur teilweise nachvollziehbar sind.

Temperaturunabhängige Positronenstrahlungsmessungen von Harms et al. zu der Änderung des freien Volumens in Teflon AF 1600 auf einem Siliziumsubstrat unterhalb der Glasatemperatur zeigten einen Anstieg der Dichte nahe der Grenzfläche zum Substrat [68]. Durch die Verbreiterung des Implantationsprofils der Positronen bei höheren Implantationsenergien konnte jedoch die Breite der Interphase mit erhöhter Dichte nur auf einige 10 nm geschätzt werden. Ein Anstieg der mittleren Dichte nahe der Grenzfläche von Polystyrol zwischen zwei Goldwänden wurde auch von Butt et al. mittels Molekulardynamik-Simulationen berechnet, wobei die Breite der Grenzfläche jedoch nur 2-3 nm beträgt. Diese Größenordnung der Interphasenbreite wird von Simulationen von Yelash et al. an 1,4-Polybutadien zwischen Wänden aus Graphen unterstützt [69], wobei die Ergebnisse dieser Simulationen eine anisotrope Dichteverteilung zeigen. Jedoch wurde bei diesen Simulationen nur die Schmelze betrachtet, so dass ein direkter Vergleich mit Polymeren im glasartigen Zustand nicht möglich ist. Anderen Simulationen an unterkühlten Schmelzen von Scheidler et al. beschäftigen sich mit den Wechselwirkungen von Polymer und Substrat [70]. Die Simulationen zeigten bei geringen Wechselwirkungen zwischen Wand und Polymer kürzere Relaxationszeiten in der Interphase. Bei starken Wechselwirkungen wurde jedoch der entgegengesetzte Fall festgestellt. Hier zeigten die MD-Simulationen einen Anstieg der Relaxationszeiten in der Interphase. Die Wechselwirkungen spielen somit für die Mobilität der Polymerketten eine entscheidende Rolle.

#### 3.2.3 Einordnung der Arbeit in die Literatur

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, wie sich das freie Volumen und die Dynamik der Polymerketten in einer Interphase nahe einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche verändern, und wie die räumliche Ausdehnung dieser Interphase ist. Hierfür wurden zum einen Polymer-Nanokomposite, aber auch planare Polymerfilme auf einem Substrat untersucht.

Bei den Polymer-Nanokompositen lag der Fokus der Untersuchungen auf der generellen Frage nach der Existenz einer Interphase, und ob die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymer die Existenz einer Interphase beeinflussen und wie diese Beeinflussung aussieht. Deshalb wurde das freie Volumen eines Polyethylen-*alt*-propylen-Silica-Nanokomposits mit einem konstanten Silicaanteil mittels Positronenlebenszeitspektroskopie in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymers



untersucht. Ab einem bestimmten Molekulargewicht spielen Confinement-Effekte eine Rolle und eine Interphase entsteht, in der die Anordnung und die Dynamik der Polymerketten verändert ist (siehe Kapitel 4.1). Des Weiteren sollte der Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Nanopartikel und Polymerketten auf die Bildung einer Interphase untersucht werden. Deshalb wurde zusätzlich zu dem Polyethylen-*alt*-propylen-Silica-Nanokomposit, bei dem nur schwache Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten vorliegen, ein Polybutadienoxid-Silica-Nanokomposit untersucht, bei dem starke Wechselwirkungen vorliegen (siehe Kapitel 8.1).

Bei den planaren Proben lag der Fokus der Untersuchungen auf der räumlichen Ausdehnung der Interphase und den veränderten Eigenschaften der Polymerketten in der Interphase. Deshalb wurden tiefenabhängige Positronenstrahlungsmessungen an Teflon AF1600 auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen sollte die Breite der Interphase wesentlich genauer als bei vorherigen Messungen bestimmt und die Änderungen der Dichte in der Interphase untersucht werden. Des Weiteren sollte die Glas temperatur tiefenabhängig bestimmt werden, damit Aussagen über die Änderung der Dynamik der Polymerketten in der Interphase gemacht werden können.

### 3.3 Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie

#### 3.3.1 Konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie

##### 3.3.1.1 Positronenquelle für konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie

In der konventionellen Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie wird das  $^{22}\text{Na}$ -Isotop als Positronenquelle benutzt.  $^{22}\text{Na}$  besitzt eine Halbwertszeit von 2,6 Jahren und liegt als Chlorid in wässriger Lösung vor.  $^{22}\text{Na}$ -Isotop zerfällt mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% unter Emission eines Positrons und eines Neutrinos zu dem Isotop  $^{22m}\text{Ne}$ .



$^{22m}\text{Ne}$  zerfällt daraufhin innerhalb von einer sehr kurzen Zeit von 3,7 ps zu  $^{22}\text{Ne}$  unter Emission eines  $\gamma$ -Quantens mit einer Energie von 1,274 MeV.



Das  $\gamma$ -Quant dient als Startsignal für die Positronen-Lebenszeit-Messung.  $^{22}\text{Na}$  wird bei der konventionellen Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie in der Regel zwischen zwei

Kaptonfolien eingekapselt. Um die Lebenszeiten der  $^{22}\text{Na}$ -Quelle von den zu messenden Lebenszeiten zu trennen, ist es möglich eine Quellekorrektur mit der Software LT 9.2 vorzunehmen.

Damit möglichst viele Positronen in das zu untersuchende Material implantiert werden, wird die Positronenquelle von beiden Seiten mit Probenmaterial umgeben. Damit die von der Positronenquelle emittierten Positronen nicht im Haltermaterial annihilieren, muss das Probenmaterial mindestens eine Dicke von 1 mm besitzen. Als Haltermaterial für das Probenmaterial wird in der Regel ein Aluminiumpfännchen mit den Dimensionen 9 mm \* 9 mm \* 1 mm benutzt. Zur Fixierung wird der Probe-Positronenquelle-Probe-Stapel mit Aluminiumfolie ummantelt. In der Abbildung Abbildung 3-3 ist eine schematische Darstellung der Geometrie des Probe-Positronenquelle-Probe-Stapels dargestellt.

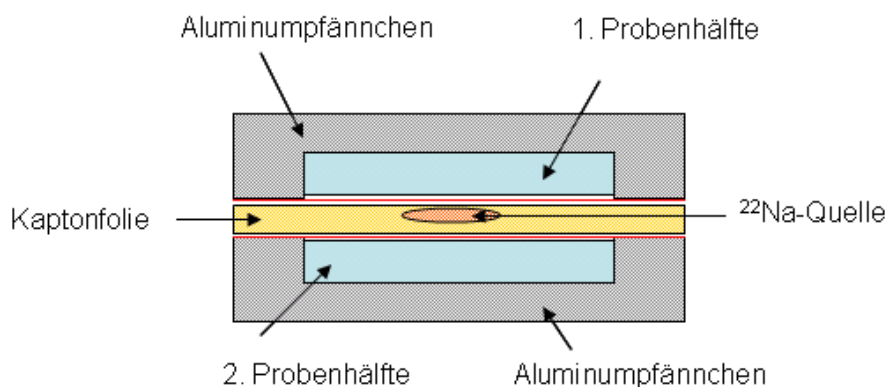


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der „Sandwichgeometrie“ des Probe-Positronenquelle-Probe-Stapels.

Kapton wird als Einkapselungsmaterial verwendet, da in Kapton kein Positronium gebildet wird. So wird sichergestellt, dass alle längeren gemessenen Lebenszeiten von Positronium stammt, welches in dem zu untersuchenden Material annihiliert ist. Typische Dimensionen der  $^{22}\text{Na}$ -Positronenquelle sind 5 mm \* 5 mm \* 20  $\mu\text{m}$ .

#### 3.3.1.2 Aufbau des Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie-Messstandes in Kiel

Der Aufbau des Positronen-Lebenszeit-Messstandes in Kiel ist schematisch in Abbildung 3-4 dargestellt. Der Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie-Messstand des Lehrstuhls für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel wurde von Christoph Nagel im Rahmen seiner Dissertation aufgebaut [71].

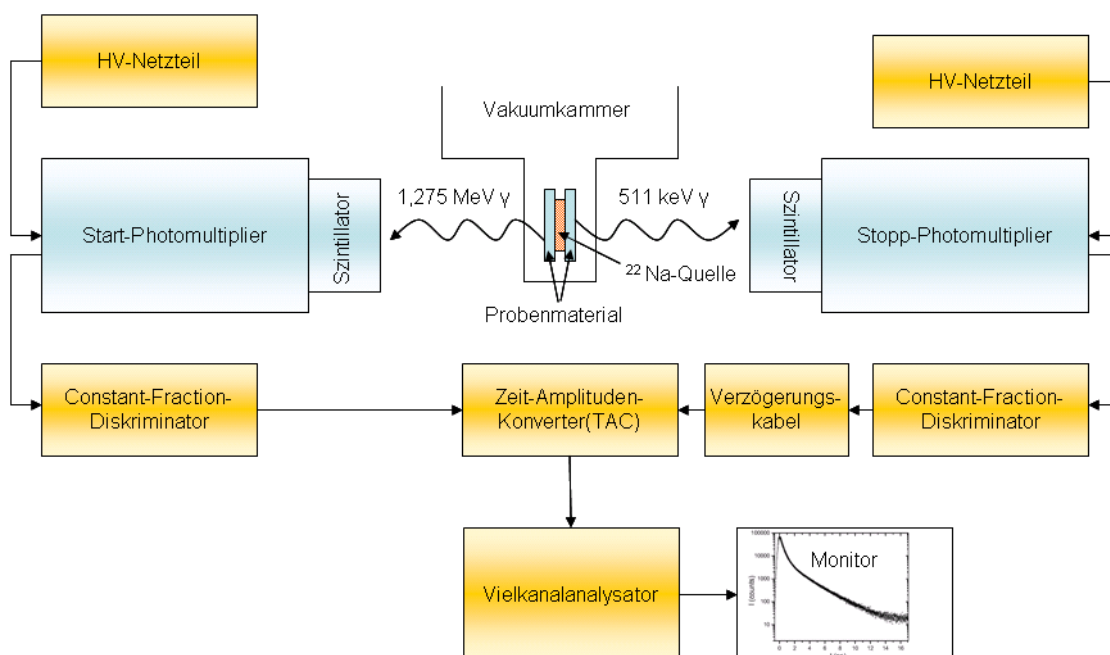


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des PALS-Messtandes des Lehrstuhls für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Zur Detektierung der  $\gamma$ -Quanten, die beim Zerfall des  $^{22}\text{Na}$ -Isotops und bei der Annihilation des  $o\text{-Ps}$  emittiert werden, werden beim Positronen-Lebenszeit-Messtand in Kiel Detektoren verwendet, welche aus einem BICRON420 Plastikszintillator und einem Hamamatsu H1949-50 Photomultiplier bestehen. Im Szintillatormaterial werden durch das Auftreffen der  $\gamma$ -Quanten Comptonelektronen ausgelöst, welche die Szintillatormoleküle zur Emission von sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm anregen. Im Photomultiplier schlägt das einfallende Licht durch den Photoeffekt Elektronen aus einer Kathode, welche in einem elektrischen Feld weiter beschleunigt werden und auf eine Dynode treffen. Dieser Vorgang wiederholt sich typischerweise an zehn Dynoden, so dass das aus dem Szintillator stammende Licht in einen verstärkten Spannungsimpuls umgewandelt wird, welcher proportional zur Energie des einfallenden  $\gamma$ -Quanten ist.

Das Spannungssignal wird dann zum Constant-Fraction-Diskriminator übermittelt. Der Constant-Fraction-Diskriminator besteht aus einem Einkanalanalysator und einer Constant-Fraction-Schaltung. Im Einkanalanalysator wird das übermittelte Spannungssignal auf seine Gültigkeit überprüft. Der Start-Detektor soll durch den Einkanalanalysator nur den beim Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  emittierten  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie von 1,274 MeV detektieren und der Stopp-Detektor den beim Zerfall des  $o\text{-Ps}$  emittierten  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie von 511

keV. In der Constant-Fraction-Schaltung wird das Signal zunächst geteilt und daraufhin ein Teil verzögert und invertiert und zu dem anderen Teil wieder hinzuaddiert. Dadurch wird gewährleistet, dass der Nulldurchgang immer den gleichen Anteil der Gesamtpeakhöhe widerspiegelt und somit eine bessere Zeitauflösung erreicht wird. Durch das vom Constant-Fraction-Diskriminator kommende Signal wird im Zeit-Amplituden-Konverter die eigentliche Zeitmessung gestartet, welche durch ein laufverzögertes gültiges Stopp-Signal wieder beendet wird. Nach der Zeitmessung schickt der Zeit-Amplituden-Konverter ein Spannungssignal mit einer Amplitude proportional zur Zeitdifferenz zu einem Vielkanalanalysator(MCA). Im Vielkanalanalysator wird das vom Zeit-Amplituden-Konverter kommende Signal in einen Kanal entsprechend der Amplitude eingetragen, so dass im Vielkanalanalysator ein Histogramm über die übermittelten Zeitdifferenzen bzw. Spannungssignale erstellt wird. Durch diese Funktionsweise handelt es sich bei dem Histogramm um die Auftragung der Wahrscheinlichkeit der Registrierung eines  $\gamma$ -Quants zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Schließlich wird der Vielkanalanalysator nach Erreichen einer voreingestellten Anzahl von empfangenen Signalen von einem Messrechner ausgelesen, so dass das Histogramm mit einer geeigneten Software analysiert werden kann.

Die in Kiel durchgeführten Positronen-Lebenszeit-Messungen werden generell in einem Vakuum niedriger als  $p < 10^{-5}$  mbar durchgeführt, damit kein Positron in der umgebenden Atmosphäre annihiliert und das Probenmaterial nicht oxidiert. Der Probenhalter ist für temperaturabhängige Lebenszeitmessungen kühl- und beheizbar in einem Temperaturbereich von  $-170^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.3.2 Positronen Lebenszeit-Spektroskopie mit moderierten Positronen

Im Gegensatz zur konventionellen Positronen–Lebenszeit-Spektroskopie kann die Implantationstiefe der Positronen mit moderierten Positronen variiert werden. Somit können nicht nur das freie Volumen von Bulk-Proben, sondern auch das freie Volumen von sehr dünnen Filmen mit einer Dicke von nur wenigen Nanometern oder aber auch Mehrschichtsysteme mithilfe von Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie analysiert werden.

Auch kann die Veränderung des freien Volumens in Abhängigkeit der Implantationstiefe näher untersucht werden, und somit ist es möglich, Rückschlüsse über die Dichte und die Dynamik von Polymerketten in dünnen Filmen zu machen.

Die Positronen, die für diese tiefenabhängigen Untersuchungen nötig sind, brauchen jedoch nicht nur eine definierte kinetische Energie, um eine bestimmte Implantationstiefe zu erreichen, sondern es müssen ihnen auch eine definierte Zeitstruktur aufgeprägt werden, da ihre Entstehung nicht wie bei der konventionellen Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie durch die Emittierung eines  $\gamma$ -Quanten begleitet wird. Auf die Erzeugung und Moderierung von Positronen wurde schon im Kapitel 0 eingegangen. Im Folgenden wird näher auf die Komponenten von Positronenstrahlen eingegangen, die für das Einstellen der kinetischen Energie und der Prägung der Zeitstruktur notwendig sind. Die Komponenten werden sowohl am Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) in München als auch am Pulsed Positron Microanalyzer (PPMA) in Tsukuba verwendet, an denen die im Rahmen dieser Dissertation gemachten Messungen durchgeführt wurden.

#### 3.3.2.1 Das Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) in München

An der NEPOMUC Positronenquelle wird durch den Einfang von Neutronen in  $^{113}\text{Cd}$  hochenergetische  $\gamma$ -Strahlung erzeugt, welche zur Positron-Elektron-Paarbildung in Platin genutzt wird. Die erzeugten Positronen werden anschließend durch weitere dünne Platinfilme moderiert und mithilfe eines axialen Magnetfeldes in einem Strahlrohr zum Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) (siehe Abbildung 3-5), wobei die Positronen durch Korrekturspulen in dem Strahlrohr zentriert werden. Das PLEPS wird detailliert in der Dissertation von Bauer-Kugelmann beschrieben [72]. Weitere Neuerungen sind in der Dissertation von T. Koschine zusammengefasst [73].

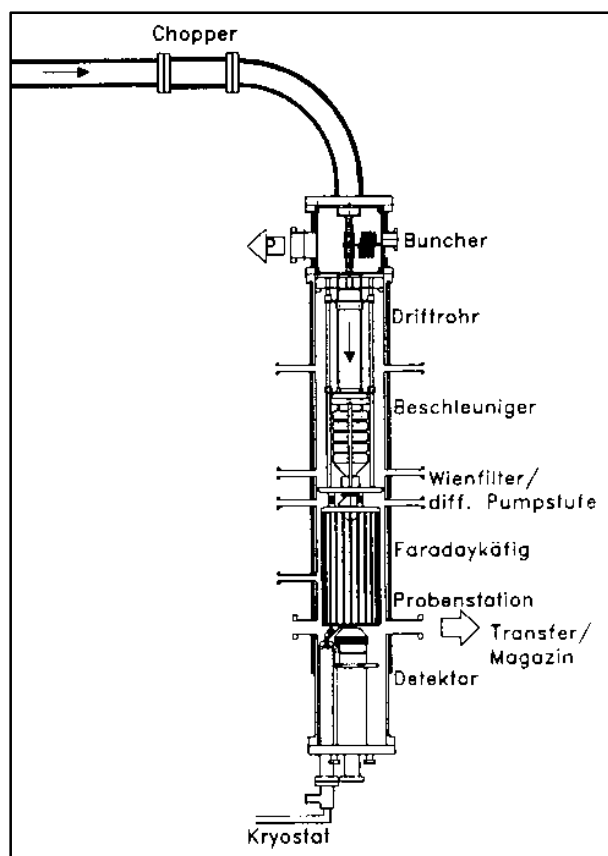


Abbildung 3-5: Das Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) am Forschungsreaktor II in München [72].

Bevor die Positronen auf die gewünschte kinetische Energie gebracht werden, muss den Positronen eine Zeitstruktur aufgeprägt werden, da nicht wie bei der konventionellen Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie ein  $\gamma$ -Quant, welches beim Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  entsteht, als Startsignal verwendet werden kann (siehe Kapitel 3.3.1.2). Das PLEPS arbeitet mit einer Taktrate von 50 MHz, so dass ein Spektrum eine Zeitspanne von 20 ns besitzt. Durch aktuelle Veränderungen ist es mittlerweile jedoch auch möglich, Spektren mit einer Breite von 40 ns aufzunehmen, so dass auch Lebenszeitmessungen an Polymeren mit sehr großen durchschnittlichen Hohlraumgrößen durchgeführt werden können.

Die Zeitprägung der Positronen am PLEPS erfolgt über einen Vorbuncher, Chopper und einen Buncher. Im Vorbuncher wird durch eine hochfrequente sägezahnförmige Spannung der Positronenstrahl in einzelne Pakete zerlegt. Die sich zwischen den einzelnen Paketen befindlichen Positronen werden im Chopper abgelenkt und somit herausgefiltert. Im Buncher werden die Pakete daraufhin weiter komprimiert, so dass eine optimale Zeitauflösung erreicht wird. Die einzelnen Pakete werden nach der Zeitprägung durch ein Driftröhre zum

Beschleuniger geführt, wo die Pakete auf die gewünschte kinetische Energie gebracht werden. Bevor die Positronen in der Probenkammer auf das zu untersuchende Material treffen, durchlaufen sie einen Wienfilter und einen Faradaykäfig. Durch den Wienfilter wird verhindert, dass Positronen von der Probenkammer zurück in den Beschleuniger kommen, und durch den Faraday-Käfig werden von der Probe rückgestreute Positronen eingefangen.

Durch einen Kryostaten ist es möglich, temperaturabhängige Messungen am PLEPS durchzuführen, so dass bei Polymeren z.B. auch Glastemperaturen durch Lebenszeitdauermessungen bestimmt werden können.

Als Detektormaterial wird im PLEPS ein BaF<sub>2</sub>-Kristall benutzt. Durch den Aufbau wird eine Zeitauflösung von ca. 230 ps erreicht.

3.3.2.2 Der Positron Probe MicroAnalyzer in Tsukuba, Japan

Die für den Positron Probe Microanalyzer benötigten Positronen werden mit einem Elektronen-Linearbeschleuniger erzeugt. Eine schematische Darstellung des Positronstrahls ist in Abbildung 3-6 zu sehen und eine detaillierte Beschreibung ist in [74] zu finden.

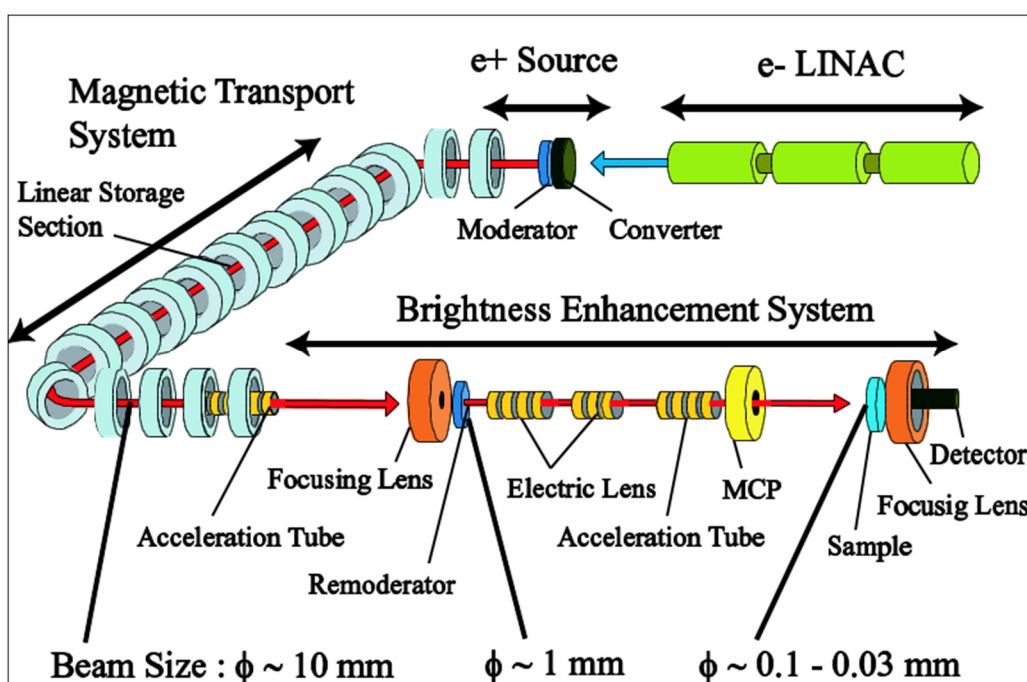


Abbildung 3-6: Der Positron Probe MicroAnalyzer am Linearbeschleuniger in Tsukuba, Japan [74]

Die Elektronen werden im Beschleuniger auf eine kinetische Energie von 70 MeV gebracht und treffen daraufhin auf einen Tantal-Konverter. Hierbei entsteht Bremsstrahlung

und Positronen-Elektronen-Paare. Die Positronen werden durch Wolframbleche moderiert und durch ein langes magnetisches Transportsystem zum „Brightness Enhancement System“ geführt. Das magnetische Transportsystem ist hierbei länger als 20 m, um Hintergrundstrahlung zu reduzieren. Im „Brightness-Enhancement-System“ wird der Positronenstrahl zunächst mit einer magnetischen Linse fokussiert und schließlich nochmals durch Wolframbleche moderiert. Hierbei durchläuft der Strahl zwei Pulssysteme, um den Positronen eine Zeitstruktur aufzuprägen, wobei sich das erste Pulssystem vor der ersten Fokussierungslinse und das zweite Pulssystem nach dem Wolframremoderator befindet. Ein Pulssystem besteht genau wie beim PLEPS aus einem Vorbuncher, einem Chopper und einem Buncher. Nachdem der Strahl das Pulssystem durchlaufen hat, werden die Positronen beschleunigt und nochmal fokussiert, so dass sehr kleine Strahldurchmesser erreicht werden können. Bevor der Strahl schließlich auf die Probe geführt wird, wird er noch durch ein Loch in einer Mikrokanalplatte geleitet, welche rückgestreute Positronen und aus der Probe emittierte Sekundärelektronen detektiert. Als Detektormaterial wird am PPMA auch ein BaF<sub>2</sub>-Kristall benutzt, die Zeitauflösung des PPMA ist mit ca. 220 ps mit der des PLEPS zu vergleichen. Am PPMA in Tsukuba ist es nicht möglich die Temperatur der Probe zu ändern, so dass keine temperaturabhängigen Messungen möglich sind. Jedoch wurden im Rahmen dieser Dissertation Messungen durchgeführt, bei der aufgrund der Probengeometrie ein Positronenstrahl mit einem sehr geringen Strahldurchmesser benötigt wurde (siehe Kapitel 3.3.2.2), welcher beim PPMA mit ca. 600 µm gegeben war.

#### 3.3.3 Auswertung von Lebenszeitspektren

Wie bereits beschrieben wurde, wird im Vielkanal-Analysator nicht ein Spektrum als Funktion der Zeit aufgenommen, vielmehr handelt es sich bei dem aufgezeichneten Spektrum um ein Histogramm der zeitbezogenen Wahrscheinlichkeiten  $P(t)$  einen  $\gamma$ -Quanten mit einer voreingestellten Energie zu einem Zeitpunkt  $t$  nach einer Emission eines Positrons zu registrieren. Hierbei ist das aufgenommene Spektrum  $S(n)$  eine Funktion des ganzzahligen Index  $n$ , welcher die Kanalnummer repräsentiert, wobei jeder Kanal des Spektrometers die gleiche Breite  $\Delta t$  besitzt. Das Spektrum  $S(n)$  hat somit die Form:

$$S(n) = N_0 \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} P(t) dt, \text{ mit } t_{n+1} = t_n + \Delta t \quad 3-14$$



Mit:

$N_0$ : Die Gesamtzahl aller registrierten Ereignisse

$\Delta t$ : Kanalbreite des Kanals  $n$

$c$ : Zeitbelegung für den Kanal  $n$

Die Zeitbelegung  $\Delta t$  ist hierbei abhängig von der Einstellung des Zeitnullpunktes und der Zeitverzögerung des Stoppsignals. Bei der zeitbezogenen Koinzidenzenwahrscheinlichkeit  $P(t)$  handelt es sich um die Faltung der Zerfallsfunktion  $N(t)$  und das durch falsche Koinzidenzen zeitunabhängige Hintergrundsignal  $B$  mit der instrumentellen Auflösungsfunktion  $R(t)$ :

$$P(t) = R(t) * (N(t) + B) \quad 3-15$$

Für die Analyse mit einer geeigneten Software ist die Kenntnis der Auflösungsfunktion nötig, welche in der Regel durch die Lebenszeitmessung eines defektarmen Materials mit bekannter Lebenszeit bestimmt wird. Meist wird für die Auflösungsfunktion die Summe von mehreren Gaußfunktionen mit verschiedenen Halbwertsbreiten mit gegeneinander verschobenen Maxima genutzt. Die Halbwertsbreiten liegen hierbei üblicherweise im Bereich von 200-300 ps.

#### 3.3.3.1 Auswertung von diskreten Spektren

Bei der Untersuchung von Halbleitern und Metallen werden in der Regel nur zwei diskrete Lebenszeiten bei der Auswertung der Spektren verwendet. Bei den Lebenszeiten handelt es sich um die Bulklebenszeit  $\tau_1$  und die Defektlebenszeit  $\tau_2$ . Da keine Verteilung der Lebenszeiten vorliegt, kann die Zerfallsfunktion  $N(t)$  als die Summe der exponentiellen Zerfälle mit den dazugehörigen Lebenszeiten und Intensitäten angenommen werden.

$$N(t) = \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad 3-16$$

Mit:

$k$ : Anzahl der Lebenszeitkomponenten, für Metalle und Halbleiter  $k=2$

$I_i$ : Intensität der Lebenszeitkomponente

$\tau_i$ : Lebenszeit der Lebenszeitkomponente  $i$

Bei Polymeren gibt es in der Regel drei oder mehr Lebenszeitkomponenten. Bei der ersten Lebenszeitkomponente  $\tau_1$  handelt es sich um die *p-Ps* Lebenszeit mit einer Lebenszeit von ca. 125 ps, und bei der zweiten Lebenszeitkomponente handelt es sich um die Lebenszeit des freien Positrons von ca. 400 ps. Die dritte Lebenszeitkomponente ist vom mittleren Hohlraumradius des freien Volumens abhängig und ist üblicherweise zwischen 1 und 10 ns groß. Da jedoch bei Polymeren eine Verteilung der Hohlraumgrößen vorliegt, handelt es sich bei der dritten Lebensdauerkomponente  $\tau_3$  um keine diskrete Lebensdauerkomponente, sondern um eine kontinuierliche Lebensdauerkomponente. Deshalb ist es für die Auswertung von Lebenszeitspektren notwendig, eine Software zu benutzen, bei der eine Verteilung der Hohlraumgrößen angenommen werden kann. Ein Beispiel für ein Programm, welches nur für die Auswertung von diskreten Lebensdauerspektren genutzt werden kann, ist POSFIT [75]. Mit der Software *Lifetime 9.2* (LT 9.2), welche im nächsten Kapitel 3.3.3.2 beschrieben wird, ist eine diskrete, aber auch eine kontinuierliche Auswertung von Lebensdauerspektren möglich.

#### 3.3.3.2 Auswertung von kontinuierlichen Spektren

Im Rahmen dieser Dissertation wurden hauptsächlich die Lebenszeitspektren von Polymeren analysiert. Für die Auswertung der Lebenszeitspektren wird üblicherweise die Software *Lifetime 9.2* (LT 9.2) benutzt [76]. LT 9.2 besitzt den Vorteil, dass auch kontinuierliche Spektren ausgewertet werden können und somit eine Verteilung von Hohlraumgrößen benutzt werden kann, wie es bei Polymeren der Fall ist. Bei der Auswertung der Spektren besteht jedoch das Problem, dass diese Verteilung der Hohlraumgrößen vor der Auswertung nicht bekannt ist. Deshalb wird bei der Software LT9.2 eine Vernichtungsratendichtefunktion  $L(\lambda)$  eingeführt, welche die Gewichtung der einzelnen Zerfallsfunktionen beinhaltet. Damit ergibt sich für die Summe der Zerfallsfunktionen folgender Ausdruck:

$$N(t) = N \int_0^{\infty} L\left(\frac{1}{\tau}\right) \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\frac{1}{\tau} \quad 3-17$$

Mit:

$\tau$ : Lebenszeit,  $\lambda = \frac{1}{\tau}$ ,  $\lambda$ : Zerfallsrate

$N$ : Gesamtanzahl der Koinzidenzen

Für die Vernichtungsratendichtefunktion wird bei der Auswertung der Lebenszeitspektren eine Log-Normal-Verteilung verwendet, da eine Log-Normal-Verteilung

gegenüber einer Gaußverteilung den Vorteil besitzt, dass für negative Lebenszeiten der Wert Null geliefert wird und diese somit nicht gewichtet wird.

Entsprechend einer logarithmischen Normalverteilung wird die Vernichtungsratendichtefunktion folgendermaßen dargestellt:

$$L(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \exp\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) - \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\right)^2}{2\sigma_0^2}\right) \tau \quad 3-18$$

Bei den Parametern  $\tau$  (Mittelwert) handelt es sich hierbei um den Erwartungswert der erzeugten Lebenszeitverteilung, bei  $\sigma$  (Dispersion) um die Standardabweichung der erzeugten Lebenszeitverteilung, während es sich bei  $\tau_0$  und  $\sigma_0$  um die entsprechenden vorgegebenen Erwartungswerte handelt.

Der Erwartungswert der Lebenszeit  $\tau$  und die Standardabweichung des Erwartungswertes  $\sigma$  ergeben sich aus folgenden Formeln:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right) \quad 3-19$$

Und:

$$\sigma = \sqrt{\tau^2(\sigma_0^2) - 1} \quad 3-20$$

Durch die Angabe der Dispersion ist es möglich, dass das mathematisch erstellte Modell des Spektrums besser zum real ermittelten Spektrum passt.

#### 3.3.3.3 Bewertung von Fits

Die Software *LT 9.2* gibt zur Beurteilung, ob die Anzahl der Lebensdauerkomponenten und deren zugehörige Lebenszeiten das real gemessene Spektrum gut wiedergeben, einen Wert aus, der als *Fit Variance*  $X^2$  bezeichnet wird. Die Anpassung des mit den in Kapitel 3.3.3.2 genannten Parametern an das real gemessene Spektrum erfolgt durch die Minimierung des quadratischen Fehlers. Dies ist in der Regel nicht der Fall, meist liegt der Wert für die *Fit Variance*  $X^2$  zwischen  $0.95 < X^2 < 1.1$ . Liegt der Wert der *Fit Variance*  $X^2$  über 1, so kann die Software das real gemessene Spektrum nicht gut wiedergeben, da zu viele Restriktionen bei den Startparametern gewählt worden sind. Deshalb sollte man bei den Startparametern unbedingt darauf achten, dass diese auch physikalisch sinnvoll sind.

Durch den Wert der *Fit Variance*  $X^2$  wird jedoch nur der ganze Fit beurteilt, d.h. es gibt keine Information darüber, an welcher Stelle signifikante Abweichungen zum real gemessenen Spektrum vorliegen. Hierfür bietet die Software *LT 9.2* eine graphische Darstellung, bei der das gemessene Spektrum und die einzelnen Kurven der Lebensdauerkomponenten separat aufgetragen werden und parallel dazu die Residuen, also der Abstand der Näherung zum real gemessenen Spektrum, gezeigt werden. Durch diese graphische Auftragung kann somit festgestellt werden, in welchem Bereich der Fit große Abweichung vom real gemessenen Spektrum aufweist.

#### 3.4 Probenpräparation

Zum Aufbringen dünner Polymerfilme können mehrere Verfahren angewandt werden, die verschiedene Auswirkungen auf die Struktur der Polymerketten mit sich bringen. Zu nennen sind hier drei Verfahren, die hauptsächlich angewandt werden: das thermische Aufdampfen von Polymerfilmen, das Gießen von Polymerfilmen und das Rotationsbeschichten, wobei für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Proben das Rotationsbeschichten als Herstellungsverfahren gewählt wurde, da durch Rotationsbeschichten sehr dünne Filme mit einer sehr geringen Oberflächenrauigkeit hergestellt werden können. Das Rotationsbeschichten wird in Kapitel 3.4.1 näher beschrieben.

An dieser Stelle sollen jedoch die Vorteile und Nachteile der anderen beiden Beschichtungsverfahren kurz zusammengefasst werden. Beim thermischen Aufdampfen von Polymeren wird das Polymer auf Temperaturen nahe des Siedepunktes erhitzt, wobei Teile des Polymers verdampfen und sich einzelne Atome oder Moleküle aus der Polymermatrix lösen [77]. Die gelösten Atome und Moleküle kondensieren auf einem kühleren Substrat, wobei sich eine dünne Polymerschicht bildet. Bei diesem Verfahren wird kein Lösungsmittel verwendet, so dass keine Verunreinigungen im kondensierten Film zu erwarten sind, jedoch werden die Polymerketten beim Verdampfen zerstört, und die Struktur der Polymerketten im aufgedampften Film ist eine andere als im ursprünglichen Polymer.

Das Verfahren des Gießens eines Polymerfilms eignet sich besonders gut zur Herstellung mit höherer Schichtdicke, wie es z.B. bei Membranen der Fall ist [78]. Bei diesem Verfahren wird das Polymer in Lösung gebracht und auf ein Substrat gegossen. Die Schichtdicke ist hierbei abhängig von der Konzentration der Polymerlösung und der Dicke nach

dem Gießen. Nach dem Gießen wird der Film abgedeckt, damit die Verdampfungsrate möglichst gering gehalten wird, so dass wenig Spannungen im Film entstehen. Nachdem der Film ausgehärtet ist, kann der Film noch oberhalb der Glas temperatur ausgeheizt werden, damit noch verbliebenes Lösungsmittel ausgedampft wird und Spannungen im Film abgebaut werden können.

#### 3.4.1 Rotationsbeschichten

Unter Rotationsbeschichten versteht man das Auftragen von dünnen gleichmäßigen Filmen auf einem Substrat. Das Verfahren der Rotationsbeschichtung findet oft Anwendung in der Mikroelektronik oder in der Mikrosystemtechnik [79]. Hierbei werden dünne Filme von Fotolacken auf einem Substrat aufgetragen, um später Strukturen in das Substrat zu ätzen. Das Verfahren eignet sich jedoch auch sehr gut, um dünne Polymerfilme auf einem Substrat aufzuschleudern [80, 81]. Das Prinzip des Rotationsbeschichtens ist in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt.

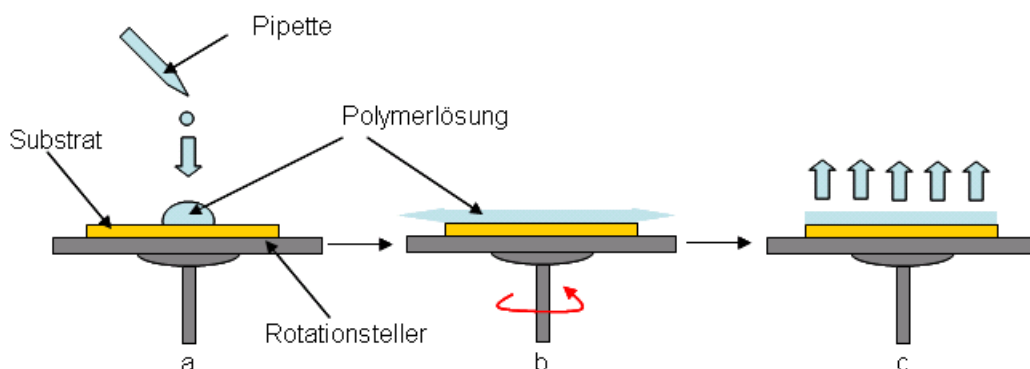


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtens: a) Auftropfen der Polymerlösung, b) Durch das Rotieren des Rotationstellers wird die Polymerlösung auf dem Substrat verteilt, überschüssige Polymerlösung wird vom Substrat geschleudert, c) Verdampfen des Lösungsmittels.

Generell kann das Verfahren in drei Teilschritte unterteilt werden. Zunächst wird ein Substrat auf einem Drehteller mittels Vakuuman-saugung fixiert und die Polymerlösung in der Mitte des Substrats aufgetragen.

Solange die Polymerlösung als Newtonsche Flüssigkeit angesehen werden kann, d.h. die Viskosität unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit ist, hat die Menge der aufbrachten Polymerlösung keinen Einfluss auf die spätere Schichtdicke. Als zweites wird

der Drehteller in Rotation versetzt, wobei die Polymerlösung aufgrund der Zentrifugalkraft auf dem Substrat verteilt wird und die überschüssige Lösung vom Substrat herunterschleudert wird.

Durch diesen Vorgang wird die Schichtdicke der Polymerlösung immer geringer und gleichzeitig wird die Viskosität der Polymerlösung immer größer, da das Lösungsmittel mit steigender Rotationszeit verdampft. Als Lösungsmittel eignen sich somit Flüssigkeiten, die nicht sehr leicht flüchtig sind, da sonst inhomogene Filme entstehen können.

Mit steigender Viskosität wird das Fließen der Polymerlösung über das Substrat immer langsamer, bis es schließlich zum Stillstand kommt und sich die Filmdicke auch bei anhaltendem Schleudern nicht mehr ändert. Somit ist die resultierende Filmdicke abhängig von der Viskosität der Polymerlösung, der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der Polymerlösung. Diese Abhängigkeit wurde von Schubert in folgender Formel zusammengefasst [82]:

$$d \propto \omega^{-\frac{1}{2}} \eta^{\frac{1}{3}} c_0 \quad 3-23$$

Mit:

$d$ : Filmdicke des Polymerfilms

$\omega$ : Rotationsgeschwindigkeit nach dem Beschleunigen

$\eta$ : Viskosität der Polymerlösung

$c_0$ : Ausgangskonzentration des Polymers in der Lösung

Bei dieser Formel ist die Abhängigkeit der Filmdicke vom Molekulargewicht bereits in der Viskosität enthalten und die Verdampfungsrate des Lösungsmittels fließt in den proportionalen Anteil der Formel mit ein. Falls die Filmdicke nach dem ersten Aufschleudern noch zu gering ist, kann dieser Schritt nochmal wiederholt werden, sobald der Film getrocknet ist.

Als letzter Schritt wird der erzeugte Polymerfilm noch oberhalb der Glas temperatur im Vakuum ausgeheizt, damit Spannungen im Film abgebaut werden können und Reste des Lösungsmittels verdampfen können.

#### 3.5 Probencharakterisierung

##### 3.5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, *DSC*) kann die bei thermisch ausgelösten endo- oder exothermen Vorgängen übertragene Wärmemenge im Vergleich zu einer Referenzprobe gemessen werden. Ein *DSC*-Messstand besteht aus einer homogenen heizbaren bzw. kühlbaren Probenkammer, in der ein Probenhalter und ein Referenzprobenhalter integriert sind, wobei beide Probenhalter mit einem Heizelement separat heiz- und kühlbar sind. Die Probenkammer kann permanent mit einem Schutzgas gespült werden, so dass keine chemischen Reaktionen des Probenmaterials mit der Umgebung stattfinden können.

Das Probenmaterial und die Referenzprobe werden von einem Aluminiumtiegel umschlossen und durch die getrennten Heizelemente mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Hierbei wird nur eine geringe Probenmenge von typischer 10 mg benötigt und ein leerer Aluminiumtiegel dient als Referenzprobe. Während des Heizvorgangs wird die Temperatur des Probenmaterials und der Referenzprobe mithilfe von Thermoelementen konstant gemessen. Ist die Temperatur des Probenmaterials und der Referenzprobe hierbei nicht identisch, wird ein zusätzlicher Heizstrom zugeschaltet und die zusätzlich zugeführte Wärmeenergie registriert.

Durch eine *DSC*-Messung können die Kristallisationstemperatur und die Schmelztemperatur bestimmt werden. Die zusätzlich zugeführte Wärmeenergie bei diesen Phasenübergängen äußert sich in der aufgezeichneten Kurve durch einen Peak, dessen Flächeninhalt der Enthalpieänderung beim Phasenübergang entspricht.

Für amorphe Polymere kann zusätzlich noch die Glasübergangstemperatur bestimmt werden [83, 84]. Bei der Glasübergangstemperatur ändert sich die spezifische Wärmekapazität, was sich in einem Sprung mit der Höhe  $\Delta c_p$  in der aufgezeichneten Kurve widerspiegelt. Die Glasübergangstemperatur kann entweder durch den Onset dieses Sprunges oder dem Wert bei der Hälfte des Sprunges  $\frac{1}{2} \Delta c_p$  bestimmt werden. Ein schematischer Verlauf einer *DSC*-Kurve für ein amorphes Polymer und die Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der Software „Pyris“ ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

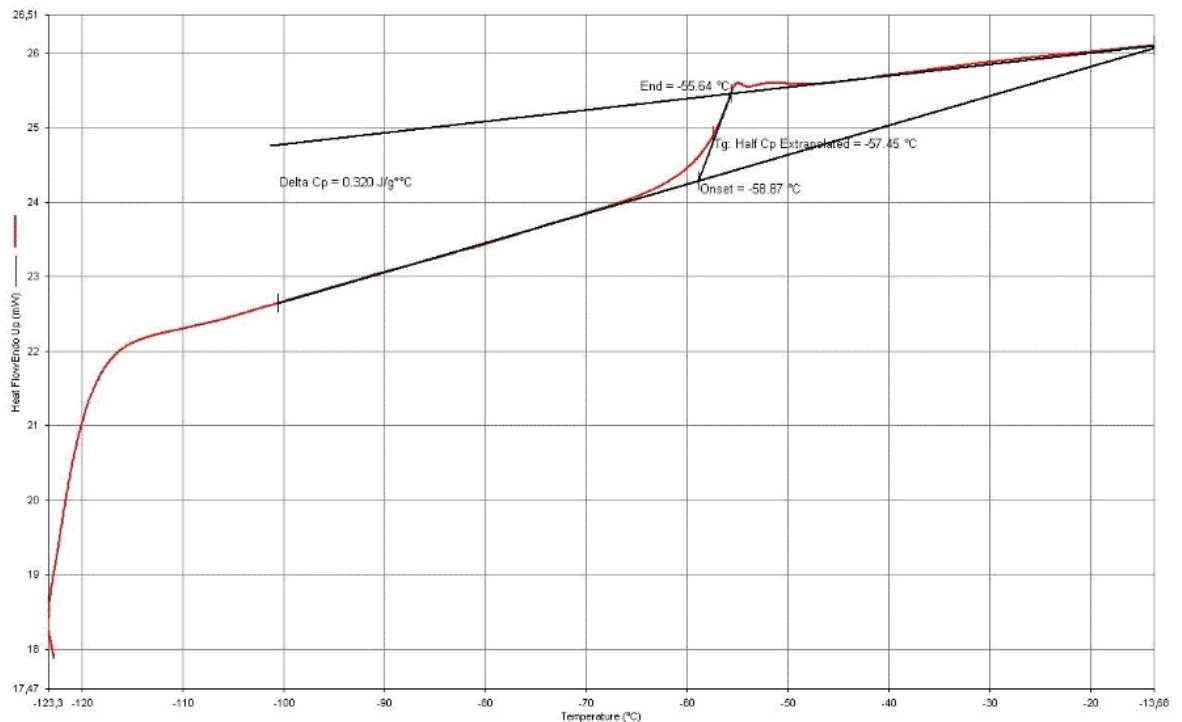


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve und der Auswertung mit der Software „Pyris“.

#### 3.5.2 Profilometrie

Bei der Profilometrie handelt es sich um eine taktile Messmethode zur zweidimensionalen Bestimmung von oberflächenmorphologischen Parametern, wie z.B. Rauigkeit, Welligkeit, Höhenunterschiede oder Schiefe und Steilheit einer Höhenverteilung [85].

Bei der Profilometrie wird mit einer Diamantspitze mit einer konstanten Geschwindigkeit und konstantem Anpressdruck über eine Oberfläche gerastert und die Auslenkung der Diamantspitze in Abhängigkeit der Position aufgezeichnet. Somit ist es mit einem Profilometer möglich, Höhenunterschiede von einigen wenigen Nanometern zu detektieren und eine sehr genaue Charakterisierung der Oberflächentopologie zu erstellen. Des Weiteren kann die Messmethode auch zur Bestimmung von Filmdicken von Polymerfilmen auf einem Substrat genutzt werden. Hierfür muss gezielt ein Kratzer in den Polymerfilm bis auf das Substrat eingebracht werden und mit der Diamantspitze quer über den eingebrachten Kratzer gefahren werden. Aus dem Höhenunterschied zwischen Substrat und Oberfläche kann dann die Filmdicke des Polymers bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Schichtdickenbestimmung liegt im Bereich von  $\pm 10\text{nm}$ .



Die genaue Bestimmung der Filmdicke spielt besonders bei tiefenabhängigen Positronstrahluntersuchungen eine große Rolle, bei denen die Positronen von der Polymerseite in die Interphase implantiert werden, wie sie im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4.3). Ohne die Kenntnis der Filmdicke kann der Anteil der Positronen, welche in der Interphase annihilieren, nicht genau mit Hilfe des Markov'schen Implantationsprofils berechnet werden (siehe Kapitel 3.1.3.3).



### 4 Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

In dem Schwerpunktprogramm SPP 1369 der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ (DFG) sollte ein grundlegendes wissenschaftliches Verständnis von Polymer-Festkörper-Kompositmaterialien geschaffen werden. Hierbei war es Ziel, ein besseres Verständnis der Grenzfläche zwischen Festkörper und Polymer sowie der anschließenden sich in die Polymermatrix erstreckenden Interphase zu erlangen. Um dieses Ziel erreichen zu können, sollten zum einen die veränderten Eigenschaften von Polymeren in der Interphase und zum anderen die räumliche Ausdehnung der Interphase untersucht werden.

In dieser Dissertation werden nun die Ergebnisse des Teilprojekts „Verteilung des Freien Volumens an Polymer-Festkörper Grenzflächen“ vorgestellt. Die im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse stammen aus Untersuchungen, die mit der Messmethode der Positronenlebenszeit-Spektroskopie (PALS) durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde das freie Volumen des Polymers in Polymer-Nanokompositen und in dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat untersucht und die Glasübergangstemperatur bestimmt. Hierfür kam nicht nur konventionelle PALS zum Einsatz, es wurden auch tiefenabhängige Untersuchungen mit einem moderierten Positronenstrahl durchgeführt.

In den folgenden Kapiteln werden nun die Ergebnisse der Messungen vorgestellt, die bereits veröffentlicht worden sind oder zur Veröffentlichung vorbereitet werden.

#### 4.1 Freies Volumen, Confinement-Effekte und Glasübergangstemperaturen in einem Polyethylen-*alt*-propylen-Silica Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten

Um ein besseres Verständnis der Interphase in Polymernanokompositen zu erlangen, wurde der Einfluss von Confinement-Effekten auf das freie Volumen in Polymernanokompositen und der Glasübergang der Polymerketten in Abhängigkeit des Molekulargewichts in Polyethylen-*alt*-propylen(PEP)-Silica Nanokompositen untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können unter [86] nachgelesen werden.

Hierbei wurde das Molekulargewicht von PEP zwischen 3 kg/mol und 200 kg/mol variiert und bei einem konstanten Durchmesser (15 nm) und bei konstanter Konzentration (15%) der Silica Nanopartikel untersucht. Mit steigendem Molekulargewicht spielen somit Confinementeffekte in der Interphase eine immer größere Rolle. Ein Maß für die Stärke von

Confinement kann aus dem Quotienten der End-zu-End Distanz der Polymerketten und des Abstands des Schwerpunkts des Polymerknäuels zum nächsten Nachbarn gewonnen werden [87]. Beide Faktoren können unabhängig voneinander verändert werden, der Abstand des Schwerpunkts des Polymerknäuels zum nächsten Nachbarn kann durch eine Veränderung der Fillerkonzentration und die End-zu-End-Distanz der Polymerketten durch eine Veränderung des Molekulargewichts des Polymers variiert werden. Vorherige Untersuchungen zu PEP mit einem Molekulargewicht von 3 kg/mol zeigten keine Confinementeffekte. „Small Angle Neutron Scattering“-Untersuchungen (SANS) an PEP mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und einer Fillerkonzentration von 15%vol. zeigten eine Reduzierung des Gyrationradius von 2%. Obwohl dieser Effekt sehr niedrig ist, ist er dennoch überraschend, da bei den untersuchten Polymeren erst bei einem Molekulargewicht von 100 kg/mol mit Confinementeffekten zu rechnen ist (siehe Abbildung 4-1).

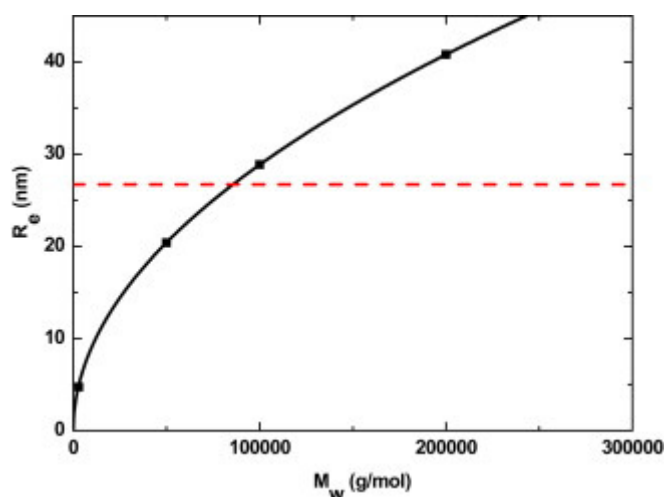


Abbildung 4-1: Gyrationradius von PEP als Funktion des Molekulargewichtes. Ab der gestrichelten roten Linie ist mit Confinementeffekten zu rechnen [88]. Die Werte für PEP mit einem Molekulargewicht von 3 kg/mol und 50 kg/mol stammen aus [89].

Die Glastemperaturen der verschiedenen Nanokomposite wurden bei dieser Untersuchung mit der Methode der „Dynamischen Differenzkalorimetrie“(DSC) bestimmt, um eine Änderung in der Dynamik der Polymerketten festzustellen. Das freie Volumen wurde temperaturabhängig mit der Messmethode der Positronenlebenszeitspektroskopie(PALS) untersucht, um den Einfluss von Confinement-Effekten auf das freie Volumen mit steigendem Molekulargewicht der Polymerketten zu untersuchen. Außerdem wurde untersucht, ob die

Deuterierung der Polymerketten einen Einfluss auf das freie Volumen und die Glas temperatur hat.

### 4.1.1 Synthese von Polyethylen-*alt*-propylen und Probenpräparation

Die PEP-Polymere wurden von Polyisopren (*PI*) und deuteriertem Polyisopren (*d-PI*) durch katalytische Hydratation (Deuteration) hergestellt, wobei ein konventioneller Pd/BaSO<sub>4</sub> Katalysator zum Einsatz kam. Das Polyisopren wurde durch eine sogenannte „Lebendige anionische Polymerisation“ von *PI* bzw. *d-PI* bei Raumtemperatur mit tert-butyllithium als Initiator und Benzol als Polymersiationslösung synthetisiert.

Das Molekulargewicht von PEP wurde vom Molekulargewicht der *PI*-Monomere unter Beachtung der zusätzlichen H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Gruppen per Monomer berechnet. Das Verhältnis von Ethylen- zu Propylenmonomeren war hierbei 52/48. Die Molekulargewichte der Polymere und Polydispersitäten sind in der nächsten Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4-1: Molekulare Charakteristiken der PEP-Polymere

Polymer	$\bar{M}_a$ in kg/Mol	Polydispersität $\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PEP3K	2,98	1,04
PEP50K	48,9	1,02
PEP100K	101	1,03
dPEP100K	122	1,04
PEP200K	199	1,02
dPEP200K	236	1,03

a)  $M_n$  für PEP3k Polymere;  $M_w$  für PEP50k, PEP100k und PEP200k Polymere

Die verwendeten Silica-Nanopartikel werden von der Firma *Nissan Chemical* unter dem Markennamen „Organosilicasol Tol-St“ vertrieben. Die Nanopartikel haben laut Hersteller einen Partikeldurchmesser zwischen 10 und 15 nm und werden in einer Toluollösung mit einer Partikelkonzentration von 30% geliefert. Etwa 20% der Hydroxylgruppen an der Oberfläche sind durch kurze Hydrocarbongruppen ersetzt worden, so dass die Oberfläche hydrophob ist. Durch die Ersetzung der Hydroxylgruppen soll verhindert werden, dass die Partikel

agglomerieren und stattdessen vollständig in der Polymermatrix dispergieren. Durch die hydrophobe Oberfläche der Nanopartikel sind nur schwache Wechselwirkungen zwischen Nanopartikel und Polymer zu erwarten. Im Folgenden werden die Nanopartikel als „*Filler*“ bezeichnet.

Die Nanokomposite wurden durch das Mischen der Lösungen in Toluol hergestellt. Nachdem die Toluollösung 48 h kontinuierlich gerührt wurde, wurden die Proben zunächst an Luft für 12 h verdampft und schließlich in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Die Herstellung der Nanokomposite für ein Molekulargewicht von 50 kg/mol misslang leider, so dass die Messungen nur für das reine Polymer gemacht werden konnten.

### 4.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (*DSC*)

Für die *DSC*-Messungen wurden ca. 10 mg des zu untersuchenden Polymers in ein a 50µl Aluminiumpfännchen gefüllt und mit einer Perkin Elmer Pyris 1 Apparatur analysiert. Die Heizrate war bei allen Untersuchungen 20K/min und Argon wurde als Spülgas mit einer Durchflussmenge von 20ml/min genutzt. Alle relevanten Messgrößen wurden beim zweiten Heizzyklus aufgenommen, damit transiente Messphänomene verhindert werden.

Die Glastemperatur  $T_g$  und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  wurden mithilfe der mitgelieferten *Pyris*-Software berechnet. Die Glastemperatur wurde hierbei definiert als der Wert, bei dem die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht wurde. Der Fehler der bestimmten Temperaturen wurde  $\pm 2$  K abgeschätzt und durch wiederholende Messungen und Auswertungen an einer Probe bestimmt. Der Fehler der Änderung der spezifischen Wärmekapazität am Glasübergang  $\Delta c_p$  betrug etwa 20% des Messwertes.

### 4.1.3 Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie

Für die Positronenlebenszeitspektroskopie wurden die Nanokompositproben in Aluminiumpfännchen mit den Dimensionen  $7 * 7 * 0.8 \text{ mm}^3$  gefüllt. Damit kein Probenmaterial austritt, wurden die Aluminiumpfännchen mit einer ca. 25 µm dicken Kaptonfolie beklebt, in der kein *o-Ps* gebildet wird. Eine  $^{22}\text{Na}$ -Positronenquelle wurde mit zwei gefüllten Aluminiumpfännchen ummantelt und mit Aluminiumfolie umwickelt. Daraufhin wurde der Probe-Quelle-Probe-Stapel in den Probenhalter einer konventionellen Positronen-Lebenszeitapparatur montiert.

Die Proben wurden zunächst mehrfach bei Raumtemperatur vermessen und dann auf  $-160^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, bevor schrittweise alle  $10^{\circ}\text{C}$  beim Aufheizen eine Lebenszeitmessung mit  $5 * 10^6$  Koinzidenzen durchgeführt wurde.

Das Vakuum war bei allen Messungen besser als  $10^{-5}\text{mbar}$ . Die Aktivität der Positronenquelle betrug ca. 1 MBq. Die Zählrate der Messungen betrug ca. 350 counts/s. Damit systematische Fehler verhindert werden, wurde für jede Messung die gleiche Positronenquelle benutzt. Die gemessenen Spektren wurden mit der Software LT 9.2 analysiert. Hierbei wurde für alle Lebenszeiten und Intensitäten ein freier Fit benutzt und keine Dispersion eingeführt. Die Fit Varianz  $X^2$  war bei allen Auswertungen besser als 1,1.

4.1.4 Ergebnisse und Diskussion: Freies Volumen, Confinement-Effekte und Glastemperaturen in einem Polyethylen-*alt*-propylen-Silica Nanokomposit mit verschiedenen Molekulargewichten

4.1.4.1 Ergebnisse und Diskussion: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die gemessenen Glastemperaturen  $T_g$  und die dazugehörigen Änderungen in der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

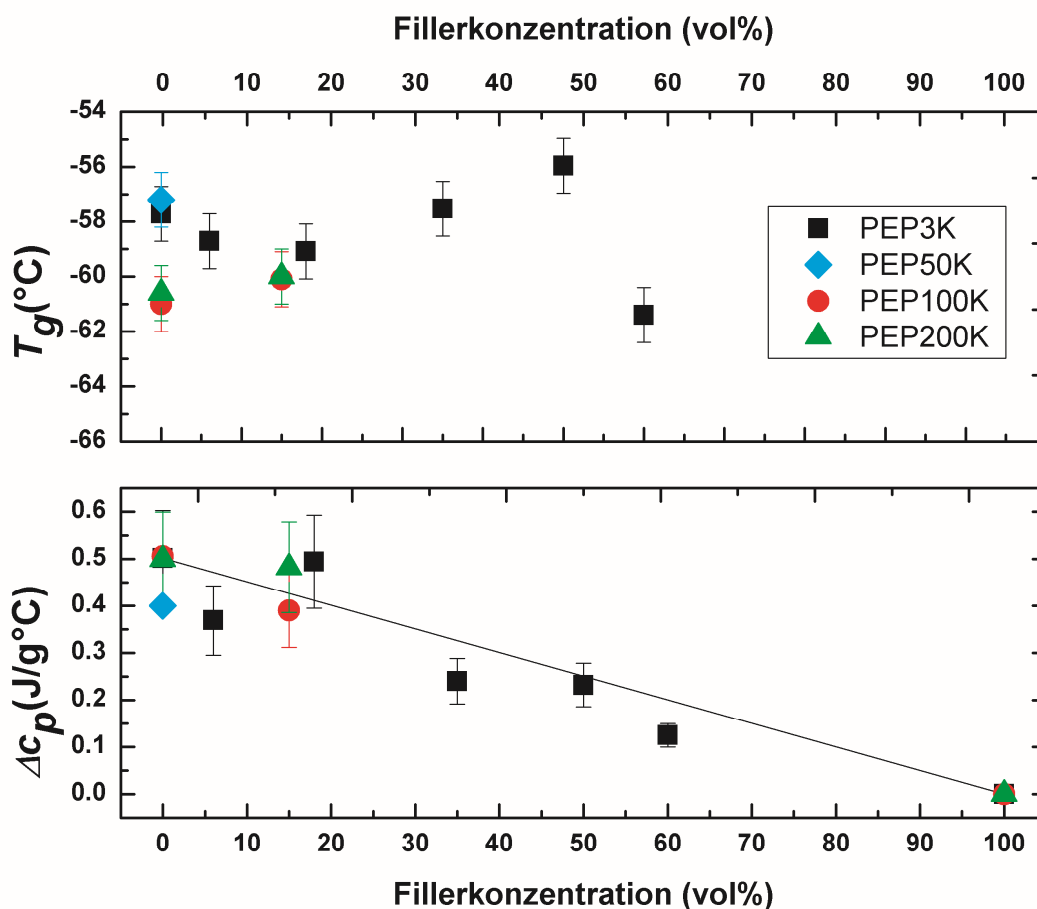


Abbildung 4-2: Glasstemperatur  $T_g$  (obere linke Skala) und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  (untere linke Skala) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für verschiedene Fillerkonzentrationen. Zur Vollständigkeit wurden Daten aus [51] eingefügt, um das lineare Verhalten von  $\Delta c_p$  zu zeigen.

In der folgenden Tabelle sind die Glasstemperaturen der reinen Polymere und der Nanokomposite zusammengefasst:



#### 4 Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Tabelle 4-2: Glastemperaturen  $T_g$  und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  bei der Glastemperatur der Polymer/Nanokomposite. Die Zahl vor der Abkürzung ST gibt den Volumenanteil des Füllermaterials an. Der Fehler der Glastemperatur wurde durch wiederholte Messung bestimmt und beträgt ca.  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Der Fehler von  $\Delta c_p$  beträgt  $\pm 0,1$  (J/g $^\circ\text{C}$ ) oder weniger für jede Messung.

Polymer-/Nanokomposit	Glastemperatur $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta c_p$ (J/g $^\circ\text{C}$ )
PEP3K	-57,7	0,5
PEP50K	-57,2	0,4
PEP100K	-6,0	0,5
PEP100K15ST	-60,1	0,4
PEP200K	-60,6	0,5
PEP200K15ST	-60,0	0,5
dPEP100K	-62,4	0,5
dPEP200K	-62,2	0,4

Abbildung 4-2 und Tabelle 4-2 zeigen, dass die Glastemperaturen für alle Polymere/Nanokomposite bei ca.  $T_g = -60^\circ\text{C}$  liegen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die Glastemperatur für die reinen Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten identisch. Auffällig ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Abfall der Änderung der spezifischen Wärmekapazität und der steigenden Fillerkonzentration. Dies kann jedoch durch das Sinken des Volumenanteils des Polymers mit steigender Fillerkonzentration erklärt werden. Mit einer einfachen Mischungsregel kann der Abfall der Änderung der spezifischen Wärmekapazität berechnet werden, in dem die Änderung der spezifischen Wärmekapazität der puren Materialien mit den jeweiligen Volumenanteil gewichtet und zusammenaddiert werden.

Durch den Vergleich der Nanokomposite mit verschiedenen Molekulargewichten und einer konstanten Fillerkonzentration von 15%vol können Rückschlüsse auf die

Auswirkung von Confinementeffekten auf die Dynamik der Polymerketten gemacht werden.

Die gemessenen Daten lassen zwei Interpretationsmöglichkeiten zu:

- 1) Die Confinement-Effekte sind zu niedrig, als dass sie sich auf die Dynamik der Polymerketten und somit auf die Glas temperatur auswirken.
- 2) Es ist möglich, dass im Falle von Nanokompositen eine entropisch bedingte Kettenrelaxation stattfindet. Um dies zu klären, muss jedoch auf zukünftige Arbeiten verwiesen werden.

Des Weiteren wurden deuterierte Polymere mit hohem Molekulargewicht untersucht. Für die deuterierten Polymere ist jedoch kein eindeutiger Trend festzustellen, auffällig ist nur die etwas niedrigere Glas temperatur der deuterierten Polymere im Vergleich zu den wasserstoffhaltigen Polymeren. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist dies jedoch kein signifikanter Unterschied.

Zusammenfassend ist keine systematische Abhängigkeit der Glas temperatur vom Molekulargewicht und somit auch vom Confinement der Polymerketten im Rahmen der Messgenauigkeit zu sehen.

### 4.1.4.2 Ergebnisse und Diskussion: Positronenlebenszeitspektroskopie

In der nächsten Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der *o*-Ps Lebenszeiten der PEP-Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten dargestellt:

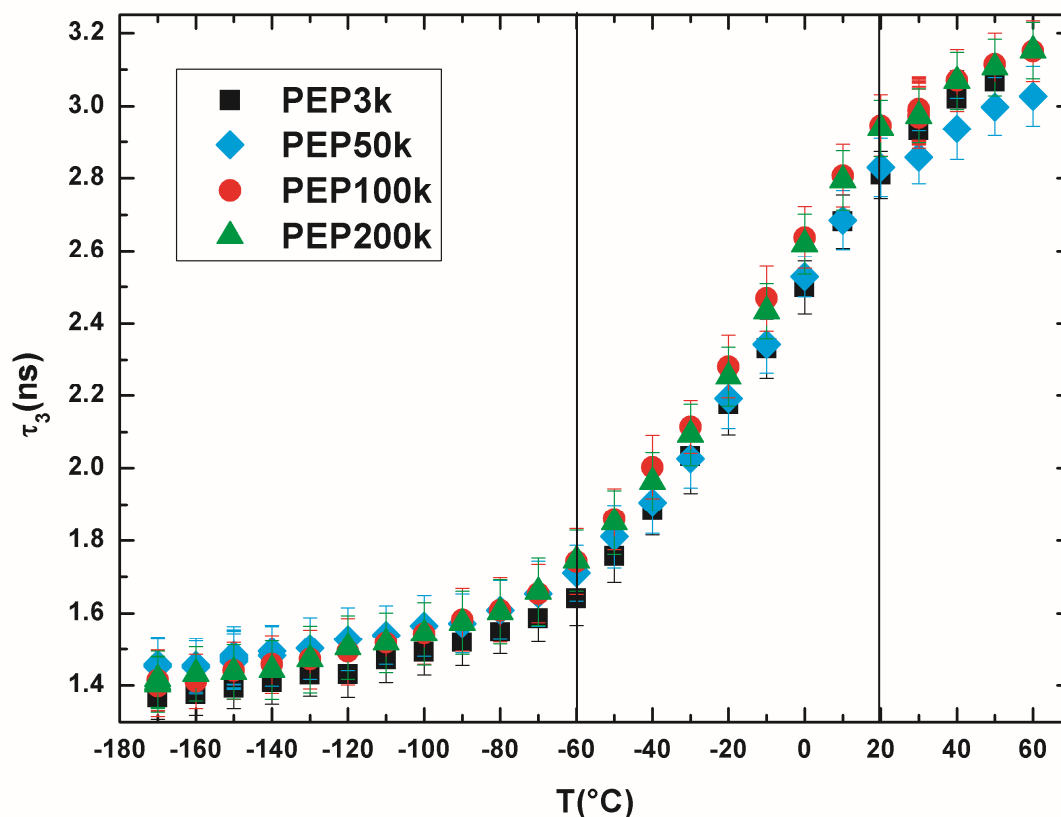


Abbildung 4-3: *O-Ps* Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für die puren Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten. Die Lebenszeiten für PEP3K wurden zwecks Vollständigkeit aus [51] eingefügt.

In der Abbildung 4-3 ist der Verlauf der *o-Ps* Lebenszeiten mit der Temperatur für PEP mit verschiedenen Molekulargewichten zu sehen. Aus Abbildung 4-3 wird deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit der *o-Ps* Lebenszeiten unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers ist. In den Verläufen der Kurven sind drei verschiedene Regionen mit verschiedenen Steigungen bzw. verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auszumachen. Eine Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten findet bei ca.  $T=20^{\circ}\text{C}$  statt, wobei es sich um die sogenannte „Knee“-Temperatur handelt. Für Temperaturen  $T>T_{\text{knee}}$  sind die Löcher des freien Volumens auf der Zeitskala der Messung nicht mehr stabil, somit handelt es sich nicht um eine wirkliche Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sondern vielmehr um ein Messartefakt [90]. Bei der zweiten Änderung des thermischen

Ausdehnungskoeffizienten bei ca.  $T = -60^\circ\text{C}$  handelt es sich um die Glas temperatur. Genau wie bei den *DSC*-Messungen ist keine Abhängigkeit der Glas temperatur vom Molekulargewicht zu erkennen. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass normalerweise aufgrund der verschiedenen Heizraten die mit *PALS* bestimmte Glas temperatur niedriger ist als der mit der *DSC* bestimmte Wert [91]. Dies ist bei den gemachten Messungen jedoch nicht der Fall und wurde vereinzelt in der Literatur auch schon beobachtet [92].

Im nächsten Abschnitt soll nun geklärt werden, ob durch das Einbringen der Nanopartikel eine Interphase entsteht, in der Confinementeffekte eine Rolle spielen. Hierfür werden beispielhaft die temperaturabhängigen *o-Ps* Lebenszeiten des reinen Polymers mit den temperaturabhängigen *o-Ps* Lebenszeiten eines Nanokomposits mit einer Fillerkonzentration von 15%vol. verglichen. Für den Vergleich wurde ein Molekulargewicht von 100 kg/mol gewählt, jedoch ist das Ergebnis für höhere Molekulargewichte identisch. In der nächsten Abbildung ist dieser Vergleich zu sehen:

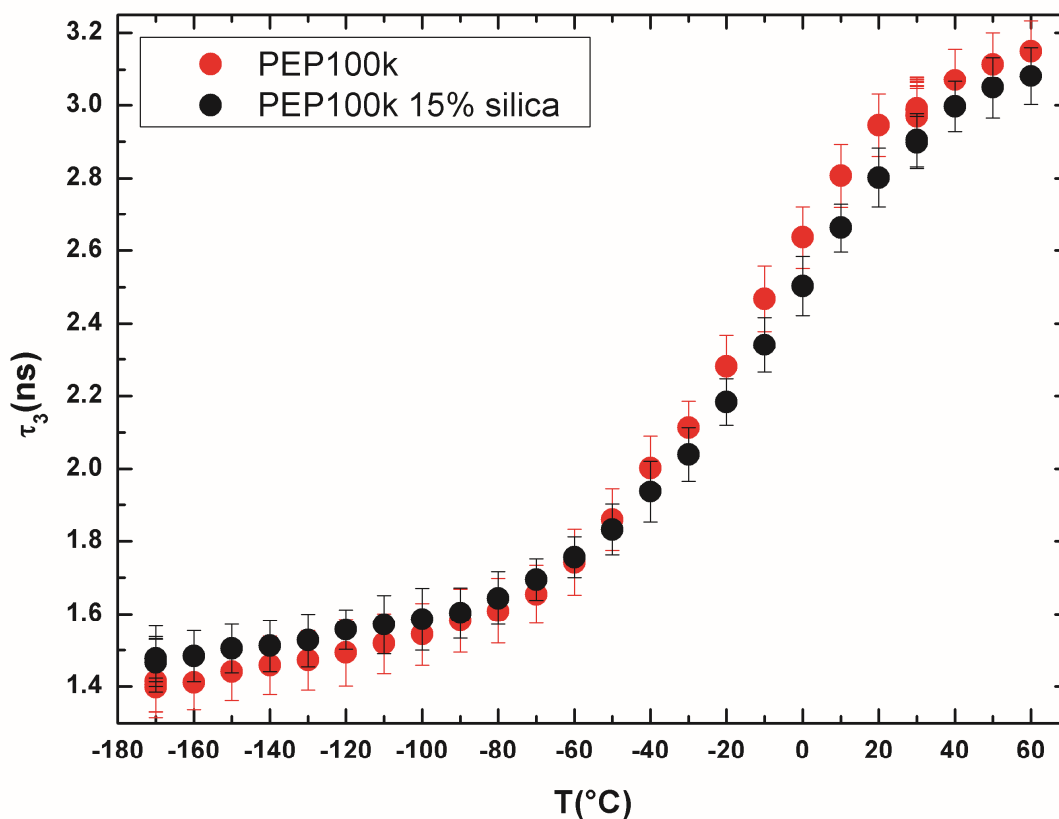


Abbildung 4-4: *o*-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol im Vergleich zu PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol und einer Fillerkonzentration von 15%vol.

In der Abbildung 4-4 ist unterhalb der Glastemperatur eine systematisch höhere *o*-Ps Lebenszeit und oberhalb eine systematisch niedrigere *o*-Ps Lebenszeit des Nanokomposits im Vergleich zum reinen Polymer festzustellen. Die höheren bzw. die niedrigeren Lebenszeiten sind alle im Rahmen des Fehlers, jedoch ist für alle Messpunkte ein systematischer Trend zu sehen.

Um herauszufinden, ob die Änderungen in den gemessenen *o*-Ps Lebenszeiten durch das Einbringen der Nanopartikel zurückzuführen ist, wurden durch eine einfache Mischungsregel die temperaturabhängigen *o*-Ps Lebenszeiten des Nanokomposits berechnet und mit den gemessenen *o*-Ps Lebenszeiten verglichen. Für die einfache Mischungsregel wurden die *o*-Ps Lebenszeiten des puren Polymers und der puren Nanopartikel entsprechend ihrem Volumenanteil gewichtet und aufaddiert. Die Lebenszeiten von reinen Silicapartikeln in

der Größenordnung, wie sie in dieser Untersuchung genutzt wurden, werden in [50, 68] mit ca. 1,6-1,8 ns angegeben. Ein Vergleich der berechneten *o-Ps* Lebenszeiten mit den gemessenen *o-Ps* Lebenszeiten für ein Nanokomposit mit einer Fillerkonzentration von 15% ist in der nächsten Abbildung 4-5 dargestellt. Für den Vergleich wurde eine durchschnittliche Lebenszeit des Fillermaterial von 1,71 ns verwendet.

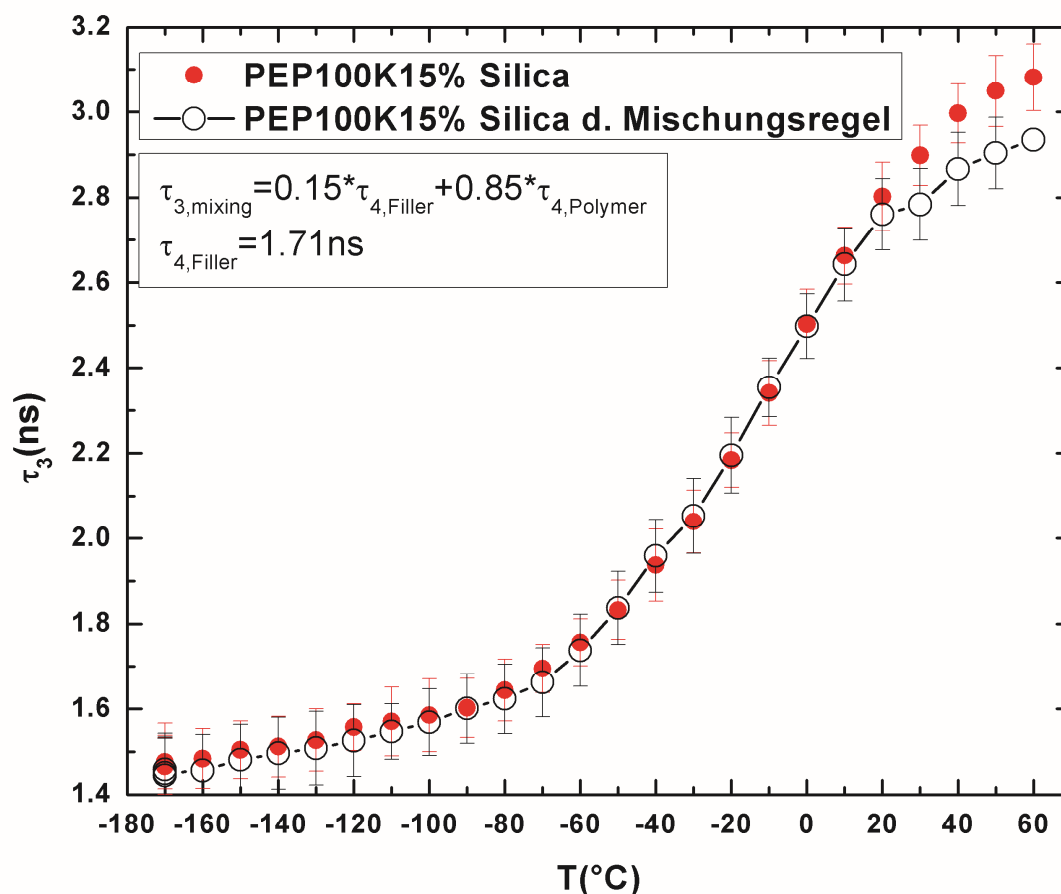


Abbildung 4-5: *o-Ps* Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für PEP mit einem Molekulargewicht von 100 kg/mol und einer Fillerkonzentration von 15%vol. im Vergleich zu aus einer einfachen Mischungsregel berechneten *o-Ps* Lebenszeit

Aus der Abbildung wird deutlich, dass bis zur „Knee“-Temperatur keine signifikanten Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten *o-Ps* Lebenszeiten besteht, d.h. eine einfache Mischung der *o-Ps* Lebenszeiten der reinen Komponenten gewichtet mit ihrem Volumenanteil ohne die Annahme einer Interphase erklärt die gemessenen Daten. (Oberhalb der „Knee“-Temperatur weichen die Kurven voneinander ab aufgrund der

Temperaturabhängigkeit der Fillerlebenszeit.) Ähnliche Ergebnisse liefert der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten *o*-Ps Lebenszeiten für ein Nanokomposit mit einer Fillerkonzentration von 15%vol und einem Molekulargewicht von 200 kg/mol.

Wie schon oben erwähnt wurden auch protonierte PEP-Polymere mit deuterierten PEP-Polymeren verglichen, um den Einfluss der Deuterierung auf das freie Volumen zu bestimmen. Jedoch zeigten die Messungen, dass auch die Deuterierung keinen Einfluss auf das freie Volumen hat. In der nächsten Abbildung ist dies beispielhaft für PEP mit einem Molekulargewicht von 101 kg/mol und dem dazu gehörigen deuterierten PEP mit einem Molekulargewicht von 122 g/mol gezeigt:

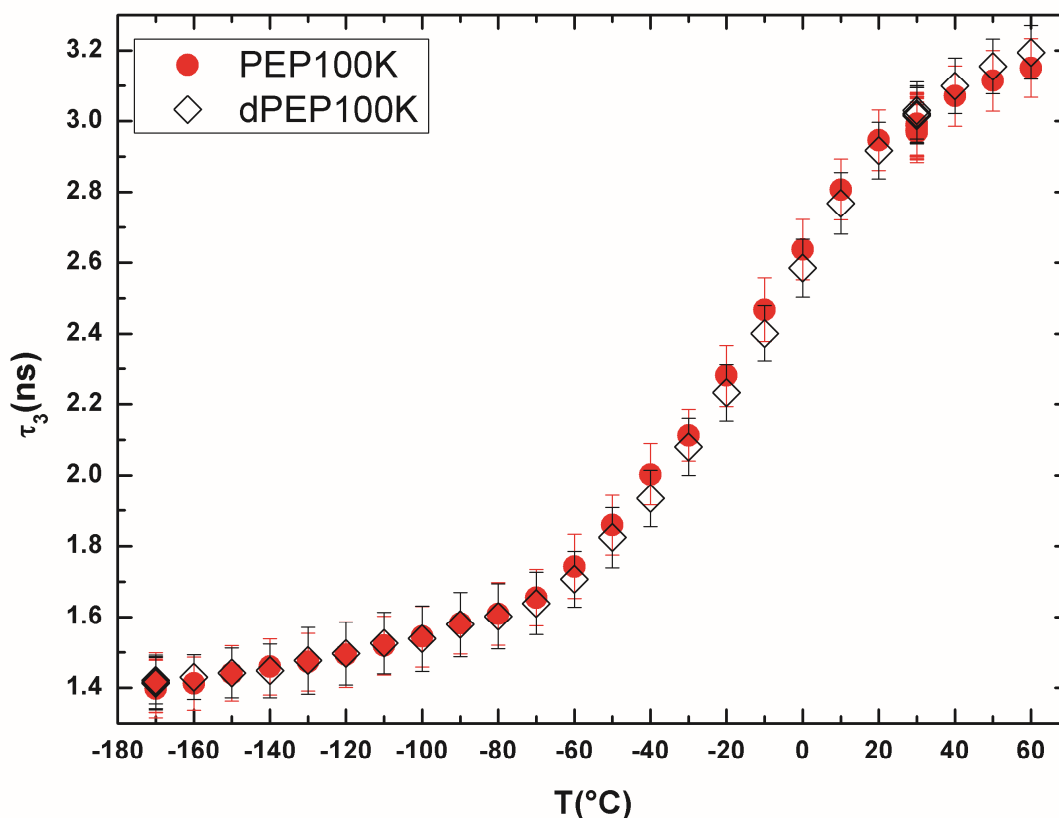


Abbildung 4-6: Einfluss der Deuterierung auf die O-Ps Lebenszeiten für PEP mit einem Molekulargewicht von 101 kg/mol bzw. 122 kg/mol.

Zusammenfassend zeigen die Nanokomposite keinen Hinweis auf ein durch das Einbringen der Nanopartikel verändertes freies Volumen und somit auch keinen Hinweis auf einer Interphase oder Confinementeffekte. Die Kernaussage, ob das freie Volumen durch das

Einbringen des Fillermaterials verändert wird, wird nochmals in Abbildung 4-7 verdeutlicht. In der Abbildung werden die Änderungen der *o*-Ps Lebenszeiten als Funktion des Molekulargewichtes für zwei verschiedene Temperaturen gezeigt, einmal unterhalb der Glastemperatur ( $T=-100^{\circ}\text{C}$ ) und einmal oberhalb der Glastemperatur ( $T=10^{\circ}\text{C}$ ) dargestellt.

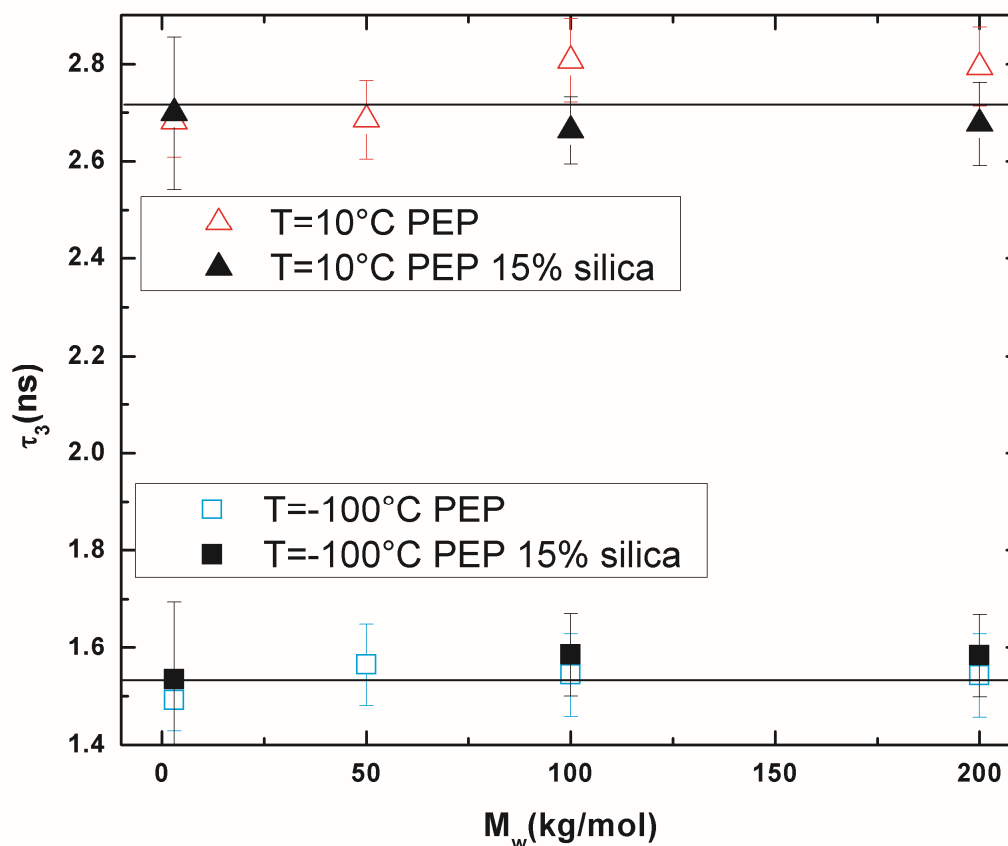


Abbildung 4-7: Vergleich der *o*-Ps Lebenszeiten von PEP und PEP mit 15%vol Silicapartikeln für zwei verschiedene Temperaturen oberhalb und unterhalb der Glastemperatur ( $T_1=-100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=-10^{\circ}\text{C}$ ) als Funktion des Molekulargewichtes.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die *o*-Ps Lebenszeiten durch die Änderungen des Molekulargewichtes bei konstanter Fillerkonzentration für alle Nanokomposite im Rahmen der Messgenauigkeit konstant sind, und somit keine Interphase um die Nanopartikel existiert.

#### 4.1.4.3 Fazit

Mit der Positronenlebenszeitspektroskopie konnte in den untersuchten PEP-Silica-Nanokompositen festgestellt werden, dass das freie Volumen nicht durch Confinementeffekte



beeinflusst ist. Diese Erkenntnis ist im Einklang mit anderen Messmethoden zu dem gleichen System, wie z.B. „Small Angle Neutron Scattering“ (SANS) [89] und Neutron Spin Echo Spectroscopy (NSE) [93, 94]. Bevor jedoch eine generelle Aussage über Confinementeffekte im freien Volumen und die Existenz einer Interphase in Polymernanokompositen gemacht werden kann, müssen weitere Messungen folgen. Hierbei sollten größere Molekulargewichte der Polymere verwendet werden, um größere mögliche Confinementeffekte zu erzielen. Des Weiteren sollten die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymer variiert werden, um deren Einfluss auf die Bildung einer Interphase zu bestimmen. Untersuchungen zu Messungen mit stark attraktiven Wechselwirkungen befinden sich im Anhang.

### 4.2 Untersuchungen des freien Volumen an einer Teflon AF1600/Festkörper-Grenzfläche

#### 4.2.1 Teflon AF 1600

Für die Untersuchungen des freien Volumens an dünnen Polymerfilmen auf einem Substrat wurde das Polymer Teflon AF 1600 als Basispolymer ausgewählt. Bei Teflon AF 1600 handelt es sich um ein statistisches Copolymer, welches aus 65% Tetrafluorethylen und 35% 2,2-bis(Trifluoromethyl)-4,5-Difluoro-1,3-Dioxol aufgebaut ist. Die Strukturformel eines Monomers von Teflon AF 1600 ist in der folgenden Abbildung 4-8 dargestellt:

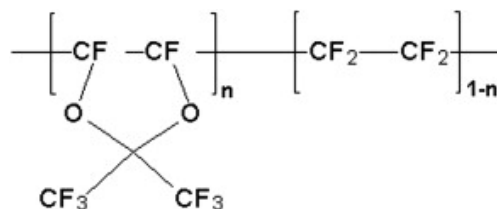


Abbildung 4-8: Strukturformel eines Monomers von Teflon AF 1600 mit  $n=0,65$

Bei Teflon AF 1600 handelt es sich um ein amorphes Fluorpolymer mit einer niedrigen Dichte im Vergleich zu konventionellem Teflon. Die Dichte von Teflon AF 1600 beträgt  $1,78 \text{ g/cm}^3$ . Teflon AF 1600 zeichnet sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur von  $T_{g, \text{Teflon AF1600}} = 160^\circ\text{C}$  und einer großen durchschnittlichen Hohlraumgröße des freien Volumens aus, so dass sich das Polymer aufgrund seiner Eigenschaften auch als Membranpolymer eignet [95]. Teflon AF 1600 ist aufgrund der geometrischen Anordnung der Fluoratome unpolar, so dass nur schwache Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer zu erwarten sind.

Es gibt Untersuchungen zum freien Volumen von Teflon AF mit *PALS*, so dass vergleichende Messungen der Bulklebenszeit mit der Literatur möglich sind [96]. Bei diesen Untersuchungen wurde eine *o-Ps* Lebenszeit von Teflon AF 1600 bei Raumtemperatur von ca.  $\tau_{0-Ps} \approx 5,5$  ns mit einer *o-Ps* Intensität von ca.  $I_{o-Ps} \approx 9,5$  % gemessen. Das Polymer wurde in fester Form von der Firma *Dupont* bezogen.

Da Teflon AF 1600 nicht in organischem Lösungsmittel löslich ist, wurde es in dem fluorierten Lösungsmittel FC-40 von der Firma *3M Company* gelöst, damit es durch Rotationsbeschichten auf einem Substrat aufgetragen werden kann. Die 1%ige FC-40-Lösung besitzt einen Siedepunkt von 165°C, so dass beim Ausheizen des Polymerfilms oberhalb der Glasktemperatur (160°C) davon auszugehen ist, dass das Lösungsmittel bei langem Ausheizen fast vollständig aus dem Film entfernt wird und somit der Einfluss des Lösungsmittels für die Messungen als sehr gering anzusehen ist und vernachlässigt werden kann.

### 4.2.2 Teflon AF 1600/Siliciumnitrid Grenzfläche

Um die Änderungen des freien Volumens an einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche und die räumliche Ausdehnung der Interphase an dieser Grenzfläche zu bestimmen, wurden *PALS*-Messungen an einer Teflon AF1600/Siliciumnitrid(*SiN*)-Grenzfläche durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können unter [97] nachgelesen werden.

Für die Messung wurde durch die Rückseite durch eine *SiN*-Schicht Positronen nahe der Teflon AF1600/*SiN* Grenzfläche implantiert und die *o-Ps* Lebenszeit in Abhängigkeit der Implantationsenergie der Positronen gemessen. Durch das Fokussieren durch die dünne *SiN*-Schicht konnte die Interphase an der Grenzfläche mit Positronen mit geringer Implantationsenergie vermessen werden. Durch die geringen Implantationsenergien der Positronen wurden sehr enge Implantationsprofile erreicht, so dass eine exzellente Tiefenauflösung realisiert werden konnte.

Die als Substrat verwendete Siliciumnitridmembran wurde von der Firma *Silson Ltd.* erworben. Die Schichtdicke der Membran war laut Hersteller  $d=30$  nm und die räumlichen Dimensionen betragen  $1,5$  mm \*  $1,5$  mm. Die *SiN*-Membran war zusätzlich in einem Silicium-Rahmen mit den Maßen von  $7,5$  mm \*  $7,5$  mm eingebaut. *SiN* hat den Vorteil, dass in *SiN* kein *o-Ps* gebildet wird und somit die gemessenen *o-Ps*-Lebenszeiten nur vom Polymer stammen [98, 99, 100].

Die Dichte, die zur Berechnung der Implantationsprofile benötigt wurde, wird von dem Hersteller mit  $3\text{g/cm}^3$  angegeben. Eine schematische Darstellung des Substrats, des aufgeschleuderten Polymerfilms und des Strahlengangs ist in der Abbildung 4-9 dargestellt:

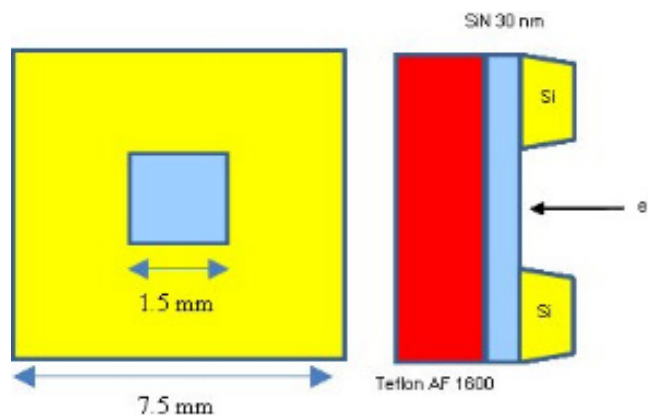


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des SiN-Substrats, des aufgeschleuderten Teflon AF1600-Films und des Positronenstrahlengangs

Die Messung wurde am PPMA in Tsukuba (siehe Kapitel 3.3.2.2) durchgeführt, da für das Fokussieren durch die SiN-Schicht aufgrund der Geometrie des Substrats ein Positronenstrahl mit einem geringen Strahldurchmesser benötigt wurde (siehe Kapitel 3.3.2.2).

#### 4.2.3 Probenpräparation

Vor dem Rotationsbeschichten mit der Teflon AF1600/FC-40 Lösung wurde das Substrat mit Aceton und Isopropanol von organischen Rückständen gereinigt und eine ionische RCA-Reinigung mit einer Lösung aus Wasser, Ammoniumhydroxid und Wasserstoffperoxid durchgeführt ( $5:1:1 \text{ H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $75^\circ \text{C}$  für 15 min) [101]. Durch die RCA-Reinigung erhält man eine wohldefinierte polare, hydrophile Oberfläche, die nicht mit dem unpolaren Teflon AF1600 wechselwirken wird. Das Aufschleudern der Teflon AF1600/FC-40 Lösung erfolgte dann bei einer Rotationsrate von  $\omega = 1000 \text{ min}^{-1}$  für 90 Sekunden mit einem SCS P-6708 Rotationsbeschichter.

Nach dem Rotationsbeschichten mit der Teflon AF1600/FC-40 Lösung wurde das Substrat für 24 h in einem Vakuumofen bei  $10^{-5} \text{ mbar}$  bei einer Temperatur von  $180^\circ \text{C}$  ausgeheizt, um das Lösungsmittel zu verdampfen und Spannungen im Teflon AF1600-Film abzubauen. Nach dem Ausheizen wurde die Filmdicke einer Referenzprobe, welche genau wie

die mit dem Positronenstrahl vermessene Probe hergestellt wurde, mit einem DektatXT-Profilometer bestimmt. Die Profilometer-Messung zeigte einen homogenen Film mit einer Filmdicke von ca. 850 nm.

### 4.2.4 Positronenlebenszeit-Spektroskopie

Es wurden Spektren mit Implantationsenergien zwischen 1,5 keV und 5 keV aufgenommen. Für Implantationsenergien geringer als 1 keV wurden die Positronen vollständig in die *SiN*-Membran implantiert. Der Strahldurchmesser war bei allen Messungen kleiner als 600  $\mu\text{m}$ . Der Strahldurchmesser wurde bestimmt, indem über eine Siliciumdioxid/Stahl-Grenzfläche schrittweise gerastert und für einige Sekunden ein Spektrum aufgenommen wurde. Für jeden Schritt wurde der Schwerpunkt des aufgenommenen Spektrums berechnet. Da Siliciumdioxid eine wesentlich höhere Lebenszeit von ca. 1,8 ns als Stahl aufweist [68], konnte der Übergang der beiden Materialien leicht bestimmt und die Breite des Strahls ermittelt werden. [98]

Für jedes Spektrum wurden  $3 \times 10^6$  Koinzidenzen aufgenommen bei einer Zählrate von 350-400 counts/sec.

#### 4.2.4.1 Spektrenauswertung

Die aufgezeichneten Spektren wurden mit der Software LT 9.2 ausgewertet, wobei die *p-Ps* Lebenszeit auf 125 ps fixiert wurde. Die Auflösungsfunktion der Apparatur wurde hierbei aus zwei Gaußfunktionen gebildet, wobei die Halbwertsbreiten der Gaußfunktionen weniger als 300 ps betrug. Der Hintergrund wurde für jede Energie bestimmt, indem jeweils eine Lebenszeitmessung mit Kapton mit einer bekannten Lebenszeit von 385 ps für jede Implantationsenergie durchgeführt worden ist, und somit der Hintergrund bestimmt werden konnte. Derselbe Hintergrund wurde dann bei den Messungen der Teflon AF1600/*SiN*-Probe für die jeweilige Implantationsenergie abgezogen, um die Anzahl der Koinzidenzen, die nicht aus der Annihilation eines Positrons im Polymer stammen, im Spektrum zu verringern.

### 4.2.5 Ergebnisse und Diskussion: Freies Volumen an einer Teflon AF1600/*SiN*- Grenzfläche

#### 4.2.5.1 O-Ps Intensität in Abhängigkeit von der Implantationsenergie

Bevor das freie Volumen und die Breite der Interphase analysiert wurden, wurde überprüft, ob die berechneten Implantationsprofile realistisch sind. Hierfür wurden die

gemessenen *o*-Ps Intensitäten  $I_3$  mit den durch das Markov'sche Implantationsprofil erwarteten *o*-Ps Intensitäten verglichen. Die *o*-Ps Intensität ist proportional zu der *o*-Ps Bildungswahrscheinlichkeit, welche wiederum proportional abhängig ist von der Implantationswahrscheinlichkeit der Positronen im Polymer. Deshalb wurde der Flächeninhalt unter den Markov'schen Implantationsprofilen bei den einzelnen Implantationsenergien im Polymer berechnet und mit der auf 3 keV normalisierten *o*-Ps Intensität verglichen. Die Normalisierung auf 3 keV wurde hierbei gewählt, da die gemessene Intensität hier am höchsten war und somit davon auszugehen ist, dass hier die Intensität des Bulks erreicht worden ist. Der Vergleich ist in der Abbildung 4-10 dargestellt:

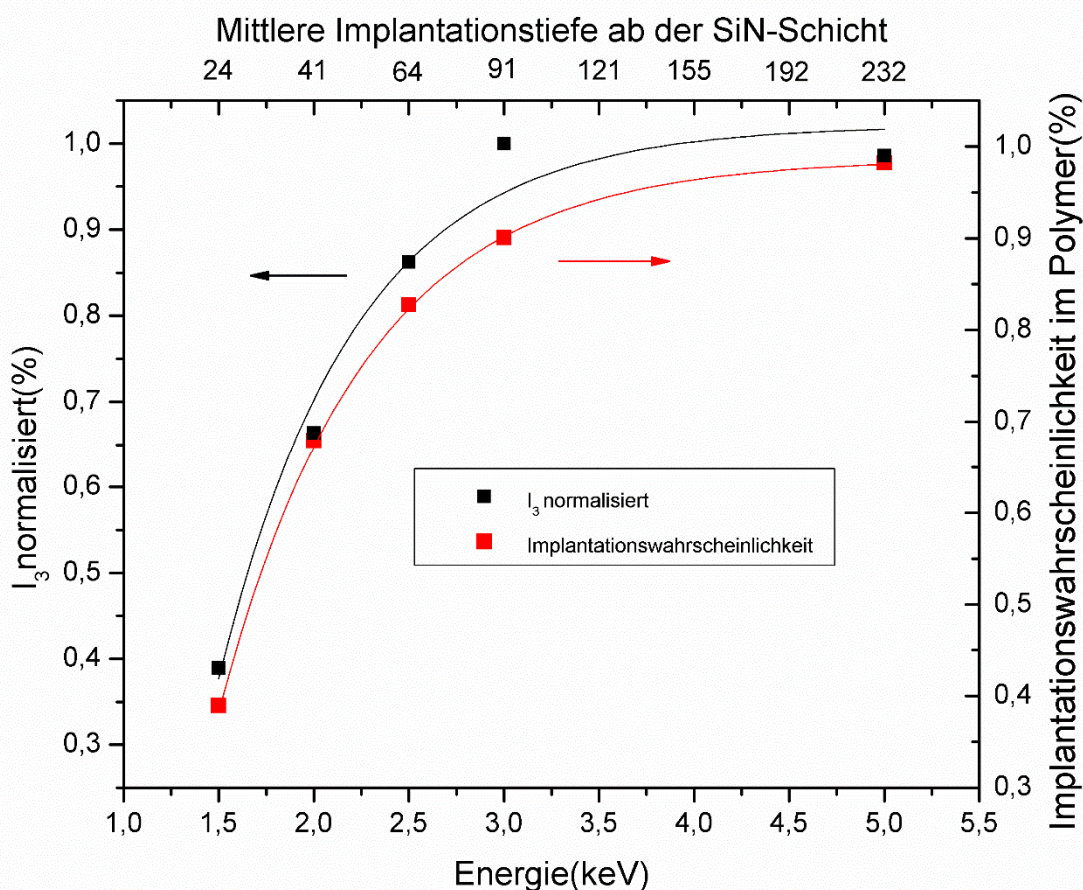


Abbildung 4-10: Normalisierte *o*-Ps Intensität  $I_3$  (linke Skala) und die theoretische Implantationswahrscheinlichkeit im Polymer (rechte Skala) in Abhängigkeit von der Implantationsenergie. Zur besseren Übersicht wurde die mittlere Implantationstiefe der Positronen zu den Energien eingefügt (obere Skala).

Der Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die *o*-Ps Bildungswahrscheinlichkeit und die Lochkonzentration des freien Volumens konstant sind. Die konstante Lochkonzentration des freien Volumens ist Voraussetzung für die spätere Berechnung der Änderung der Dichte in der Interphase (siehe Kapitel 4.2.5.3) und die konstante *o*-Ps Bildungswahrscheinlichkeit erlaubt die Interpretation der Änderung der *o*-Ps Lebenszeit in der Interphase (siehe Kapitel 4.2.5.2).

### 4.2.5.2 O-Ps Lebenszeit an einer Teflon AF1600/SiN Grenzfläche

Die aus den Spektren ermittelten *o*-Ps Lebenszeiten sind in Abhängigkeit von der Implantationsenergie bzw. der mittleren Implantationsenergie in Abbildung 4-11 dargestellt:

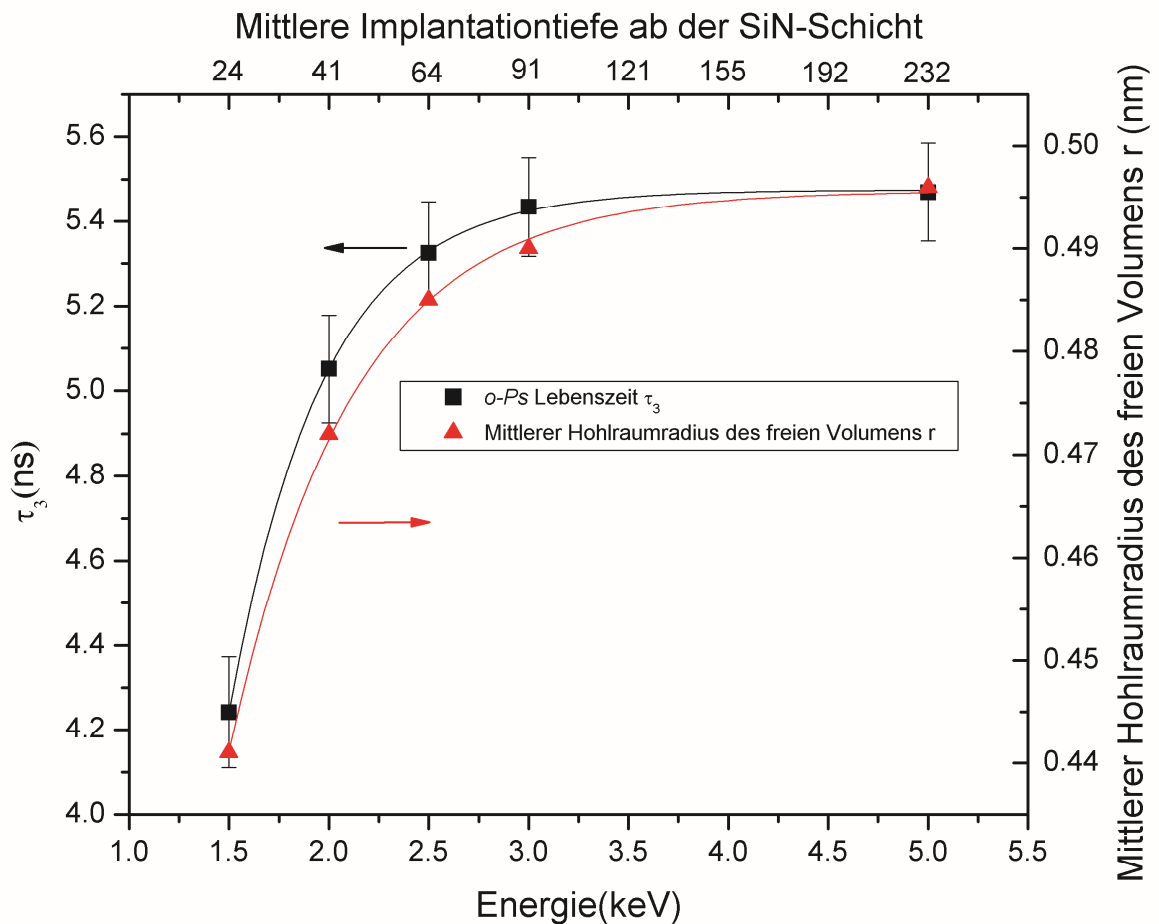


Abbildung 4-11: Gemessene *o-Ps* Lebenszeiten in Abhängigkeit von der Implantationsenergie (untere Skala). Um besser den Verlauf zu erkennen, wurde eine Linie zwischen den einzelnen Datenpunkten eingefügt. Zur besseren Übersicht wurde die mittlere Implantationstiefe der Positronen zu den Energien eingefügt (obere Skala) und die *o-Ps* Lebenszeiten mit dem Tao-Eldrup Modell in mittlere Hohlraumradien umgerechnet (rechte Skala).

Aus der Abbildung 4-11 wird deutlich, dass die *o-Ps* Lebenszeit für hohe Implantationsenergie ansteigt. Dies lässt den Rückschluss zu, dass eine Interphase mit einer veränderten Dichte nahe der Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat existiert. Bei einer Implantationsenergie von 3 keV, welche einer mittleren Implantationstiefe von ca. 90 nm entspricht, ist der Bulk-Wert der *o-Ps* Lebenszeit von 5,5 ns erreicht. Dieser Wert ist im Einklang mit dem Literaturwert [96]. Zur Vollständigkeit muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass die gemessene *o-Ps* Lebenszeit des Bulks höher ist als die gemessenen 5,5 ns, da es sich um eine Mischlebenszeit aus Interphasenlebenszeit und Bulklebenszeit handelt. Die

exakte Bulklebenszeit kann mittels eines Stufenmodells berechnet werden (siehe Kapitel 4.2.5.3). An dieser Stelle soll jedoch der Vollständigkeit halber erwähnt sein, dass die *o*-Ps Lebenszeit des Bulks bei 5,53 ns ist. Die Bulklebenszeit von 5,53 ns kann durch das Tao-Eldrup Modell in einen mittleren Hohlraumradius von  $r_{\text{Bulk}} \approx 0.498$  nm umgerechnet werden.

### 4.2.5.3 Dichteänderungen in der Interphase an einer Teflon AF1600/SiN-Grenzfläche

Aufgrund des breiten Implantationsprofils handelt es sich bei den gemessenen *o*-Ps Lebenszeiten um aus der Interphase und der Bulk-Region des Polymers gemittelte *o*-Ps Lebenszeiten. Um diese Anteile voneinander zu trennen, wurde ein einfaches Stufenmodell angewendet. Dieses einfache Stufenmodell ist schematisch in Abbildung 4-12 dargestellt.



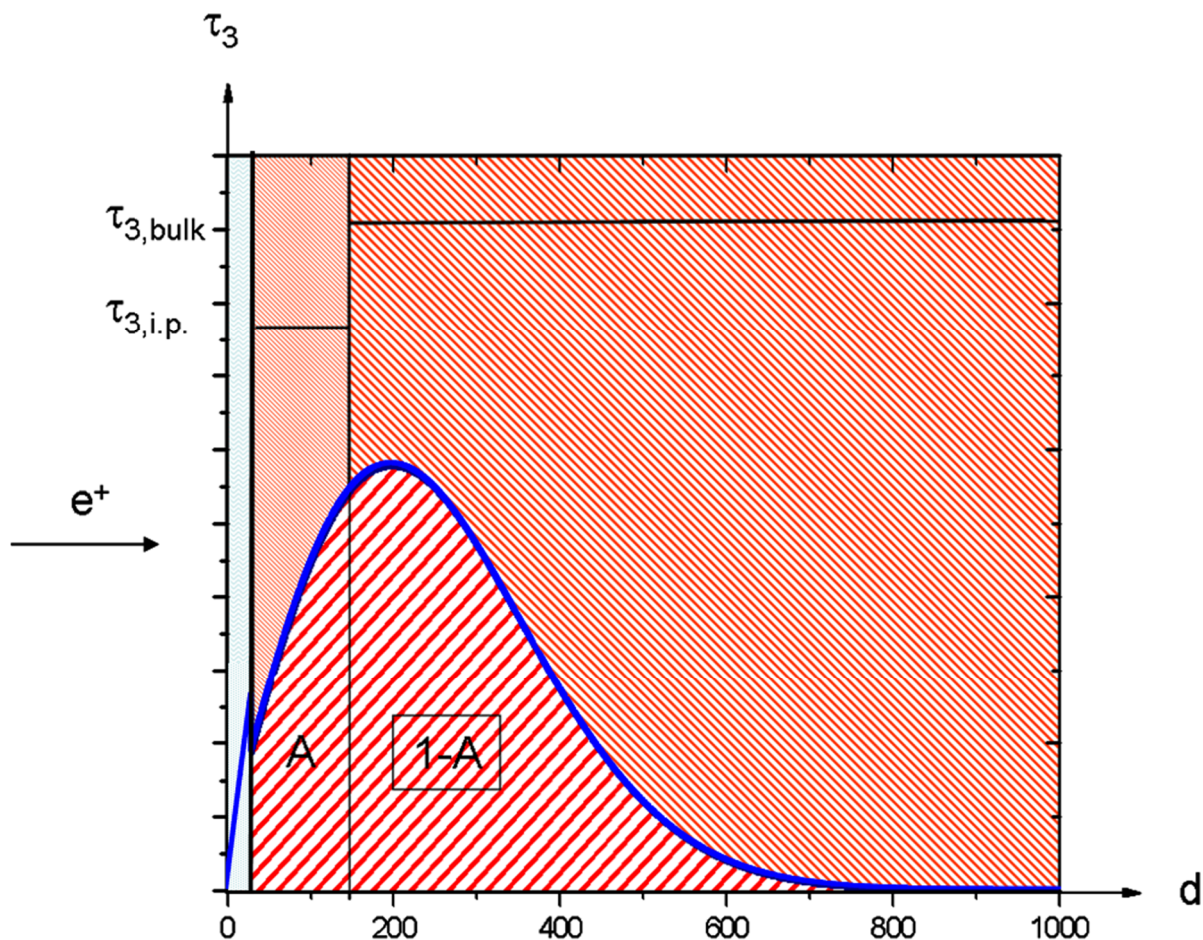


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung des Implantationsprofils für die verschiedenen Schichten in der Probe (SiN, Interphase im Polymer, Bulk-Polymerschicht). Die untere Skala gibt hierbei die Distanz ab der SiN-Schicht an, während die linke Skala schematisch die *o*-Ps Lebenszeit in der Interphase und im Bulk widerspiegelt. Die grob schraffierte Fläche *A* beschreibt den Flächeninhalt unter dem Implantationsprofil in der Interphase, die Fläche *1-A* den Flächeninhalt unter dem Implantationsprofil in der Bulk-Region.

In diesem Modell wird die gemessene *o*-Ps Lebenszeit als die Summe aus einer gewichteten Lebenszeit in der Interphase  $\tau_{o-ps, Interphase}$  und einer gewichteten Lebenszeit aus der Bulk-Region  $\tau_{o-ps, Bulk}$  betrachtet. Die Gewichtungsfaktoren sind hierbei die Flächeninhalte unter dem Implantationsprofil in der Interphasenregion *A* und in der Bulk-Region *1-A* (siehe Abbildung 4-12). Die gemessene *o*-Ps kann somit mit folgender Formel beschrieben werden:

$$\tau_{o-Ps,gemessen} = A * \tau_{o-Ps,Interphase} + (1 - A)\tau_{o-Ps,Bulk} \quad 4-1$$

Der Verlauf der gemessenen Lebenszeiten in Abhängigkeit von der Implantationsenergie und nach Formel 3-1 verschiedene berechnete Verläufe der *o-Ps* Lebenszeiten für verschiedene Interphasenbreiten mit verschiedenen *o-Ps* Lebenszeiten ist in der Abbildung 4-13 dargestellt:

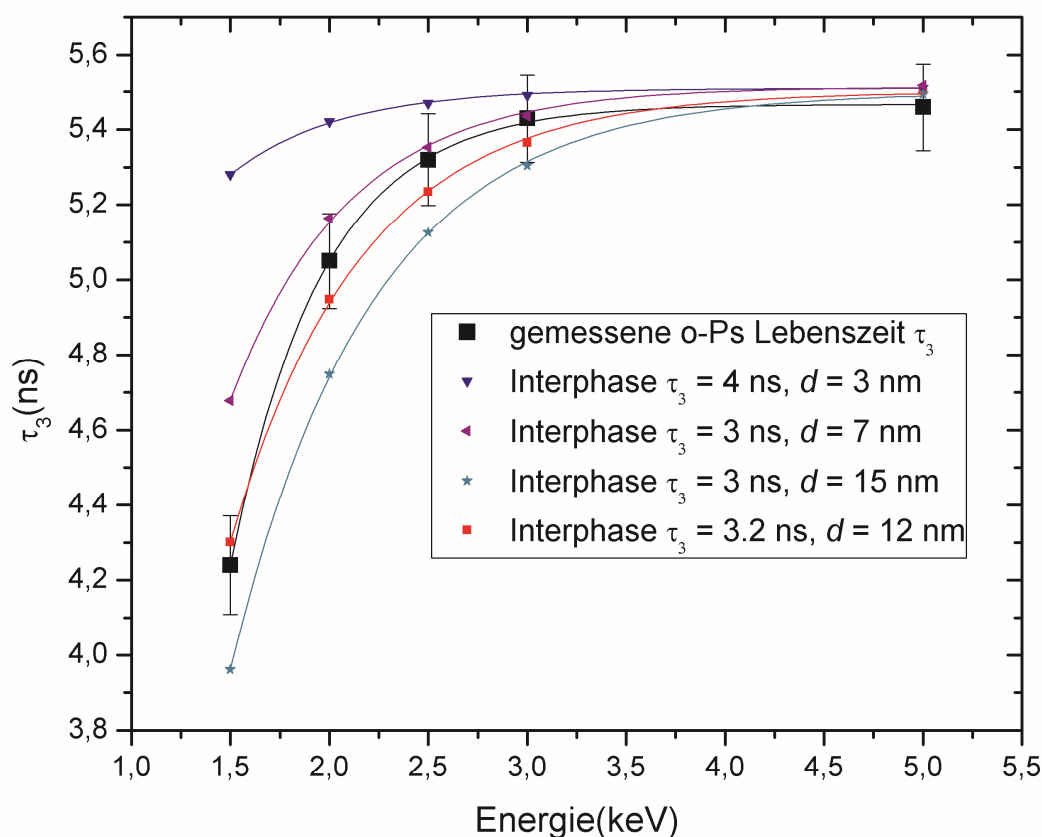


Abbildung 4-13: Berechnung der Verläufe der mittleren *o-Ps* Lebenszeit für verschiedene Interphasenbreiten mit verschiedenen *o-Ps* Lebenszeiten (siehe Formel 3-1).

Die geringste Abweichung von den gemessenen *o-Ps* Lebenszeiten erhält man, wenn eine Interphase mit einer Breite von 12 nm mit einer Lebenszeit von 3,2 ns angenommen wird. Die Lebenszeit von 3,2 ns in der Interphase kann mit dem Tao-Eldrup Modell in einen mittleren Hohlraumradius von 0,3765 nm umgerechnet werden. Dies entspricht einem Abfall von ca. 25 % des mittleren Hohlraumradius und einer Reduzierung des freien Volumens um ca. 42 % in der Interphase.

Bei der Kristallisation eines Polymers steigt die Dichte normalerweise um ca. 10 % an, da das komplette freie Volumen durch die Neuordnung der Polymerketten aufgebraucht wird. Da das freie Volumen in der Interphase um 42 % abfällt, ist somit mit einer Dichtezunahme bei den gemachten Näherungen von ca. 5-7 % in der Interphasenregion zu rechnen.

### 4.2.6 Fazit

Durch die Messung konnte eindeutig ein Abfall des mittleren freien Hohlraumradius in der Interphase nachgewiesen werden, wobei die Breite der Interphase mit einem zweistufigen Modell bestimmt werden konnte. Die hierbei berechnete Interphasenbreite von 12 nm ist in der gleichen Größenordnung, wie sie in der Literatur bei Polystyrolfilmen auf einem Siliciumsubstrat beschrieben wird [102, 103]. Im Vergleich zur vorherigen Abschätzung der Interphasenbreite mit *PALS* ist die Interphasenbreite wesentlich genauer [68], da mit sehr geringen Implantationsenergien aufgrund der Probengeometrie gemessen werden konnte. Trotzdem ist der Wert der Interphasenbreite wesentlich höher, als er von MD-Simulationen vorhergesagt wird [104]. Dies könnte an der Verbreiterung des Implantationsprofils und den Näherungen bei der Interphasenbreitenbestimmung liegen, jedoch könnte auch die Diffusion der Positronen für diesen Unterschied verantwortlich sein (siehe Kapitel 3.1.3.5), die in Polymeren mit 2-3 nm in der Literatur angegeben wird. Die Simulationen in der Literatur wurden meist oberhalb der Glas temperatur durchgeführt, wobei die tiefenabhängigen Positronenstrahlungsmessungen an dem Teflon AF1600 Film weit unterhalb der Glas temperatur durchgeführt worden sind und somit ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

### 4.3 Tiefenabhängige Glas temperaturmessungen an einer Teflon AF 1600/Silicium-grenzfläche

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, kann die Grenzfläche zwischen Substrat und Polymer die Struktur des Polymers auf einer Längenskala von mehreren Nanometern beeinflussen. In den Untersuchungen von Teflon AF1600 auf einem Siliziumnitridsubstrat wurde ein genereller Anstieg der Dichte in der Interphase von der Polymer-Festkörper-Grenzfläche zum Bulk-Polymer verzeichnet. Wie sich der Anstieg der Dichte in der Interphase auf die Dynamik der Polymerketten auswirkt, die sich z.B. in der Glas temperatur widerspiegelt, ist in der Literatur bis jetzt nur wenig beschrieben worden [105, 66]. Deshalb wurde mit tiefenabhängigen Positronenstrahlungsmessungen abhängig von der Temperatur die mikroskopische Ausdehnung

des freien Volumens in einem Teflon AF1600 Polymerfilm auf einem Siliciumsubstrat untersucht und die Glastemperaturen tiefenaufgelöst bestimmt. Silicium wurde bei diesen Messungen als Substrat benutzt, da schon Untersuchungen zum freien Volumen an diesem System durchgeführt worden sind [68].

### 4.3.1 Probenpräparation

Bei dem Substrat handelte es sich um ein Siliciumwafer mit einer (100) Orientation und niedriger n-Dotierung. Vor dem Rotationsbeschichten wurde genau wie beim *SiN*-Substrat in Kapitel 3.4.1 eine ionische RCA-Reinigung durchgeführt (5:1:1 H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 75° C für 15 min) [101]. Das Rotationsbeschichten erfolgte mit einer Rotationsrate von  $\omega = 1000 \text{ min}^{-1}$  für 90 Sekunden mit einem SCS P-6708 Rotationsbeschichter, jedoch mit einer geringeren Konzentration von Teflon AF1600 in der Teflon AF1600/FC-40 Lösung, als in Kapitel 3.4.1 beschrieben, so dass durch das Rotationsbeschichten eine dünnere Polymerschicht aufgeschleudert wurde. Die geringe Filmdicke wurde gewählt, damit die Interphase mit geringen Implantationsenergien der Positronen tiefenaufgelöst vermessen werden konnte. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen wurden die Positronen von der Polymerseite in das Polymer implantiert.

Nach dem Rotationsbeschichten mit der Teflon AF1600/FC-40 Lösung wurde das Substrat für 24 h in einem Vakuumofen bei  $10^{-5}$  mbar bei einer Temperatur von 180°C ausgeheizt, um das Lösungsmittel zu verdampfen und Spannungen im Teflon AF1600-Film abzubauen. Nach dem Ausheizen wurde die Filmdicke einer Referenzprobe, welche genau wie die mit dem Positronenstrahl vermessene Probe hergestellt wurde, mit einem DekatXT-Profilometer bestimmt. Die Profilometer-Messung zeigte einen homogenen Film mit einer Filmdicke von ca. 130 nm.

### 4.3.2 Positronenlebenszeitspektroskopie

Die Messungen wurden am PLEPS in München durchgeführt, da für die Untersuchungen eine Positronenstrahlapparatur mit einem beheizbaren Probenhalter benötigt wurde. Da bei den Messungen die Positronen jedoch nicht durch das Substrat in die Interphase implantiert wurden, um in der Interphase zu annihilieren, musste die Filmdicke des Polymers möglichst gering gehalten sein, damit enge Implantationsprofile und somit eine gute

Tiefenaufklärung erreicht werden konnten. In der Abbildung 4-14 sind die Implantationsprofile schematisch für die drei Implantationsenergien dargestellt.

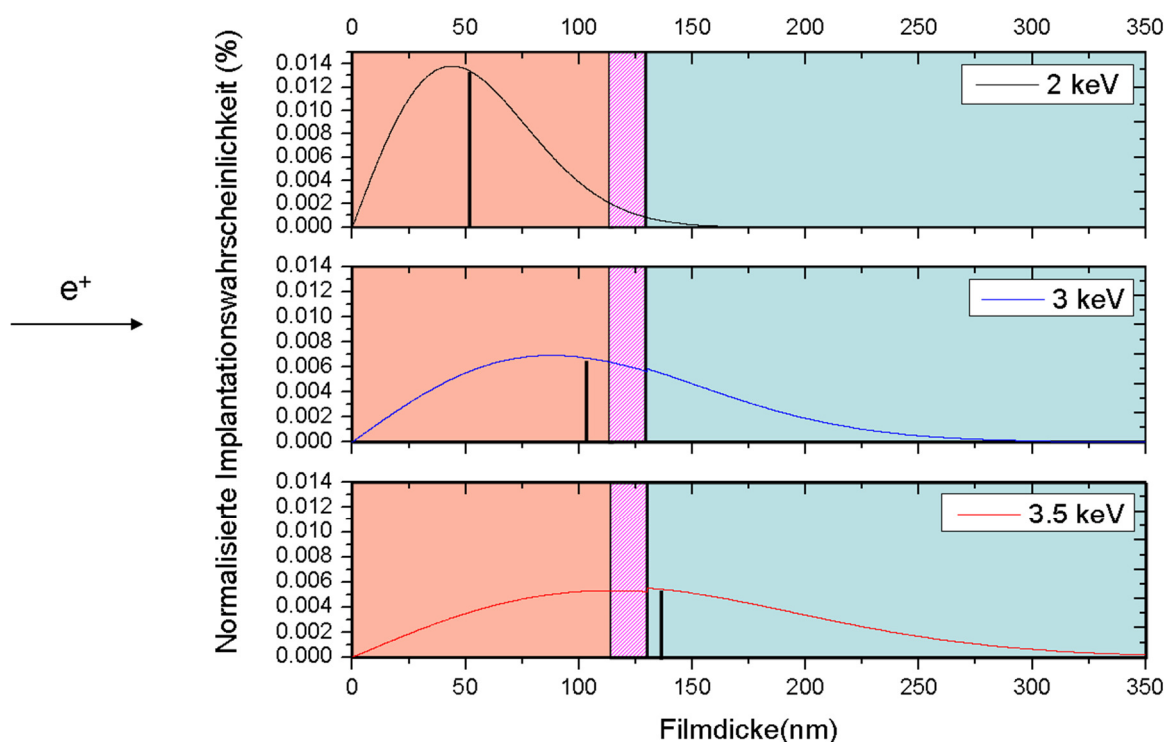


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung der Teflon AF1600/Interphase/Siliciumsubstrat-Probe und der Implantationsprofile für die benutzten Implantationsenergien. Die mittlere Implantationstiefe ist in jedem Implantationsprofil mit einer Linie gekennzeichnet. Die mittleren Implantationstiefen betragen: ( $z_{1/2, 2keV} = 53 \text{ nm}$ ,  $z_{1/2, 3keV} = 107 \text{ nm}$ ,  $z_{1/2, 3.5keV} = 138 \text{ nm}$ ). Die Interphase ist als schraffierte Fläche gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung wurde die *o*-Ps Lebenszeit schrittweise in einem Temperaturintervall zwischen Raumtemperatur bis 205°C für drei Implantationsenergien von 2 keV, 3keV und 3.5 keV gemessen. Lebenszeitspektren mit  $3 \cdot 10^6$  Koinzidenzen wurden für jede Implantationsenergie für 11 Temperaturschritte aufgenommen. Die Zählrate lag bei ca. 2000 cps und das Verhältnis von Peak zu Hintergrund betrug bei den Messungen ca. 1:10000.

##### 4.3.2.1 Spektrenauswertung

Die aufgenommenen Spektren wurden mit der Software LT 9.2 ausgewertet. Die Auflösungsfunktion, welche von der Implantationsenergie abhängig ist, wurde als Summe von

zwei Gaussfunktionen mit einer Referenzprobe aus Siliciumcarbid bestimmt. Die Spektren wurden mit vier Lebenszeitkomponenten  $\tau_{1-4}$  mit den zugehörigen Intensitäten  $I_{1-4}$ , ausgewertet, wobei keine Lebenszeitkomponente fixiert wurde.

Die Fit Varianz  $X^2$  war bei der Spektrenauswertung immer geringer als 1.1.

### 4.3.3 Ergebnisse und Diskussion: Tiefenabhängige Glastemperaturmessungen an einer Teflon AF1600/Siliciumgrenzfläche

#### 4.3.3.1 Rückstreuungseffekte an der Teflon AF1600/Silicium Grenzfläche

Positronen können vom Substrat aufgrund der höheren Dichte des Substrats zurück ins Polymer reflektiert werden, was zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Annihilation in der Interphase und somit einer höheren Sensitivität der Interphase im Vergleich zu anderen Regionen im Polymer führt. Um diesen Effekt sichtbar zu machen, wurde die *o-Ps* Intensität (normalisiert zu der *o-Ps* Intensität bei 2keV) mit der Implantationswahrscheinlichkeit im Polymer (normalisiert zu der Implantationswahrscheinlichkeit bei 2 keV) miteinander verglichen. Die Normalisierung zu der 2 keV Messung wurde durchgeführt, da die Positronen bei dieser Messung eine mittlere Implantationstiefe von ca. 53 nm besitzen und somit der Einfluß des Bulkpolymers am Größten ist. Die Implantationswahrscheinlichkeit im Polymer kann durch die Berechnung des Flächeninhalts unter dem Implantationsprofil in der Polymerregion berechnet werden. Der Vergleich der normalisierten *o-Ps* Intensität und der normalisierten Implantationswahrscheinlichkeit im Polymer in Abhängigkeit der Implantationsenergie ist in der Abbildung 4-15 dargestellt:

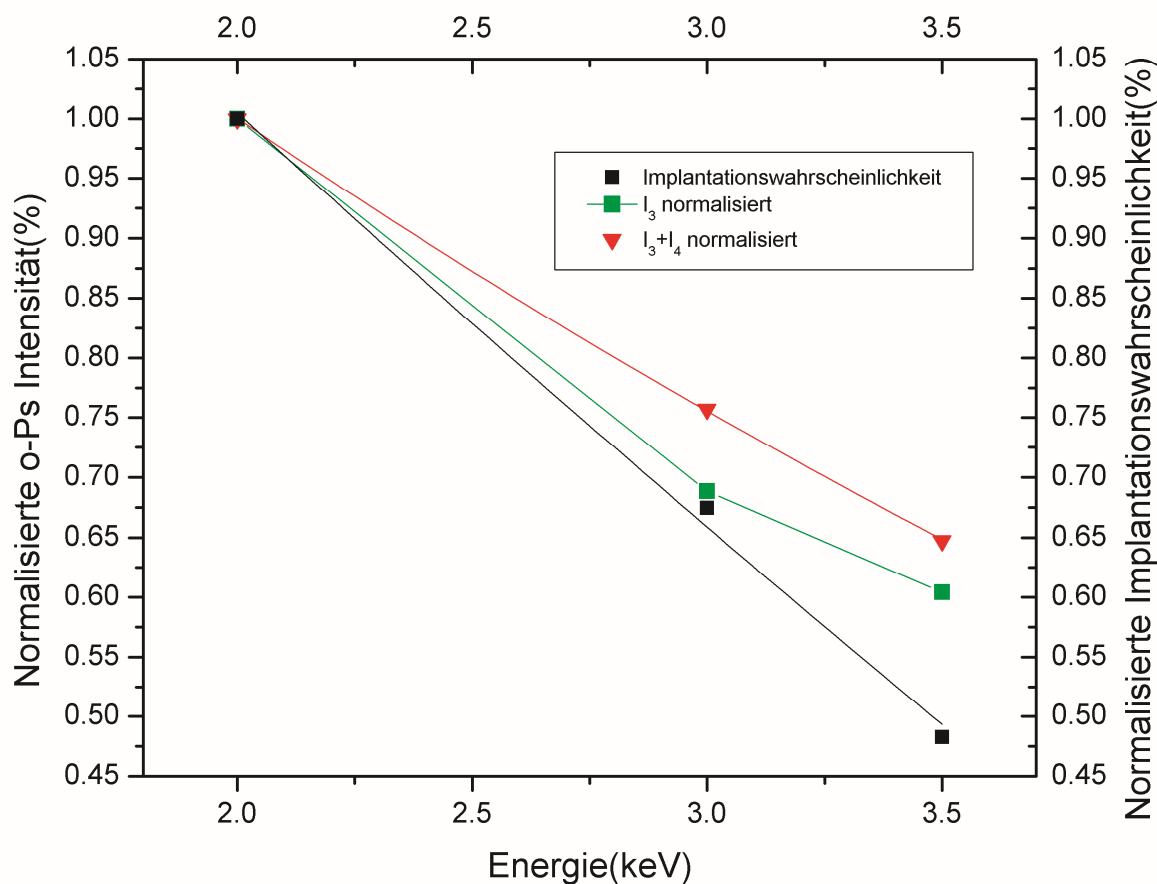


Abbildung 4-15: Normalisierte  $o$ -Ps Intensitäten (linke Skala) und Implantationswahrscheinlichkeiten (rechte Skala) in Abhängigkeit von der Implantationsenergie. Die Verbindungslinien wurden eingefügt, um den Verlauf der Werte zu verdeutlichen.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass die  $o$ -Ps Intensitäten höher sind, als sie vom Implantationsprofil vorhergesagt werden. Es ist also davon auszugehen, dass Positronen aufgrund der höheren Dichte des Substrats reflektiert werden, und somit mehr Positronen als durch das Implantationsprofil vorhergesagt werden in der Interphase annihilieren.

#### 4.3.3.2 Temperaturabhängige Untersuchung des freien Volumens und Bestimmung der Glasktemperaturen für verschiedene Implantationsenergien

In Abbildung 4-16 sind die  $o$ -Ps Lebenszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur des Probenhalters für die drei gemessenen Implantationsenergien dargestellt.

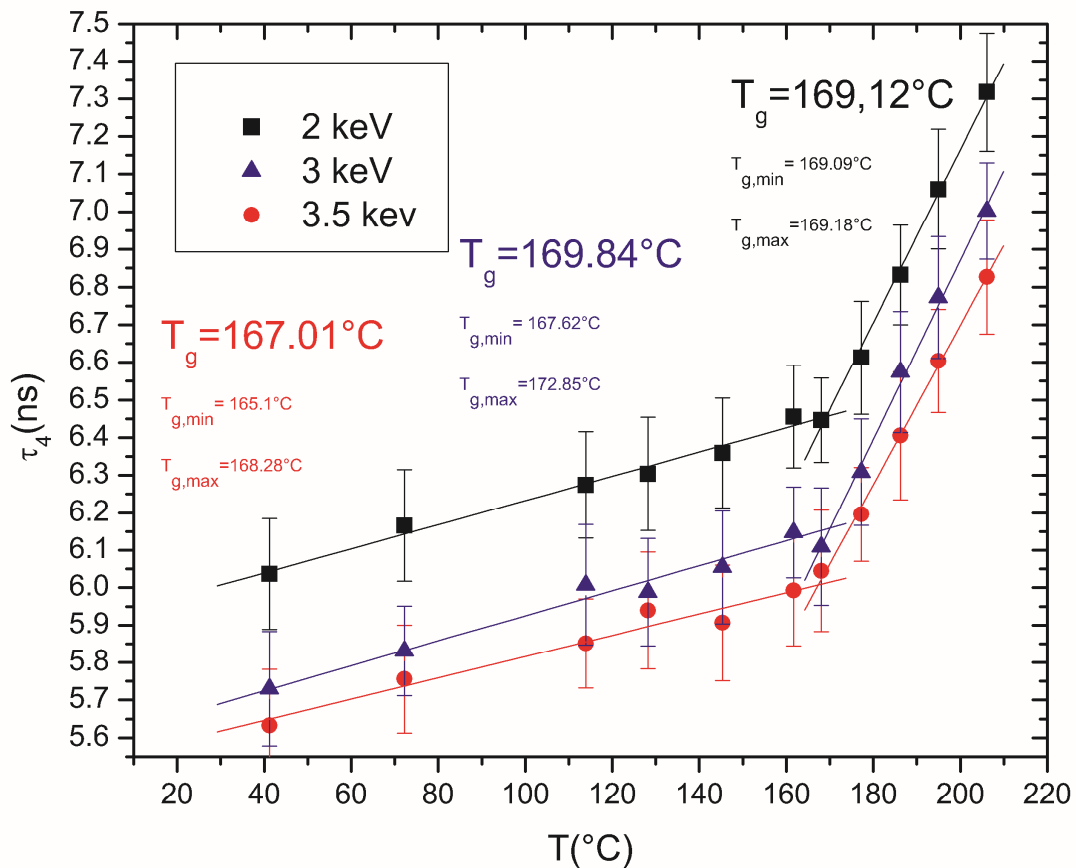


Abbildung 4-16: Die gemessenen *o*-Ps Lebenszeiten als Funktion der Temperatur für drei Implantationsenergien mit den mittleren Implantationstiefen von  $z_{1/2, 2\text{keV}} = 53 \text{ nm}$ ,  $z_{1/2, 3\text{keV}} = 107 \text{ nm}$  und  $z_{1/2, 3.5\text{keV}} = 138 \text{ nm}$ .

In der Abbildung 4-16 ist zu erkennen, dass die *o*-Ps Lebenszeit mit steigender Implantationsenergie für alle Temperaturen abfällt. Dieser Abfall der *o*-Ps Lebenszeit ist aus vorherigen Messungen schon bekannt und für andere Polymer-Festkörper-Kontakte auch in der Literatur beschrieben [104]. Die Polymerketten sind in der Interphase dichter gepackt, wobei die Interphasenbreite in vorherigen Untersuchungen von Teflon AF1600 ca. 10 nm betrug. Auch der Verlauf der *o*-Ps Lebenszeiten mit steigender Temperatur ist für Polymere typisch und aus der Literatur bekannt [106, 107, 108]. Die Steigungen der Geraden, welche auch als thermische Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens bezeichnet werden, sind unterhalb der Glastemperatur niedriger als oberhalb der Glastemperatur für alle Implantationsenergien. Die Steigung der Geraden ist im Rahmen der Messgenauigkeit für alle



Implantationsenergien identisch. Bei dem Schnittpunkt der beiden Geraden handelt es sich um die Glasstemperatur des Polymers.

Um den Einfluss einer Interphase mit einer Breite von ca. 10 nm zu verdeutlichen, wird in der nächsten Tabelle der relative Anteil der Positronen, die in die Interphase implantiert werden, für die drei Implantationsenergien gezeigt und die zugehörigen mittleren Implantationstiefen und Glasstemperaturen beigefügt:

*Tabelle 4-3: Mittlere Implantationstiefe, Glasstemperatur und der relative Anteil der Interphase für drei Implantationsenergien*

Energie (keV)	Mittlere Implantationstiefe(nm)	Glasstemperatur $T_g$ (°C)	Relative Anteil in der Interphase(%)
<b>2</b>	53	169,12	1,15
<b>3</b>	107	169,84	8,83
<b>3.5</b>	138	167,01	11,04

Bei einer Implantationsenergie von 2 keV beträgt die mittlere Implantationstiefe 53 nm bei einer Filmdicke von 130 nm. Für diese Implantationsenergie wurde eine Glasstemperatur von  $T_{g,Bulk} = 169,12$  °C bestimmt. Dieser Wert ist höher als vom Hersteller des Polymers angegeben. Der Hersteller gibt die Glasstemperatur mit  $T_{g,Teflon AF1600} = 160 \pm 5$  °C an [95].

Die Glasstemperaturen unterscheiden sich für die verschiedenen Implantationsenergien nur minimal, so dass davon auszugehen ist, dass die Dynamik der Polymerketten in der Interphase nicht oder nur sehr gering durch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat beeinflusst ist. Dieses Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen, ist aber konsistent mit der Literatur [62]. Durch eine dichtere Anordnung der Polymerketten würde man eine Einschränkung der Dynamik der Polymerketten und eine daraus resultierende Verschiebung der Glasstemperatur zu höheren Temperaturen erwarten.

Im Kapitel 4.3.3.3 wird deswegen eine ausführliche Fehlerdiskussion durchgeführt.

### 4.3.3.3 Fehlerdiskussion

Zunächst werden die absoluten Werte der Glasstemperaturen betrachtet.

Der Unterschied der ermittelten Glastemperaturen von den Literaturwerten kann zum einen durch einen schlechten thermischen Kontakt des Kryostaten mit der Probenhalterung, aber auch am thermischen Gradienten zwischen der Kontrolltemperatur und der Temperatur im Polymerfilm liegen.

Da jedoch relative Aussagen über die Glastemperatur als Funktion der Implantationstiefe der Positronen gemacht werden, spielt dieser Temperaturunterschied keine Rolle.

Laut der Software LT 9.2 beträgt der durchschnittliche Fehler für jede individuelle *o-Ps* Lebenszeit weniger als 0,165 ns. Jedoch zeigt der sehr gute Fit der Geraden unterhalb und oberhalb der Glastemperatur, dass der Fehler für jede individuelle *o-Ps* Lebenszeit noch niedriger ist. Der Fehler des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens (Steigung des Fits der Geraden unterhalb und oberhalb von  $T_g$ ) ist für alle Messungen sehr niedrig, so dass der Schnittpunkt der beiden Geraden nur um wenige °C schwankt, wenn die größte und die kleinste Steigung für die lineare Regression benutzt wird. Die maximalen und minimalen Glastemperaturen sind in der Abbildung 4-16 eingefügt. Der größte so ermittelte Fehler für die Glastemperatur liegt hierbei bei ca.  $\pm 2,5$  °C für eine Implantationsenergie von 3 keV. Ausgehend von diesem Fehler und dem relativen Anteil der Positronen, welche in die Interphase mit einer Breite von ca. 10 nm implantiert werden, kann man durch eine einfache Mischungsregel berechnen, dass der Unterschied der Glastemperatur in der Interphase und der Glastemperatur des Bulk-Polymers nicht größer als  $\pm 17$  °C sein kann. Wäre der Unterschied zwischen Glastemperatur der Interphase und Glastemperatur des Bulk-Polymers größer als  $\pm 17$  °C, müsste die gemessene Glastemperatur außerhalb des Fehlerbalkens von  $\pm 2,5$  °C liegen.

Zur Berechnung dieses Temperaturintervalls wurde der relative Anteil der Positronen, die laut dem Implantationsprofil in der Interphase annihilieren, als Wichtungsfaktor benutzt. Aus der Betrachtung der Intensität ist aber bekannt, dass mehr Positronen in der Interphase annihilieren als vom Implantationsprofil vorhergesagt wird. Das Temperaturintervall von  $\pm 17^\circ$  ist somit als Minimalintervall anzusehen.

Der Zusammenhang zwischen Glastemperatur und *o-Ps* Lebenszeit bei der Glastemperatur wurde von J. Bartoš in [109] diskutiert. Hierbei trug der Autor die *o-Ps*

Lebenszeiten am Glasübergang von 13 verschiedenen Polymeren gegen die Glastemperatur auf und konnte einen linearen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen feststellen. Extrapoliert man den von Bartoš gefundenen linearen Zusammenhang zwischen *o-Ps* Lebenszeit am Glasübergang und Glastemperatur auf die *o-Ps* Lebenszeit von Teflon AF1600 von ca. 6ns, so müsste das Polymer eine Glastemperatur von ca. 1000°C aufweisen.

Die temperaturabhängigen *o-Ps* Lebenszeiten von Teflon AF1600 wurden mittels eines Fits mit vier Komponenten aus den aufgenommenen Spektren ermittelt. In der Abbildung 4-16 wird die vierte Lebenszeitkomponente in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt und zur Bestimmung der Glastemperatur genutzt. Die dritte Lebenszeitkomponente besitzt eine Lebenszeit von ca. 2,5 ns und ist über den ganzen Temperaturbereich konstant. Deswegen ist auch sie nicht zur Bestimmung der Glastemperatur aus den temperaturabhängigen Lebenszeiten geeignet. Der von Bartoš gefundene Zusammenhang von Lebenszeit am Glasübergang und der Glastemperatur kann somit nicht auf Teflon AF 1600 angewendet werden, es können jedoch relative Änderungen betrachtet werden.

Aus vorhergegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass der relative Unterschied *der o-Ps* Lebenszeiten bei Raumtemperatur in der Interphase 42 % geringer ist als in dem Bulk-Polymer. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Interphase und des Bulk-Polymers im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu unterschieden ist, ist davon auszugehen, dass dieser relative Unterschied auch bei der Glastemperatur zu erwarten ist.

Wendet man diese relative Änderung auf den von Bartoš gefundenen linearen Zusammenhang von *o-Ps* Lebenszeit am Glasübergang an, so müsste die Glastemperatur der Interphase bei ca. 100°C liegen. Damit wäre der Unterschied der Glastemperatur in der Interphase und im Bulk-Polymer wesentlich größer als die vorher bestimmten 17°C und die gemessene Glastemperatur müsste außerhalb des ermittelten Fehlers von  $\pm 2,5$  °C liegen.

Da dies nicht der Fall ist, gibt es nur eine Interpretationsmöglichkeit. Der von Bartoš gefundene lineare Zusammenhang zwischen *o-Ps* Lebenszeit beim Glasübergang und Glastemperatur ist für Polymere mit einer großen mittleren Hohlraumgröße nicht anwendbar und der Unterschied der Glastemperatur in der Interphase und im Bulk-Polymer kann höchstens 17°C betragen. Eine Änderung in dieser Größenordnung ist jedoch möglich und

wurde von Zhang et al. [105] und Jean et al. [66] schon bei Polystyrol auf einem Siliciumsubstrat beschrieben.

### 4.3.4 Fazit

Bei den tiefenabhängigen Untersuchungen zur Glasstemperatur in einem auf ein Siliciumsubstrat aufgeschleuderten Teflon AF1600-Film konnte keine Veränderung der Glasstemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit in der Interphase festgestellt werden. Jedoch ist an dieser Stelle anzumerken, dass der Anteil der Positronen, welche in die Interphase implantiert werden, sehr gering ist. Es ist also somit möglich, dass die Interphase eine geringere Glasstemperatur als das „Bulk“-Polymer besitzt, jedoch kann der Unterschied der Glasstemperatur von Interphase und Bulk-Polymer nicht größer als 17°C sein.

Deshalb ist davon auszugehen, dass die Dynamik der Polymerketten in der Interphase nicht oder nur sehr gering durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Polymer beeinflusst ist, obwohl die Anordnung der Polymerketten sich ändert, da die *o-Ps* Lebenszeit mit steigender Implantationsenergie abnimmt.

Die gemessenen *o-Ps* Lebenszeiten sind in der erwarteten Größenordnung, die *o-Ps* Intensität ist bei höheren Implantationsenergien jedoch größer als vom Implantationsprofil vorhergesagt. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Rückstreuung von Positronen am Substrat zurückzuführen.

### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis der Grenzfläche zwischen Festkörper und Polymer sowie der anschließenden sich in die Polymermatrix erstreckenden Interphase zu erlangen. Besonderes Augenmerk richtete sich hierbei auf die Existenz und die räumliche Ausdehnung der Interphase sowie die veränderten Eigenschaften der Polymerketten in der Interphasenschicht.

Um dieses Ziel erreichen zu können, wurde das freie Volumen in der Interphase untersucht, da das freie Volumen nicht nur Einfluss auf die Anordnung der Polymerketten hat, sondern auch die Dynamik der Polymerketten beeinflusst. Als Untersuchungsmethode wurde hierfür die Positronenlebenszeitspektroskopie (*PALS*) gewählt, eine Messmethode, bei der Positronen als Sonde für die mittlere Hohlraumgröße des freien Volumens genutzt werden.

Es wurden Polymer-Nanokomposite und auch auf ein Substrat aufgeschleuderte Polymerfilme analysiert.

Die Polymer-Nanokomposite wurden hierbei mit konventioneller *PALS* und unterstützend mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (*DSC*) untersucht. Bei den Polymer-Nanokompositen wurden die Gesamteigenschaften der Nanokomposite analysiert, da davon auszugehen war, dass sich durch das Einbringen der Nanopartikel die kompletten Eigenschaften der Polymermatrix ändern.

Bei einem untersuchten Polymernanokomposit handelte es sich um Polyethylen-alt-propylen mit einer Fillerkonzentration von 15 %vol. und verschiedenen Molekulargewichten (siehe Kapitel 4.1), ein System mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten.

Bei der Untersuchung wurde durch die Änderung des Molekulargewichts bei gleicher Konzentration der Nanopartikel gezielt Confinement verursacht, welches sich in einer Änderung des freien Volumens oder in einer Änderung der Dynamik der Polymerketten widerspiegeln sollten. Eine Änderung des freien Volumens bzw. der Dichte sollte sich hierbei durch eine Änderung in der *o-Ps* Lebenszeit zeigen. Eine Änderung der Dynamik der Polymerketten sollte sich hierbei in der Änderung der Glasstemperatur zeigen.

Bei den Untersuchungen zeigten sich jedoch keine Änderungen in der Glas temperatur, und die Änderungen der *o*-*Ps* Lebenszeiten konnte mittels einer einfachen Mischungsregel erklärt werden. Es ist also davon auszugehen, dass bei den untersuchten Polymernanokompositen somit keine Interphase und keine Confinementeffekte durch das Einbringen der Nanopartikel entstehen.

Das gleiche Ergebnis ergab sich auch bei den Untersuchungen bei einem Polybutadienoxid-Silica-Nanokomposit (siehe Kapitel 8.1), ein System mit starken Wechselwirkungen. Bei dieser Untersuchung wurde das freie Volumen abhängig vom Molekulargewicht des Polymers und von der Fillerkonzentration untersucht. Hierbei stand der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Polymerketten auf die Bildung einer Interphase im Fokus der Untersuchung.

Jedoch konnte auch bei diesem Nanokomposit keine Interphase mit veränderten Eigenschaften im Vergleich zum Bulk-Polymer nachgewiesen werden.

Zusammenfassend zu den Messungen an Polymer-Nanokompositen ist zu sagen, dass kein Unterschied zwischen einem System mit schwachen Wechselwirkungen und einem System mit starken Wechselwirkungen festzustellen war. Die Existenz einer Interphase in Polymer-Nanokompositen scheint somit unabhängig von Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten zu sein.

Um eine generelle Aussage über die Existenz einer Interphase in Polymer-Nanokompositen machen zu können, müssten jedoch systematisch noch andere Polymer-Nanokomposite untersucht werden und verschiedene Randbedingungen variiert werden.

Es sollte die Größe und die Konzentration der Nanopartikel variiert werden, damit eine größere Gesamtgrenzfläche zwischen Polymer und Nanopartikel entsteht und die Wechselwirkungen zwischen beiden gezielt eingestellt werden können.

Besonders die Kombination mit Positronstrahlexperimenten an Polymerfilmen auf einem Substrat würde sich hierbei anbieten, wenn das gleiche Polymer und das gleiche Material als Nanopartikel beim Nanokomposit und als Substrat bei den Polymerfilmen genutzt werden würde. So wären vergleichende Messungen zwischen Polymer-Nanokompositen und planaren Proben möglich. Auch der Vergleich mit Simulationen wäre sinnvoll.

Als Basisnanokomposit würde sich Polystyrol mit Silicapartikeln anbieten, da es in der Literatur schon Positronenstrahlungsmessungen an einer Polystyrol/Silica-Grenzfläche gibt [110] und auch schon Simulationen zu diesem System durchgeführt worden sind [104].

Im Gegensatz zu Polymer-Nanokompositen ist bei aufgeschleuderten Polymerfilmen das freie Volumen durch die Polymer-Festkörper-Grenzfläche nur in einem bestimmten Bereich beeinflusst.

Deshalb war bei den im Rahmen dieser Dissertation gemachten Untersuchungen die Verwendung eines Positronenstrahls notwendig, da mit einem Positronenstrahl das freie Volumen tiefenabhängig untersucht werden kann.

Bei den tiefenabhängigen Positronenstrahluntersuchungen wurde aufgeschleudertes Teflon AF1600 auf einem Siliciumnitrid- und einem Siliciumsubstrat analysiert.

Bei den Messungen von Teflon AF1600 auf einem Siliciumnitridsubstrat wurde die mittlere Hohlraumgröße des freien Volumens tiefenabhängig mit geringen Implantationsenergien bestimmt. Hierbei konnte durch ein einfaches Stufenmodell die Existenz einer Interphase mit einer kleineren mittleren Hohlraumgröße des freien Volumens bewiesen werden, welche einer Dichteänderung von ca. 5-7% entspricht. Die Breite der Interphase, in der die Anordnung der Polymerketten durch die Polymer-Festkörper-Grenzfläche beeinflusst ist, konnte hierbei auf ca. 12 nm berechnet werden.

Bei den Messungen von Teflon AF1600 auf einem Siliciumsubstrat wurde tiefenabhängig und temperaturabhängig die mittlere freie Hohlraumgröße des freien Volumens bestimmt und die Glasstemperatur ermittelt. Hierbei konnte wieder die Existenz einer Interphase mit einer höheren Dichte nachgewiesen werden. Jedoch konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung der Glasstemperatur festgestellt werden, und somit auch kein Einfluss der Polymer-Festkörper-Grenzfläche auf die Dynamik der Polymerketten nachgewiesen werden. Durch eine sorgfältige Fehlerabschätzung konnte jedoch gezeigt werden, dass im Rahmen der Messgenauigkeit ein Unterschied der Glasstemperaturen von Interphase und Bulk-Polymer von 17°C möglich ist. Somit ist ein geringer Einfluss des Substrats auf die Dynamik der Polymerketten nicht auszuschließen.

In zukünftigen Messungen sollten nun gezielt die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat eingestellt werden, um deren Einfluss auf die Anordnung und die Dynamik der Polymerketten zu bestimmen.

Außerdem wäre auch eine temperaturabhängige Positronenstrahluntersuchung am Pulsed Low Energetic Positron System in München von Teflon AF1600 auf dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Siliciumnitrid-Substrat sinnvoll. Seit Kurzem ist der Positronenstrahl am *PLEPS* fokussierter und die Position des Strahls ändert sich nicht abhängig von der Implantationsenergie, so dass auch an diesem Positronenstrahl Messungen durch die Rückseite der *SiN*-Schicht möglich sind. Gleichzeitig können temperaturabhängige Messungen gemacht werden, somit ist eine Kombination von Messungen, wie sie in Kapitel 4.2 und 4.3. beschrieben worden sind, möglich. Die Neuerungen am PLEPS sind in [73] beschrieben.



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Retting und H. Laun, *Kunststoff-Physik*, Bd. 5, München: Hanser, 1991.
- [2] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6 Hrsg., München: Hanser, 2011.
- [3] D. West, V. McBrierty und C. Delaney, „Positron decay in polymers: Molecular weight dependence in polystyrene,“ *Applied physics*, Nr. 3, pp. 171-174, 1995.
- [4] A. Porto, G. Goulart Silva und W. Magalhães, „Free volume-size dependence on temperature and average molecular-weight in poly (ethylene oxide) determined by positron annihilation lifetime spectroscopy,“ *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Nr. 37, pp. 219-225, 1999.
- [5] G. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe*, Bd. 6, München: Hanser, 1991.
- [6] Bondi, A., *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 58, Nr. 11, pp. 929-939, 1954.
- [7] A. Bondi, *Physical Properties of molecular crystals, liquids and glasses*, W. S. o. t. s. a. t. o. materials, Hrsg., New York: John Wileys and Sons, 1968.
- [8] J. Hildebrand, „Models and molecules,“ *Discuss. Faraday Soc.*, Bd. 15, Nr. 10, pp. 9-23, 1953.
- [9] T. Fox und P. Flory, „Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene in influence of the molecular weight,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 21, Nr. 6, pp. 581-591, 1950.
- [10] W. Wrasidlo, *Thermal analysis of polymers*, 12 Hrsg., Pringer-Verlag, 1974.
- [11] A. Doolittle, „Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space,“ *Journal of applied Physics*, Nr. 22, p. 1471, 1951.

- [12] J. Jordan, K. Jacob, R. Tannenbaum, M. Sharaf und I. Jasuik, „Experimental trends in polymer nanocomposites - a review,“ *Material Science and Engineering A*, Bd. 13, Nr. 30, 2005.
- [13] P. Ajayan, L. Schadler und P. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Bd. 13, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [14] P. Dirac, „The Quantum Theory of the Electron,“ *Proceedings of the Royal Society of London*, Bd. A, Nr. 117(778), pp. 610-624, 1928.
- [15] C. Anderson, „The positiv electron,“ *Phys. Rev.*, Bd. 43, Nr. 6, pp. 491-494, 1933.
- [16] A. Einstein, „Ist die Trägheit eines Körpers vom Energiegehalt abhängig?,“ Nr. 18, p. 639–641, 1905.
- [17] N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono und M. Fujinami, „Development of Positron Microbeam in AIST,“ *Material Science Forum*, Bd. 607, pp. 238-242, 2009.
- [18] A. Perkins und P. Carbotte, „Effect of the positron-phonon interaction on positron motion,“ *Phys. Rev. B1*, Nr. (1), pp. 101-107, 1970.
- [19] E. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, Bd. 18, Springer-Verlag, 1995.
- [20] M. Doyama, M. Inoue, T. Yoshiie, Y. Hayashi, M. Kiritani und T. Oikawa, „Imaging plates as position-sensitive detectors of positrons and  $\gamma$ -rays,“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Bd. 448, Nr. 3, pp. 554-557, 2000.
- [21] A. Mills und R. Wilson, „Transmission of 1-6 keV positons through thin metal films,“ *Phys. Rev. A.*, Bd. 26(1), Nr. 19, pp. 490-500, 1982.

- [22] J. Algers, P. Sperr, W. Egger, G. Kögel und F. Maurer, „Median implantation depth and implantation profile of 3-18 keV positrons in amorphous polymers,“ *Phys. Rev. B*, Nr. 67, 2003.
- [23] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojarvi und H. Huomo, „Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 35, Nr. 10, pp. 4606-4610, 1987.
- [24] S. Valkealahti und R. Nieminen, „Monte-Carlo Calculations of keV Electron and Positron slowing down in Solids,“ *Appl. Phys. A*, Bd. 32, pp. 95-106, 1983.
- [25] S. Mohorovičić, Möglichkeit neuer Elemente und ihre Bedeutung für die Astrophysik, 1934.
- [26] M. Deutsch, „Evidence for the formation of positronium in gases,“ *Phys. Rev.*, Nr. 82(3), p. 455–456, 1951.
- [27] Y. Nicolau und P. Moser, „Positron annihilation in polyaniline,“ *Synthetic Metals*, Nr. 47, pp. 9-20, 1992.
- [28] A. Mills und C. Murray, „Diffusion of positrons to surfaces,“ *Appl. Phys.*, Bd. 21, p. 323, 1980.
- [29] B. Nielsen, K. Lynn, A. Vehanen und P. Schultz, „Positron diffusion in Si,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 32, p. 2296, 1985.
- [30] R. Nieminen und J. Laakkonen, „Positron trapping rate into vacancy clusters,“ *Applied physics*, Bd. 20, pp. 181-184, 1979.
- [31] H. Cao, R. Zhang, J.-P. Yuan, C.-M. Huang, Y. Jean, R. Suzuki, T. Ohdaira und B. Nielsen, „Free-volume hole model for positronium formation in polymers: surface studies,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 10, Nr. 21, pp. 10429-10442.

- [32] H. Suzuki, K. Azami, S. Komagata, I. Kanazawa, R. Suzuki und t. Ohdaira, „Diffusion of positrons in polymers studied by slow positron beam,“ *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 225(1), Nr. 1, p. 012053, 2010.
- [33] K. Süvegh, M. Klapper, A. Domján, B. Mullins und A. Vértes, „Comparison of simulated and measured free volume distributions in polymers,“ *Radiation Physics and Chemistry*, Bd. 58, Nr. 5-6, p. 539–543, 2000.
- [34] A. Baugher, W. Kossler und K. Petzinger, „Does quantum mechanical tunneling affect the validity of hole volume distributions obtained from positron annihilation lifetime measurements,“ *Macromolecules*, Bd. 29(22), Nr. 21, pp. 7280-7283, 1996.
- [35] K. Hirata, Y. Kobayashi und Y. Ujihira, „Effect of halogenated compounds on positronium formation in polycarbonate and polysulfone matrices,“ *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, Bd. 93(1), Nr. 19, pp. 139-142, 1997.
- [36] C.-M. Huang, E. Hellmuth und Y. Jean, „Positron annihilation studies of chromophore-doped polymers,“ *The Journal of physical Chemistry B.*, Bd. 102, Nr. 71, 72, pp. 2474-2482, 1998.
- [37] O. Halpern, „Magnetic quenching of the positronium decay,“ *Phys. Rev.*, Bd. 94(4), Nr. 19, pp. 904-907, 1954.
- [38] S. Tao, „Positronium annihilation in molecular substances,“ *Journal of Chemical Physics*, Bd. 56, pp. 5499-5510, 1972.
- [39] Y. Jean, „Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis. A novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers,“ *Microchemical Journal*, Bd. 42, Nr. 23, pp. 72-102.
- [40] Y. Jean und H. Shi, „Positronium lifetime in an ellipsoidal free-volume hole of polymers,“ *Journal of Non.Crystalline Solids*, Bde. %1 von %2172-174, Nr. 24, pp. 806-814, 1994.

- [41] J. Kruse, *Dissertation, Freies Volumen in Membranpolymeren–Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie an ausgewählten Systemen*, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität, 2007.
- [42] D. Ehlers, *Diplomarbeit, Untersuchung des Freien Volumens von Polymermembranen mittels Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie*, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität, 2008.
- [43] T. Goworek, „Positronium as a Probe of Small Free Volumes,“ *Journal of Nuclear and Radiochemical Science*, Bd. 1(1), Nr. 24, pp. 11-13, 2000.
- [44] S. Sinha Ray und M. Okamoto, „Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing,“ *Progress in Polymer Science*, Bd. 28, Nr. 11, p. 1539–1641, 2003.
- [45] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto und R. Gorga, „Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview,“ *Journal of Composite Materials*, Bd. 40, Nr. 17, pp. 1511-1575 , 2006.
- [46] S. Pavlidou und C. Papaspyrides, „A review on polymer–layered silicate nanocomposites,“ *Progress in Polymer Science*, Bd. 33, Nr. 12, p. 1119–1198, 2008.
- [47] M. Rong, M. Zhang und W. Ruan, „Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review,“ *Materials Science and Technology*, Bd. 22, Nr. 7, pp. 787-796, 2006.
- [48] W. Gacitua, A. Ballerini und J. Zhang, „Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review,“ *Maderas.Ciencia y tecnologia*, Bd. 7, Nr. 3, pp. 159-178, 2005.
- [49] G. Choudalakis und A. Gotsis, „Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review,“ *European Polymer Journal*, Bd. 45, Nr. 4, p. 967–984, 2009.

- [50] P. Winberg, M. Eldrup und F. Maurer, „Nanoscopic properties of silica filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy,“ *Polymer*, Bd. 45, Nr. 24, p. 8253–8264, 2004.
- [51] S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, G. Schneider, L. Willner und D. Richter, „Free Volume of Interphases in Model Nanocomposites Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy,“ *Macromolecules*, Bd. 43, Nr. 24, p. 10505–10511, 2010.
- [52] S. Harton, S. Kumar, H. Yang, T. Koga, K. Hicks, H. Lee, J. Mijovic, M. Liu, R. Vallery und D. Gidles, „Immobilized Polymer Layers on Spherical Nanoparticles,“ *Macromolecules*, Bd. 43, Nr. 7, p. 3415–3421, 2010.
- [53] W. Possart, *Adhesion - Current research and applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [54] L. Keddie, R. Jones und R. Cory, „Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films,“ *Europhys. Lett.*, Bd. 27, Nr. 59, 1994.
- [55] K. Fukao und Y. Miyamoto, „Glass transitions and dynamics in thin polymer films: dielectric relaxation of thin films of polystyrene,“ *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, Nr. 2, pp. 1743-1753, 2000.
- [56] J. Erichsen, J. Kanzwo, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günter-Schade, V. Zaporozhchenko und F. Faupel, „Investigation of the Surface Glass Transition Temperature by Embedding of Noble Metal Nanoclusters into Monodisperse Polystyrenes,“ *Macromolecules*, Nr. 5, p. 1831–1838, 2004.
- [57] J. Kim, J. Jang und W. Zin, „Estimation of the Thickness Dependence of the Glass Transition Temperature in Various Thin Polymer Films,“ *Langmuir*, Bd. 16, Nr. 9, p. 4064–4067, 2000.

- [58] G. DeMaggio, W. Frieze, D. Gidley, M. Zhu, H. Histrow und A. Yee, „Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films,“ *Phys. Rev. Lett.*, Nr. 78, p. 1524, 1997.
- [59] J. Sharp und J. Forrest, „Dielectric and ellipsometric studies of the dynamics in thin films of isotactic poly(methylmethacrylate) with one free surface,“ *Phys. Rev. E*, Nr. 67, p. 031805, 2003.
- [60] J. Keddie, R. Jones und R. Cory, „Interface and surface effects on the glass transition temperature in thin polymer films,“ *Faraday Discuss.*, Nr. 26, pp. 219-230, 1994.
- [61] D. Fryer, P. Nealey und J. de Pablo, „Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness,“ *Macromolecules*, Nr. 17, p. 6439–6447, 2000.
- [62] C. Ellison und J. Torkelson, „The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers,“ *Nature Materials*, Bd. 2, pp. 695 - 700, 2003.
- [63] R. Priestley, C. Ellison, L. Broadbelt und J. Torkelson, „Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between,“ *Science*, Bd. 309, Nr. 5733, pp. 456-459, 2005.
- [64] Y. Jean, J. Zhang, H. Chen, Y. Li und G. Liu, „Positron annihilation spectroscopy for surface and interface studies in nanoscale polymeric films,“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Nr. 7, p. 1683–1691, 2005.
- [65] J. Zhang, H. Chen, Y. Li, R. Suzuki, T. Ohdaira und Y. Jean, „Free-volume distribution and glass transition of nano-scale polymeric films,“ *Radiation Physics and Chemistry*, Bd. 76, Nr. 2, p. 172–179, 2007.
- [66] Y. Jean, J. David van Horn, W.-S. Hung und K.-R. Lee, „Perspective of Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers,“ *Macromolecules*, Nr. 46, pp. 7133-7145, 2013.

- [67] J. Zhang, *Characterization of polymeric thin films by using Positron Annihilation Spectroscopy*, 2005.
- [68] S. Harms, K. Rätzke, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, W. Egger und L. Ravelli, „Free volume distribution at the Teflon AF®/silicon interfaces probed by a slow positron beam,“ *Polymer*, Bd. 52, Nr. 2, p. 505–509, 2011.
- [69] L. Yelash, P. Virnau, K. Binder und W. Paul, „Slow process in confined polymer melts: Layer exchange dynamics at polymer solid interface,“ *Phys. Rev. E*, Bd. 29, Nr. 102, p. 82:050801, 2010.
- [70] N. Scheidler, W. Kob und K. Binder, „Cooperative motion and growing length scales in supercooled confined liquids,“ *Europhys. Lett.*, Bd. 59, Nr. 5, p. 701, 2002 .
- [71] C. Nagel, *Dissertation, Freies Volumen und Transporteigenschaften in hochselektiven Polymermembranen und metallischen Massivgläsern*, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999.
- [72] W. Bauer-Kugelmann, *Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlssystem PLEPS, PhD Thesis*, Universität der Bundeswehr München, 2000, p. 37.
- [73] T. Koschine, *Dissertation: Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahl und ausgewählte Anwendungen an Membranpolymeren*, Kiel, 2015.
- [74] N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono und M. Fujinami, „A positron annihilation lifetime measurement system with an intense positron microbeam,“ *Radiation Physics and Chemistry*, Bd. 78, Nr. 12, p. 1096–1098, 2008.
- [75] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. Mogensen und N. Pedersen, „Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves,“ *Computer Physics Communications*, Bd. 23(3), Nr. 40, pp. 307-335, 1981.



- [76] J. Kansy, „Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra,“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Bd. 374(2), Nr. 41, pp. 235-244, 1996.
- [77] K. Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2006.
- [78] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Science & Business Media, 1996.
- [79] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010.
- [80] D. Schubert und T. Dunkel, „Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution,“ *Material Research Innovations*, Bd. 7(5), Nr. 52, pp. 314-321, 2003.
- [81] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali und N. B. Larsen, „Studies of spin-coated polymer films.,“ *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, Bd. 101, p. 174–201, 2005.
- [82] D. Schubert, „Spin coating as a method for polymer molecular weight determination,“ *Polymer Bulletin*, Bd. 38, Nr. 53, pp. 177-184, 1997.
- [83] G. Riedel und P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, München: G. W. Ehrenstein, 2003.
- [84] M. Pepe, *Thermal Analysis of Polymers*, SHAWBURY , UK: Smithers Rapra Publishing, 1997.
- [85] K. Stout und L. Blunt, *Three Dimensional Surface Topography*, Elsevier, 2000.
- [86] C. Ohrt, T. Koschine, K. Rätzke, F. Faupel, L. Willner und G. Schneider, „Free Volume in PEP-silica nanocomposites with varying molecular weight,“ *Polymer*, Bd. 55, Nr. 1, pp. 143-149, 2014.

- [87] G. Schneider, K. Nusser, L. Willner und D. Richter, „Dynamics of Entangled Chains in Polymer Nanocomposites,“ *Macromolecules*, Bd. 44, Nr. 15, p. 5857–5860, 2011.
- [88] G. Schneider, K. Nusser, S. Neueder, M. Brodeck, L. Willner, B. Farago, O. Holderer, W. J. Briels und D. Richter, „Anomalous chain diffusion in untangled model polymer nanocomposites,“ *Soft Matter*, Bd. 9, pp. 4336-4348, 2013.
- [89] K. Nusser, S. Neueder, G. Schneider, M. Meyer, W. Pyckhout-Hintzen, L. Willner, A. Radulescu und D. Richter, „Conformations of Silica–Poly(ethylene–propylene) Nanocomposites,“ *Macromolecules*, Bd. 43, Nr. 23, p. 9837–9847, 2010.
- [90] G. Dlubek, E. Hassan, R. Krause-Rehberg und J. Pionteck, „Free volume of an epoxy resin and its relation to structural relaxation: Evidence from positron lifetime and pressure-volume-temperature experiments,“ *Phys. Rev. E*, Bd. 73, p. 031803, 2006.
- [91] D. Cangialosi, V. Boucher, A. Alegria und J. Colmenero, „Enhanced physical aging of polymer nanocomposites: The key role of the area to volume ratio,“ *Polymer*, Bd. 53, Nr. 6, p. 1362–1372, 2012.
- [92] G. Dlubek, J. Pionteck, K. Rätzke, J. Kruse und F. Faupel, „Temperature Dependence of the Free Volume in Amorphous Teflon,“ *Macromolecules*, Bd. 41, pp. 6125-6133, 2008.
- [93] G. Schneider, K. Nusser, L. Willner, P. Falus und D. Richter, „Dynamics of Entangled Chains in Polymer Nanocomposites,“ *Macromolecules*, Bd. 44, Nr. 15, pp. 5857-5860, 2011.
- [94] K. Nusser, G. Schneider und D. Richter, „Rheology and Anomalous Flow Properties of Poly(ethylene-alt-propylen)-Silica Nanocomposites,“ *Macromolecules*, Bd. 46, pp. 6263-6272, 2012.
- [95] DuPont, *Product information: DuPont Teflon AF amorphous flouropolymer. Technical report, duPont*, 2010.

- [96] M. Rudel, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, Y. Yamposkii, V. Shantarovich und G. Dlubek, „Temperature Dependence of Positron Annihilation Lifetimes in High Permeability Polymers: Amorphous Teflons AF,“ *Macromolecules*, Bd. 41 (3), p. 788–795, 2008.
- [97] C. Ohrt, K. Rätzke, N. Oshima, Y. Kobayashi, B. O'Rourke, R. Suzuki, A. Uedono und F. Faupel, „Free Volume Profiles at Polymer-solid Interfaces Probed by Focused Slow Positron Beam,“ *Macromolecules*, 2015.
- [98] N. Oshima, B. O'Rourke, R. Kuroda, R. Suzuki, H. Watanabe, S. Kubota, K. Tenjinbayashi, A. Uedono und N. Hayashizaki, „Slow Positron Beam Apparatus for Surface and Subsurface Analysis of Samples in Air,“ *Applied Physics Express*, Bd. 4, Nr. 6, p. 066701, 2011.
- [99] A. Uedono, K. Ito, T. Narumi, M. Sometani, K. Yamabe, Y. Miyagawa, T. Murata, K. Honda, N. Hattori, M. Matsuura, K. Asai, T. Ohdaira und R. Suzuki, „Annealing properties of open volumes in strained SiN films studied by monoenergetic positron beams,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 102, Nr. 6, p. 064513, 2007.
- [100] A. Uedono, K. Ikeuchi, T. Otsuka, K. Ito, K. Yamabe, M. Kohno, T. Moriya, N. Okumura, T. Nakanishi, T. Arikado, T. Ohdaira und R. Suzuki, „Open volumes in SiN films for strained Si transistors probed using monoenergetic positron beams,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 88, Nr. 25, p. 252107, 2006.
- [101] P. Müller-Buschbaum, „Influence of surface cleaning and dewetting of thin polystyrene films,“ *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, Bd. 12, Nr. 87, 88, 89, pp. 443-444, 2003.
- [102] R. Zhang, H. Cao, H. Chen, P. Mallon, T. Sandreczki, J. Richardson, Y. Jean, B. Nielsen, R. Suzuki und T. Ohdaira, „Development of positron annihilation spectroscopy to test accelerated weathering of protective polymer coatings,“ *Radiation Physics and Chemistry*, Bd. 58, Nr. 63, pp. 639-644, 2000.

- [103] Y. Jean, J. Zhang, H. Chen, Y. Li und G. Liu, „Positron annihilation spectroscopy for surface and interface studies in nanoscale polymeric films,“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Bd. 61, Nr. 7, p. 1683–1691, 2005.
- [104] H. Butt, H. Duran, W. Egger, F. Faupel, V. Harmandaris, S. Harms, K. Johnston, K. Kremer, F. Lin, L. Lue, C. Ohrt, K. Rätzke, L. Ravelli, W. Steffen und S. Vianna, „Interphase of a Polymer at a Solid Interface,“ *Macromolecules*, Bd. 47, Nr. 23, p. 8459–8465, 2014.
- [105] J. Zhang, H. Chen, Y. Li, R. Suzuki, T. Ohdaira und Y. Jean, „Glass Transition Temperatures in a thin polymer film studied by positron annihilation lifetime spectroscopy,“ *Materials: Science & Engineering*, Bd. 92, pp. 420-421, 2005.
- [106] Y. Mai und Y. Zhong-Zhen, *Polymer nanocomposites*, Cambridge, UK: CRC Press, 2006.
- [107] L. Nicolais, *Metal-polymer nanocomposites*, Hoboken, NJ, USA: Wiley-Interscience, 2008.
- [108] G. Dlubek, *Positron annihilation spectroscopy*, Hoboken, NJ, USA: Wiley & Sons, 2008.
- [109] J. Bartoš, „Free volume microstructure of amorphous polymers at glass transition temperatures from positron annihilation spectroscopy data,“ *Colloid Polym Sci*, Bd. 274, pp. 14-19, 1996.
- [110] S. Harms, *Dissertation: Freies Volumen an Polymer-Dünnschichten, Polymer-Festkörper-Grenzflächen und Polymer-Nanokompositen*, Kiel, 2011.

## 7 Publikationen

Bei folgenden Publikationen war ich beteiligt. Die Ergebnisse der Veröffentlichungen sind in diese Dissertation mit eingegangen:

1. C. Ohrt, T. Koschine, K. Rätzke, F. Faupel, L. Willner, G.J. Schneider; “Free Volume in PEP-silica nanocomposites with varying molecular weight“, *Polymer*, Volume 55, Issue 1, Pages 143–149, 2014
2. C. Ohrt, T. Koschine, S. Harms, F. Faupel, K. Rätzke, W. Egger, L. Ravelli, L. Willner, G. J. Schneider; “Interphases in Polymer Solid-Contacts and Nanocomposites Probed by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy“, *Soft Materials*, Volume 12, Special Issue: Supplement 1: Polymer Interfaces and Interphases, pages S135-S141, 2014
3. C. Ohrt, K. Rätzke, N. Oshima, Y. Kobayashi, B. E. O’Rourke, R. Suzuki, A. Uedono, F. Faupel; “Free Volume Profiles at Polymer–Solid Interfaces Probed by Focused Slow Positron Beam“, *Macromolecules*, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00180, 2015
4. H. J. Butt, H. Duran, W. Egger, F. Faupel, V. Harmandaris, S. Harms, K. Johnston, K. Kremer, F. Y. Lin, L. Lue, C. Ohrt, K. Raetzke, L. Ravelli, W. Steffen, and S. D. B. Vianna; “Interphase of a Polymer at a Solid Interface “,*Macromolecules*, 47 (23), pp 8459–8465, 2014



## 8 Anhang

### 8.1 Freies Volumen und Glastemperaturen in Polybutadienoxid-Silica-Nanokompositen mit verschiedenen Molekulargewichten und mit verschiedenen Fillerkonzentrationen

In Polymer-Nanokompositen mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten, wie es bei PEP-Silica-Nanokompositen der Fall ist, konnte keine Interphase mit einem veränderten freien Volumen festgestellt werden (siehe Kapitel 4.1). In dieser Untersuchung sollte nun ein Polymer-Nanokomposit mit starken Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikeln untersucht werden. Damit die Messungen miteinander verglichen werden konnten, wurde ein anderes Polymer, aber die gleichen Nanopartikel, verwendet. Als Basispolymer wurde Polybutadienoxid (*PBO*) ausgewählt. *PBO* ist aufgrund einer Oxidgruppe polar, so dass man ein System mit attraktiven Wechselwirkungen erhält. Bei den Nanopartikeln handelte es sich um Silica-Partikel, genau wie sie im Kapitel 4.1.1 beschrieben worden sind.

Es wurden insgesamt sechs verschiedene Proben mit Molekulargewichten von 50 kg/mol und 80 kg/mol und Fillerkonzentrationen zwischen 0 und 15 %vol. von der Arbeitsgruppe um Dr. G.J. Schneider vom Forschungsinstitut Jülich präpariert. In der Tabelle 8-1 sind die verschiedenen Proben zusammengefasst dargestellt.

*Tabelle 8-1: Übersicht der untersuchten Proben von PBO mit verschiedenen Molekulargewichten und Fillerkonzentration.*

Probe	Molekulargewicht in kg/mol	Fillerkonzentration in %vol.
<b>PBO-50K</b>	<b>50</b>	<b>0</b>
<b>PBO-50KST5</b>	<b>50</b>	<b>5</b>
<b>PBO-50KST10</b>	<b>50</b>	<b>10</b>
<b>PBO-50KST15</b>	<b>50</b>	<b>15</b>
<b>PBO-80K</b>	<b>80</b>	<b>0</b>

<b>PBO-80KST10</b>	<b>80</b>	<b>10</b>
<b>PBO-80KST15</b>	<b>80</b>	<b>15</b>

Die Polymer und Polymer-Nanokomposite wurden mittels *DSC* und *PALS* untersucht. Es wurde für alle Proben die Glas temperatur mit *DSC* bestimmt und die o-Ps Lebenszeit temperaturabhängig mit konventioneller *PALS* bestimmt.

### 8.1.1 *DSC*-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen

Für die *DSC* Messungen wurden für jede Probe ca. 10 mg des Probenmaterials analysiert. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen. Die Heizkurven wurden in einem Temperaturintervall von -120°C bis -20°C aufgenommen. Als Spülgas wurde Stickstoff mit einer Durchflussmenge von 20 ml/min benutzt.

Die Glas temperatur der Nanokomposite wurde ermittelt, indem die Temperatur bestimmt wurde, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  beim Glasübergang erreicht war.

#### 8.1.1.1 Ergebnisse der *DSC*-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen

In der folgenden Tabelle sind die Glas temperaturen und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität der reinen Polymere und der Nanokomposite dargestellt:



Tabelle 8-2: Glastemperaturen und Änderung der spez. Wärmekapazität des reinen PBOs mit verschiedenen Molekulargewichten und der Polymer-Nanokomposite mit verschiedenen Fillerkonzentrationen.

	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta c_p/(\text{J/g}^\circ\text{C})$
<b>PBO50K</b>	-70.87	0.476
<b>PBO50KST5</b>	-71.14	0.352
<b>PBO50KST10</b>	-72.15	0.369
<b>PBO50KST15</b>	-71.83	0.264
<b>PBO80K</b>	-72.88	0.489
<b>PBO80KST10</b>	-72.83	0.326
<b>PBO80KST15</b>	-71.69	0.323

Die ermittelten Glastemperaturen sind für alle Polymere und Polymer-Nanokomposite im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und damit nicht abhängig vom Molekulargewicht oder dem Silicaanteil. Auffällig ist die Probe PBO50KST5. Bei dieser Probe ist die Änderung der spezifischen Wärmekapazität höher als erwartet.

## 8.2 PALS-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen

Für die Positronenlebenszeitmessungen wurden die Aluminiumpfännchen mit Kaptonfolie (25  $\mu\text{m}$ ) beklebt, um ein eventuelles Auslaufen der Probe während der Messung zu verhindern. In Kapton wird kein Positronium gebildet, so dass die Messergebnisse nicht verfälscht werden. Es wurde eine Positronenquelle mit zwei Aluminiumpfännchen ummantelt, die mit dem zu untersuchenden Polymer bzw. Polymer-Nanokomposit gefüllt worden waren.

Als Positronenquelle wurde  $^{22}\text{Na}$  mit einer Aktivität von ca. 1 MBq benutzt. Die Zählrate betrug ca. 350 counts/s. Um mögliche Fehler zu minimieren wurde für jede Messung die gleiche Quelle benutzt. Es wurde jeweils ein Spektrum mit  $5 \cdot 10^6$  Ereignissen alle  $10^\circ\text{C}$  in einem Temperaturintervall von  $-170^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  aufgenommen. Das Vakuum jeder Messung war immer besser als  $10^{-5}$  mbar. Für die Auswertung der Spektren wurde nur die

Auflösungsfunktion fixiert und keine Dispersion eingeführt. *Fit Variance  $X^2$*  war für jede Messung besser als 1,1.

### 8.2.1 Ergebnisse der PALS-Messungen an Polybutadien-Silica-Nanokompositen

#### 8.2.1.1 Vergleich von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und 80 kg/mol

Zunächst wurde überprüft, ob eine Abhängigkeit der mittleren Hohlraumgröße bzw. der *o*-Ps Lebenszeit vom Molekulargewicht des Polymers vorliegt. Dafür wurden die *o*-Ps Lebenszeiten temperaturabhängig für PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und 80 kg/mol bestimmt. Der Vergleich der *o*-Ps Lebenszeit ist in Abbildung 8-1 dargestellt.

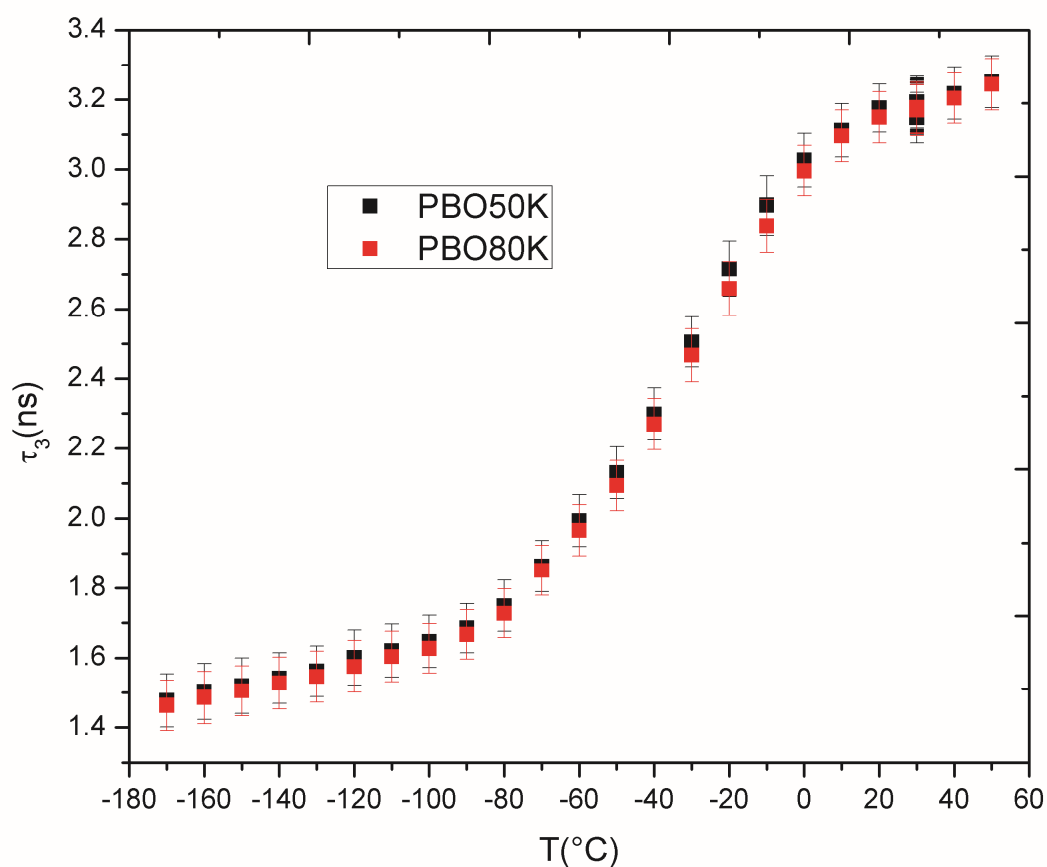


Abbildung 8-1: Vergleich der *o*-Ps Lebenszeit  $\tau_3$  von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und 80 kg/mol

Die Lebenszeiten des *o*-Ps der verschiedenen Polymere sind bei der gleichen Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine systematische Abhängigkeit der Lebenszeiten des *o*-Ps in den Polymeren des Molekulargewichts festzustellen. Die Glastemperatur beider Polymere liegt bei  $T_{g, PALS} = -76^{\circ}\text{C} = 197.15\text{K}$ . Die Abweichung von den mit der DSC bestimmten Glastemperaturen ist durch die langsame Aufheizrate bei den PALS-Messungen zu erklären. Die zweite Änderung der Steigung der Lebenszeit des *o*-Ps findet bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  statt. Hierbei handelt es sich um die sogenannte „Knee-Temperatur“. Bei dieser Temperatur ändert sich die Steigung der Kurve, da die Hohlräume im Polymer auf der Zeitskala der Lebenszeit des *o*-Ps nicht mehr stabil sind. Es handelt sich hierbei also um ein Messartefakt und nicht um eine Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens.

### 8.2.2 Änderung der mittleren Hohlraumgröße durch das Einbringen von Silicananopartikeln in PBO

Es wurden temperaturabhängig die *o*-Ps Lebenszeiten in PBO-Silica-Nanokompositen mit einem Molekulargewicht mit 50 kg/mol und 80 kg/mol des Polymers und verschiedenen Fillerkonzentrationen gemessen, um eine Veränderung im freien Volumen und damit auch die Existenz einer Interphase nachzuweisen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 8-2 und Abbildung 8-3 dargestellt.

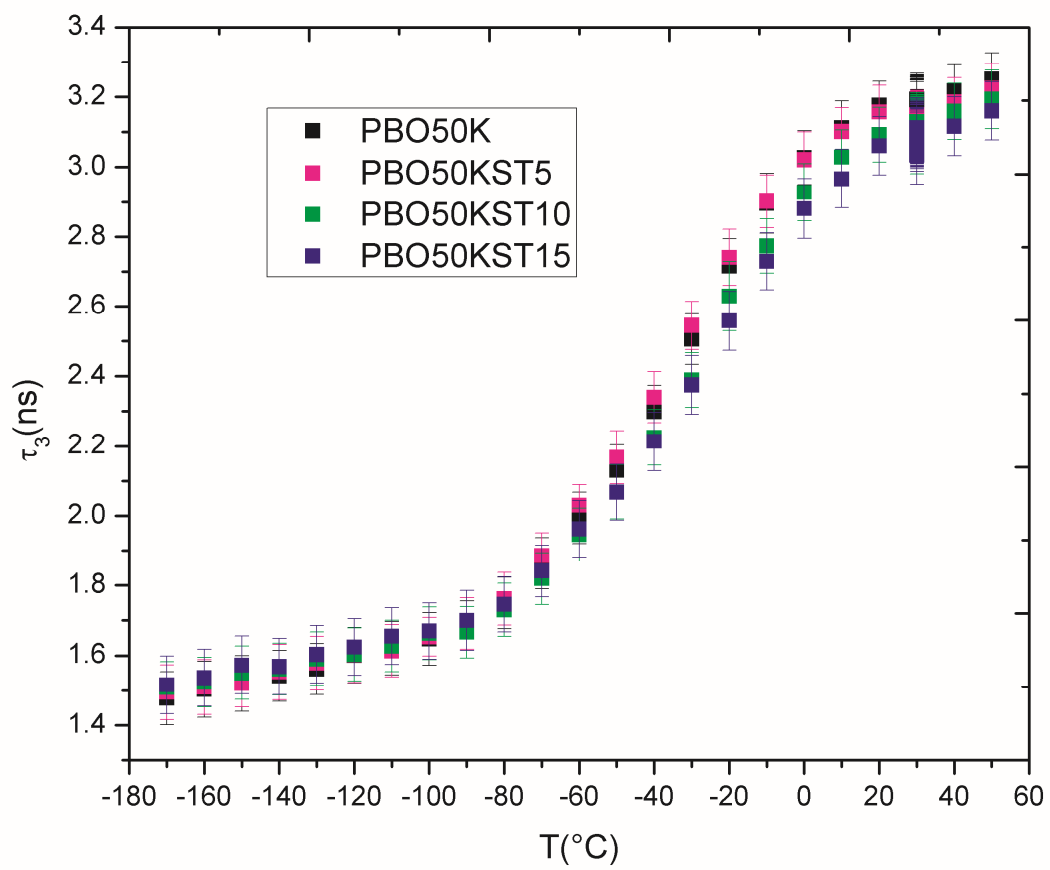


Abbildung 8-2: Vergleich der *o*-Ps Lebenszeiten von PBO mit einem Molekulargewicht von 50 kg/mol und verschiedenen Fillerkonzentrationen

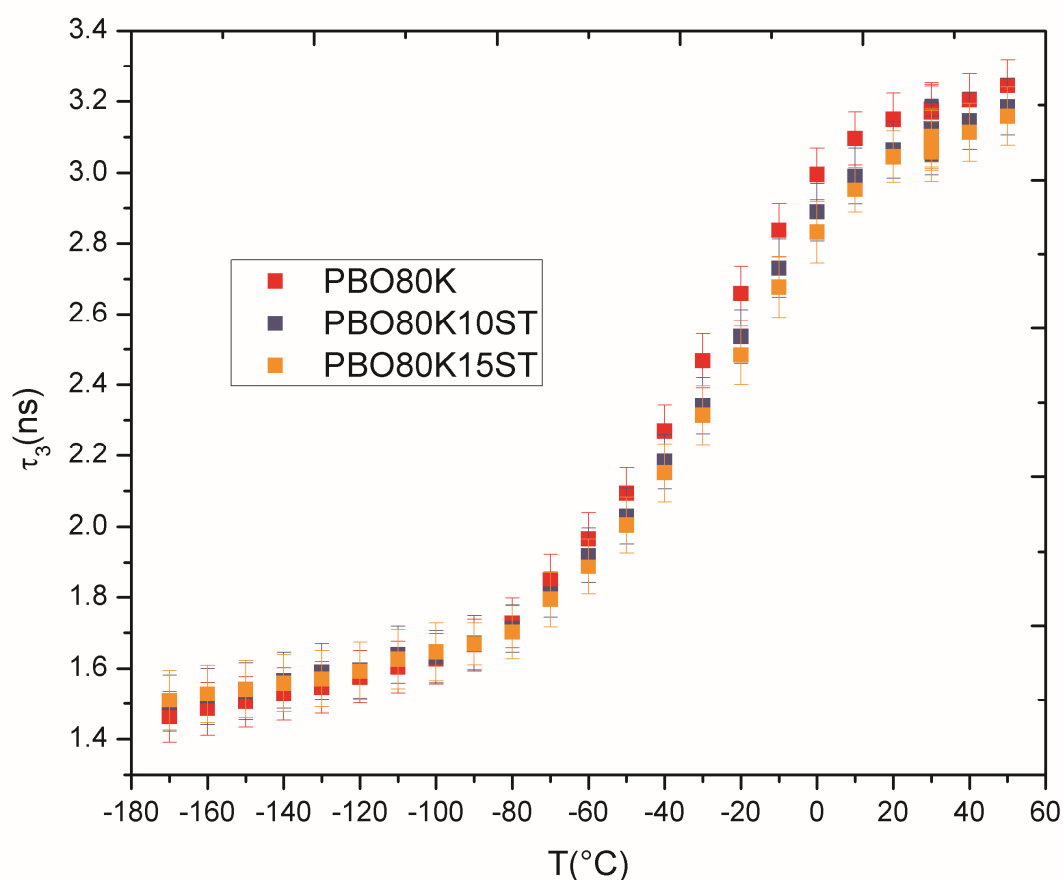


Abbildung 8-3: Vergleich der *o*-Ps Lebenszeiten von PBO mit einem Molekulargewicht von 80 kg/mol und verschiedenen Fillerkonzentrationen

Mit steigender Fillerkonzentration steigen die *o*-Ps Lebenszeiten bei tiefen Temperaturen. Durch das Einbringen der Fillerpartikel steigt die durchschnittliche Hohlraumgröße des freien Volumens bei tiefen Temperaturen somit an. Bei hohen Temperaturen ist der gegenteilige Effekt zu beobachten. Bei hohen Temperaturen sinkt die Lebenszeit des *o*-Ps mit steigender Fillerkonzentration ab, und somit nimmt die durchschnittliche Hohlraumgröße des freien Volumens auch ab. Die Glasübergangstemperaturen sind für alle Proben identisch. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der früheren Messreihe mit PEP und ist darauf zurückzuführen (siehe Kapitel 4.1.4.2), dass es sich um eine Mischlebenszeit aus der Lebenszeit des *o*-Ps im Polymer und der Lebenszeit des *o*-Ps in den Silicapartikeln handelt.

Bei tiefen Temperaturen ist die Lebenszeit des *o*-Ps im Fillermaterial größer als die im Polymer, somit steigt die gemessene Lebenszeit durch das Einbringen der Fillerpartikel an. Ab einer bestimmten Temperatur ist die Lebenszeit des *o*-Ps im Polymer größer als die Lebenszeit des *o*-Ps im Filler, somit sinkt die gemessene Lebenszeit ab. Die Lebenszeit des *o*-Ps des Polymers und des Fillers sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar.

8.3 Fazit: Freies Volumen und Glastemperaturen in Polybutadienoxid-Silica-Nanokompositen mit verschiedenen Molekulargewichten und mit verschiedenen Fillerkonzentrationen

Die Glastemperaturen der PBO-Polymere und der PBO-Silica-Nanokomposite sind bei den DSC-Messungen bei ca.  $-71^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , bei den PALS-Messungen liegen sie bei ca.  $-76^{\circ}\text{C}$ . Die Glastemperatur ist somit nicht abhängig von der Fillerkonzentration oder dem Molekulargewicht der Polymere.

Die Knie-Temperatur aller Polymer und Polymer-Nanokomposite liegt bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  und ist nicht abhängig von der Fillerkonzentration oder dem Molekulargewicht der Polymere.

Durch das Einbringen der Fillerpartikel in die Polymermatrix steigt die durchschnittliche Hohlraumgröße bei tiefen Temperaturen an und bei höheren Temperaturen sinkt sie ab. Es handelt sich wie in den vorherigen Messreihen um eine Mischlebenszeit.

Bei den Messergebnissen ist kein Unterschied zwischen einem System mit schwachen Wechselwirkungen, wie bei den Messungen an den PEP-Silica-Nanokompositen, und einem System mit starken Wechselwirkungen zwischen Polymer und Filler festzustellen. Die Existenz einer Interphase in Polymer-Nanokompositen ist somit unabhängig von Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Polymerketten.

## 9 Danksagung

Ich möchte mich ausdrücklich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. K. Rätzke für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung bedanken. Nur durch die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen und seine konstruktive Kritik war die Erstellung dieser Dissertation möglich.

Einen großen Dank möchte ich dem Lehrstuhlinhaber Prof. Dr. F. Faupel für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die langjährige konstruktive Zusammenarbeit aussprechen, aber auch für die Hilfe bei den im Rahmen dieser Dissertation gemachten Veröffentlichungen.

Bei der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1369 „Polymer-Festkörper-Kontakte: Grenzflächen und Interphasen“ bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. T. Koschine für die enge Zusammenarbeit, für die vielen konstruktiven Diskussionen und die große Hilfe bei der Erstellung dieser Dissertation.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Dr. S. Harms für die Einführung in die Positronenlebenszeitspektroskopie, die Beantwortung unzähliger Fragen und die Hilfe bei der Auswertung der PALS-Spektren.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei unseren Kooperationspartnern bedanken. Namentlich möchte an dieser Stelle Dr. G.J. Schneider vom Forschungszentrum Jülich, Dr. N. Oshima und B. O'Rourke vom AIST in Tsukuba, Dr. W. Egger und Dr. L. Ravelli von der Bundeswehrakademie München und Prof. Dr. W. Steffen vom Max-Planck-Institut in Mainz nennen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dipl.-Ing. S. Rehders und C. Ochmann für die Hilfe bei technischen Problemen bedanken.

Für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten und das Anleiten zum organisierten Arbeiten möchte ich S. Kastaun aus dem Sekretariat ganz herzlich danken.

Allen weiteren nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Materialverbunde, am Lehrstuhl für Funktionale Nanomaterialien und am

Lehrstuhl für „Nanochemistry and Nanoengineering“ danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Außerdem möchte ich mich bei I. Paulowicz für die angenehme Zusammenarbeit und die entstandene Freundschaft bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die immer an mich geglaubt hat und ohne deren Unterstützung es niemals zur Erstellung dieser Dissertation gekommen wäre.

Als letztes möchte ich mich noch bei meiner Freundin bedanken, die mich mit ihren aufmunternden Worten und ihrer Unterstützung durch diese anstrengende Zeit gebracht hat.