

**Freies Volumen in  
Membranpolymeren –  
Positronenannihilationslebensdauer-  
spektroskopie an ausgewählten  
Systemen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

**Jan Kruse**

Kiel  
2007

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. K. Rätzke  
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Föll  
3. Gutachter: Prof. Dr. G. Dlubek  
Datum der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 2007

Meinen Eltern



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen Polymere und Membranen</b>	<b>5</b>
2.1 Polymere: Aufbau und Klassifikation . . . . .	5
2.2 Freies Volumen in Polymeren . . . . .	7
2.2.1 Messmethoden des freien Volumens . . . . .	8
2.3 Der Glasübergang . . . . .	10
2.4 Freies Volumen und Diffusion . . . . .	12
2.5 Membranen . . . . .	13
2.5.1 Charakteristische Kennwerte von Membranen . . . . .	14
2.5.2 Membraneigenschaften von Kompositmaterialien . . . . .	19
2.5.3 Experimentelle Bestimmung von Membraneigenschaften . . . . .	19
2.6 Fragestellungen der vorliegenden Arbeit . . . . .	21
<b>3 PALS: Grundlagen und Anwendung</b>	<b>23</b>
3.1 Positronen und Positronium . . . . .	23
3.1.1 Positronen in Festkörpern . . . . .	24
3.1.2 Positronium . . . . .	25
3.1.3 Mobilität des Positroniums . . . . .	26
3.1.4 para- und ortho-Positronium . . . . .	27
3.1.5 o-Ps-Quenching und Pick-Off-Annihilation . . . . .	29
3.2 Lebensdauern und Lochgrößen . . . . .	30
3.3 Messtechnik: Aufbau und Durchführung . . . . .	33
3.3.1 Positronenquellen und Probenherstellung . . . . .	33
3.3.2 Aufbau eines PALS-Messstands . . . . .	35
3.3.3 Resultat einer PALS-Messung . . . . .	37
3.3.4 Modifikationen der Messapparatur . . . . .	37
3.3.5 Durchführung der Experimente . . . . .	39
3.4 Auswertung der PAL-Spektren . . . . .	39
3.4.1 Mathematisches Modell und Parameter . . . . .	40
3.4.2 Kriterium für die Anpassung . . . . .	42
3.4.3 Auswertung der graphischen Ausgabe von LT9.0 . . . . .	42
3.4.4 Andere Programme zur Spektrenauswertung . . . . .	44
3.5 Anzahl der Lebensdauerkomponenten in Polymeren . . . . .	45
3.5.1 Diskussion in der vorliegenden Arbeit . . . . .	46
<b>4 Polyphenylenoxid-C<sub>60</sub> Nanokompositmembranen</b>	<b>47</b>

4.1	Einleitung . . . . .	47
4.2	Beschreibung des Probenmaterials . . . . .	48
4.3	Durchführung der Messungen . . . . .	51
4.4	Ergebnisse der PALS an PPO-C <sub>60</sub> . . . . .	51
4.4.1	Reines PPO . . . . .	51
4.4.2	PPO mit C <sub>60</sub> ohne kovalente Anbindung . . . . .	52
4.4.3	PPO mit C <sub>60</sub> , kovalent angebunden . . . . .	55
4.4.4	Zwischenstufen: PPO-Br und PPO-N <sub>3</sub> . . . . .	56
4.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	58
4.5.1	Deutung des Intensitätsverlaufs . . . . .	58
4.5.2	Bezug der Deutung zu den bisherigen Untersuchungen . . . . .	60
4.5.3	Ausblick auf zukünftige Untersuchungen . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Polyphenylenoxid-Boltorn H40 Nanokompositmembranen</b>	<b>63</b>
5.1	Beschreibung des Probenmaterials . . . . .	64
5.2	Durchführung der Messungen . . . . .	65
5.3	Ergebnisse der PALS an PPO-H40 . . . . .	66
5.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	68
5.4.1	Freies Volumen in PPO-H40-Membranen . . . . .	68
5.4.2	Vergleich mit Ergebnissen anderer Methoden . . . . .	69
5.4.3	Ausblick auf mögliche Folgeuntersuchungen . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Teflon AF-Membranen</b>	<b>71</b>
6.1	Motivation der Untersuchungen an Teflon AF . . . . .	71
6.2	Durchführung der Messungen . . . . .	77
6.3	Anzahl und Verteilung von o-Ps-Lebensdauern . . . . .	77
6.3.1	Teflon AF 1600 . . . . .	79
6.3.2	Teflon AF 2400 . . . . .	81
6.4	Temperaturabhängigkeit der PAL-Spektren . . . . .	83
6.4.1	Teflon AF 1600 . . . . .	83
6.4.2	Teflon AF 2400 . . . . .	84
6.5	Deutung der Temperaturabhängigkeiten . . . . .	87
6.5.1	Ausblick auf zukünftige Untersuchungen . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Polymers of Intrinsic Microporosity PIM</b>	<b>89</b>
7.1	Proben und Versuchsführung . . . . .	91
7.2	Lebensdauervertelung in PIM . . . . .	92
7.3	Lochgrößen in PIM . . . . .	93
7.4	Temperaturabhängigkeiten der PALS in PIM . . . . .	94
7.5	Kühlratenabhängigkeit der PALS-Parameter in PIM-1-CH <sub>3</sub> OH . . . . .	98
7.6	Thermische Längenausdehnung in PIM-7 . . . . .	98
7.7	Interpretation des o-Ps-Lebensdauerungsverlaufs in PIM . . . . .	99
7.7.1	Ausblick auf zukünftige Untersuchungen . . . . .	102

<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>123</b>
<b>A Verteilungsfunktionen: mathematische Grundlagen und Berechnungen</b>	<b>125</b>
A.1 Die logarithmische Normalverteilung . . . . .	125
A.2 Verteilungen von Lochradien . . . . .	128
A.3 Verteilungen von Lochvolumina . . . . .	129
<b>B Berechnung des Molekülabstands in PPO-C<sub>60</sub> Kompositmembranen</b>	<b>131</b>
<b>C PALS in leitfähigen Polymeren</b>	<b>135</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen . . . . .	6
2.2	Modell des freien Volumens nach Vrentas und Duda . . . . .	11
2.3	Schematische Darstellung der Wechselbeziehung von Permeabilität und Permselectivität (Robeson-Plot) . . . . .	18
2.4	Schematische Darstellung eines Time-Lag-Experiments . . . . .	20
3.1	Eindimensionale Darstellung des Tao-Eldrup-Modells . . . . .	31
3.2	Graphische Auftragung der Tao-Eldrup-Formel . . . . .	32
3.3	Zerfallsschema Na-22 . . . . .	34
3.4	Sandwich-Geometrie einer Probe für die PALS . . . . .	35
3.5	Schematischer Aufbau eines PALS-Messstandes . . . . .	36
3.6	Beispiel für ein PAL-Spektrum . . . . .	38
3.7	Residuenverteilung der Analyse mit LT9.0 . . . . .	43
4.1	Permeabilitäten in PPO-C <sub>60</sub> -Kompositmembranen . . . . .	49
4.2	PAL-Histogramme für reines PPO aus Chloroform und Chlorbenzol . . .	52
4.3	PAL-Spektrum von PPO-C <sub>60</sub> dispergiert . . . . .	53
4.4	Lebensdauern und Intensitäten in PPO mit dispergiertem C <sub>60</sub> . . . . .	54
4.5	Lebensdauern und Intensitäten in PPO mit kovalent angebundenem C <sub>60</sub> .	56
4.6	Positronenzerfallsspektren von PPO-Br und PPO-N <sub>3</sub> . . . . .	57
5.1	Permeabilitäten in PPO-H40-Membranen . . . . .	64
5.2	Struktur des starkverzweigten Polymers Boltorn H40 . . . . .	65
5.3	PAL-Spektren von PPO-H40 . . . . .	67
5.4	Lebensdauern und Intensitäten in PPO-H40 Kompositmembranen . . . .	67
6.1	Struktur des Copolymers Teflon AF . . . . .	72
6.2	Lochgrößenverteilungen in Teflon AF nach Hofmann et al. . . . .	73
6.3	Verschiedene Szenarien der Positronenlebensdauern am Glasübergang . .	76
6.4	Radienwahrscheinlichkeitsdichten von Teflon AF 1600 bei 30 °C . . . . .	80
6.5	Radienwahrscheinlichkeitsdichten von Teflon AF 2400 bei 30 °C . . . . .	82
6.6	Temperaturabhängigkeit der PALS-Parameter bei Teflon AF 1600 . . . .	84
6.7	Temperaturabhängigkeit der PALS-Parameter bei Teflon AF 2400 . . . .	85
6.8	Temperaturabhängigkeit Teflon AF 2400: Vergleich monomodal gegen bimodal . . . . .	87
7.1	Strukturformeln der Bestandteile von PIM-1 . . . . .	89
7.2	3D-Simulation der Struktur von PIM-1 . . . . .	90
7.3	Verhältnisse $\sigma_3/\tau_3$ für PIM . . . . .	93
7.4	Lochradien- und -volumenverteilungen in PIM . . . . .	94

7.5	Temperaturabhängigkeit der o-Ps-Lebensdauer in PIM . . . . .	95
7.6	Temperaturabhängigkeit der o-Ps-Intensitäten in PIM . . . . .	96
7.7	Temperaturabhängigkeit der LT-Dispersionen in PIM . . . . .	97
7.8	Kühlratenabhängigkeit der PALS in PIM-7 . . . . .	98
7.9	Thermische Längenausdehnung in PIM-7 . . . . .	99
A.1	Wahrscheinlichkeitsdichten zweier experimenteller Datensätze logarithmisch normalverteilter Lebensdauerverteilungen . . . . .	128
A.2	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen von Zerfallsrate, Lebensdauer, Lochradius und -volumen . . . . .	130
B.1	Schematische Darstellung: Volumenanteil von C <sub>60</sub> in PPO . . . . .	132
C.1	PAL-Spektren von Polyanilin im Vergleich mit anderen Materialien . . . . .	136
C.2	PAL-Spektren von Polyanilin zweier verschiedener Leitfähigkeiten . . . . .	136
C.3	PAL-Spektren von Polyanilin bei 30 °C und -170 °C . . . . .	137
C.4	Temperaturabhängigkeit der Positronenebensdauer in Polyanilin . . . . .	138

# 1 Einleitung

Nicht nur die Luft der Erdatmosphäre und gasförmige fossile Brennstoffe, sondern auch viele Abgase und industrielle Produkte bestehen aus Mischungen verschiedener Gase. In vielfältigen Einsatzbereichen wird die Trennung der Bestandteile oder eine An- bzw. Abreicherung einzelner Komponenten angestrebt. Ein Beispiel hierfür ist die Abtrennung von Luftbestandteilen [1], wie die Anreicherung des Luftsauerstoffgehalts für medizinische Zwecke. Ein weiterer Bereich, in dem die Trennung von Gasen eine wachsende Bedeutung erwarten lässt, ist die Abreicherung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus industriellen Abgasen [2].  $\text{CO}_2$  gilt als Hauptursache der Erderwärmung durch den Treibhauseffekt und könnte in Zukunft in Kraftwerken, die fossile Brennstoffe verbrennen, zurückgehalten werden, statt in die Atmosphäre zu gelangen.

Etablierte Trennverfahren umfassen die Verflüssigung bzw. Destillation, Adsorption und Absorption der Komponenten eines Gasgemisches. Wachsende Bedeutung gewinnen darüberhinaus Membranverfahren, die auf den unterschiedlichen Permeabilitäten, also Durchlässigkeiten verschiedener Gase beruhen. Die Vorteile der Membrantechnik bestehen in dem kontinuierlichen Prozess und der Unabhängigkeit von Verbrauchsmaterialien wie Absorberchemikalien. Weiterhin ist in der Regel der Energieeinsatz vergleichsweise gering. Eine einfache Einteilung bekannter Membranmaterialien kann anhand der Stoffklassen vorgenommen werden. Im Bereich der anorganischen Membranen [3, 4] finden sich Metalle wie Palladium [5] und Silber [6], Keramiken und Kohlenstoffmembranen [7]. Der Bereich der organischen Membranen wird von Polymeren dominiert. Eine vergleichende Übersicht ist in [8] zu finden.

Polymermembranen werden intensiv erforscht und finden auch vielfältige technologische Anwendung [9–14]. Allgemein gilt eine Wechselbeziehung zwischen der Permeabilität einer Membran und ihrer Selektivität; eine hohe Durchlässigkeit geht einher mit einer geringen Reinheit des Permeats und umgekehrt. Diese Beziehung wurde von L. M. Robeson durch graphische Auftragung in Form der „Robeson-Grenze“ formuliert [15], welche seither als Maßstab für die Leistungsfähigkeit eines Membranpolymers herangezogen wird.

In den Robeson-Diagrammen für Gaspaare einfacher Gase wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2$  wird die obere Grenze hauptsächlich durch glasartige Polymere definiert, wogegen viskoelastische Polymere tendenziell niedrigere Kombinationen von Permeabilität und Selektivität zeigen. Eine zentrale Größe für die Charakterisierung von Membranen ist das *freie Volumen* in der Polymerstruktur, da dieses die Diffusivität der Gasatome in der Membran und somit die Permeabilität maßgeblich beeinflusst [16]. In glasartigen Polymeren dominieren darüberhinaus die unterschiedlichen Diffusivitäten verschiedener Gase die Selektivität der Membran. Folglich ist, wie bereits der Titel der vorliegenden Arbeit impliziert, die experimentelle Bestimmung des freien Volumens in ausgewählten Membranpolymeren Gegenstand dieser Arbeit.

Eine etablierte Technik zur Messung des freien Volumens in Polymeren ist die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) [17]. Kernstück der PALS ist das

Positron als Sonde für die lokale Elektronendichte im Festkörper, da diese die Zeitspanne bis zur Annihilation beeinflusst. Ein PALS-Messstand am Lehrstuhl für Materialverbunde wurde von C. Nagel aufgebaut [18] und seitdem im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte verwendet und modifiziert. Alle bisherigen Untersuchungen wurden allerdings an Materialien durchgeführt, die maximale Lebensdauern deutlich unter 5 ns aufwiesen. Für die in der vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Polymere mit besonders hohem freien Volumen war folglich unter anderem der Messbereich zu erweitern, um auch längere Lebensdauern fehlerfrei detektieren zu können.

Die Auswertung der aufgezeichneten PAL-Spektren wurde am Lehrstuhl für Materialverbunde bislang mit Hilfe der Programme PATFIT und MELT vorgenommen. Unter anderem motiviert durch eine neu aufgebaute Kooperation mit Prof. G. Dlubek (ITA Institut für Innovative Technologien, Köthen) wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit die Analyse mit dem Programm LT9.0 [19] etabliert. Insbesondere die Form der Lebensdauerwahrscheinlichkeitsdichtefunktion wird vor dem Hintergrund einer in der Literatur kontrovers geführten Diskussion untersucht. Sowohl die Modifikationen der Messapparatur als auch die Grundlagen der Spektrenauswertung sind in Kapitel 3 ausgeführt.

Viele verschiedene Polymere gelten als mögliche Kandidaten für zukünftige Membrananwendungen. Nimmt man die verschiedenen Möglichkeiten der chemischen Modifikation, der Herstellung von Kompositmembranen oder der Kombination verschiedener Schichten zu einer asymmetrischen Membran hinzu, so können auch Lehrbücher und Übersichtsartikel meist nur Teile des derzeitigen Forschungs- und Entwicklungsstands wiedergeben. Die vorliegende Arbeit umfasst deshalb Untersuchungen an vier ausgewählten Membranpolymersystemen. Diese besitzen einerseits großes Potential für Anwendungen in Membranen, sind aber andererseits auch geeignet, Einblick in die Anwendung der PALS an Polymeren mit besonders hohem freien Volumen zu geben. Im einzelnen werden Untersuchungen an folgenden Systemen präsentiert:

- Die Herstellung neuartiger Nanokompositmaterialien verspricht auch in der Membrantechnologie Entwicklungsfortschritte. Im Rahmen einer Kooperation mit der *Membrane Technology Group* der Universität Twente in Holland wurde das Polymer Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylloxid) (PPO) durch Ankopplung von  $C_{60}$ -Molekülen („Buckyballs“) modifiziert. Der beobachtete Zugewinn an Permeabilität wird in Kapitel 4 mit dem freien Volumen nach der PALS-Methode verglichen. Besonders zwischen der kovalenten Anbindung des  $C_{60}$  und der einfachen Dispergierung bestehen deutliche Unterschiede. Die hohe Elektronenaffinität der  $C_{60}$ -Moleküle zeigt dabei großen Einfluss auf die Messmethode.
- Ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Universität Twente wurde das gleiche Polymer mit dem starkverzweigten Polymer Boltorn-H40 vermischt, welches im Gegensatz zu  $C_{60}$  nicht als undurchdringbar für kleine Gasmoleküle gilt. Vorausgegangene Permeabilitätsmessungen haben gezeigt, dass nur bei geringen Konzentrationen von Boltorn H40 erhöhte Permeabilitäten auftreten. Bei höheren H40-Konzentrationen dagegen sinken die Permeabilitäten unter die des reinen Polymers. Mit der PALS soll gezeigt werden, ob dieser Effekt lediglich auf die durch H40-Agglomerate

---

verlängerten Diffusionswege (Tortuosität) zurückzuführen ist, oder ob das freie Volumen ebenfalls diesen Trend zeigt. Die entsprechenden Untersuchungen sind in Kapitel 5 beschrieben.

- Teflon AF-Copolymere zeichnen sich neben guten mechanischen Eigenschaften und hoher thermischer und chemischer Beständigkeit durch extrem hohe Permeabilitäten kleiner Gasmoleküle wie z. B. O<sub>2</sub> aus. Bisher verfügbare Literaturwerte der PALS an Teflon AF deuten auf ein besonders hohes freies Volumen hin. Einerseits soll Teflon AF in dieser Arbeit als Modellsystem dienen, um anhand detaillierter Spektrenanalysen die Hypothese einer bimodalen Lochgrößenverteilung und deren Sichtbarkeit in der PALS zu überprüfen. Andererseits nimmt Teflon AF unter den Polymeren mit sehr hohem freiem Volumen dadurch eine Sonderstellung ein, dass es einen Glasübergang unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur besitzt. Erstmals werden im Rahmen dieser Arbeit die Polymere Teflon AF 1600 und AF 2400 temperaturabhängig sowohl im glasartigen als auch im viskoelastischen Zustand untersucht.

Durchgeführt wurde dieses Forschungsprojekt in Zusammenarbeit mit Prof. Yu. P. Yampol'skii und Prof. V. P. Shantarovich, Russische Akademie der Wissenschaften in Moskau, und Prof. G. Dlubek, ITA Köthen. Weiterhin fanden die Experimente und ein Teil der Auswertungen im Rahmen der Diplomarbeit von Dipl.-Ing. M. Rudel statt. Durchführung und Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kapitel 6 zu finden.

- Eine noch sehr junge Entwicklung in der Polymersynthese sind die *Polymers of Intrinsic Microporosity* (PIM,[20]). Charakteristisch ist für diese Polymere, dass überhaupt keine freien Rotationszentren vorhanden sind. Die Polymerkette besteht aus starren leiterartigen Monomeren sowie sogenannten Spirozentren, die einen Winkel in die Kette einfügen. Die geringe Flexibilität lässt eine sehr ineffiziente Packung des hochgradig amorphen Polymers erwarten, folglich auch ein hohes freies Volumen. Untersuchungen des freien Volumens mit der PALS waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch nicht veröffentlicht und sollen somit im Zusammenhang mit dieser Arbeit erstmals publiziert werden. Neben der Frage nach Anzahl und Absolutwerten der Lebensdauer wird auch die Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer untersucht.

Die Untersuchungen wurden in Kooperation mit der University of Manchester, der Cardiff University sowie dem GKSS-Forschungszentrum Geesthacht durchgeführt. Ein Teil der Untersuchungen wurde im Rahmen der Master-Thesis von M.Sc. R. Lima de Miranda durchgeführt. Kapitel 7 beschreibt dieses Forschungsprojekt.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Themengebiete ist jedem dieser Bereiche eine separate Motivation und Erläuterung der Fragestellung im jeweiligen Kapitel vorangestellt. Folglich werden in Kapitel 2 lediglich allgemeine Grundlagen über Polymere und Membranen vorgestellt. Ebenso werden die Ergebnisse auch im direkten Anschluss an die Ergebnispräsentation diskutiert, so dass das anschließende Kapitel 8 direkt eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit liefert.



# 2 Polymere: Freies Volumen, Glasübergang und Membrananwendungen

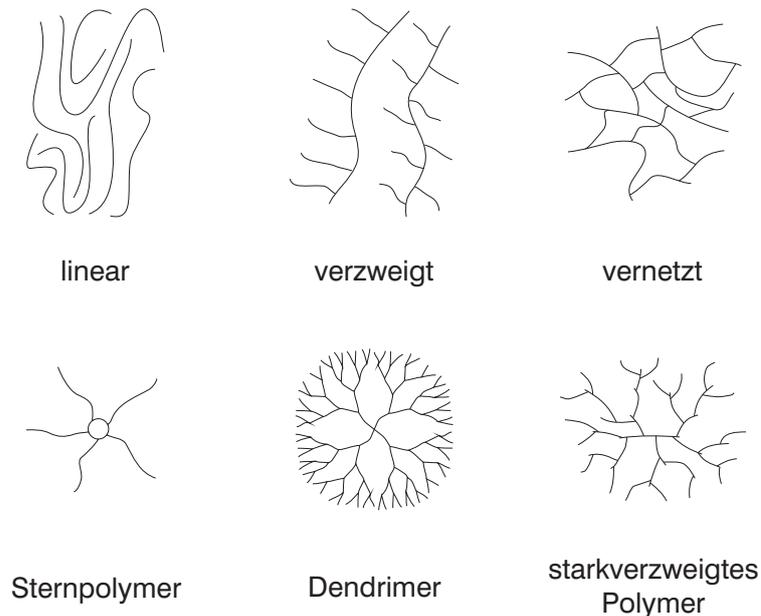
Da die vorliegende Arbeit die Charakterisierung des freien Volumens in Membranpolymeren behandelt, sollen in diesem Kapitel einige Grundlagen zu diesem Themenbereich erläutert werden. Nach einer kurzen Übersicht zur Einordnung der untersuchten Polymere in allgemeine Klassifikationen wird das freie Volumen als wichtige Größe, die viele andere Eigenschaften beeinflusst, vorgestellt werden. Eng damit verbunden ist das Phänomen des Glasübergangs in Polymeren. Außerdem soll ein Abschnitt über die Grundlagen und Anwendungen von Membranen die Wichtigkeit der Bestimmung des freien Volumens in Polymermembranen verdeutlichen.

## 2.1 Polymere: Aufbau und Klassifikation

Als *Polymer* bezeichnet man lange Molekülketten, die aus einzelnen, sich wiederholenden Bausteinen, den sogenannten *Monomeren* zusammengesetzt sind. Sind es nur wenige Monomere, aus denen das Molekül besteht, so spricht man von einem *Oligomer*. Polymere kommen in der Natur z. B. in Form von Kautschuk oder Cellulose vor. Die Möglichkeiten, Polymere aus Monomeren zu synthetisieren, sind vielfältig und werden in zahlreichen Lehrbüchern und Nachschlagewerken umfangreich diskutiert [21–23].

Die Einteilung von Polymeren in Klassen kann nach verschiedenen Gesichtspunkten vorgenommen werden. Eine Unterscheidung nach dem Molekülaufbau steht in engem Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften. Die einfachste Form der Molekülkette ist der *lineare* Aufbau. Befinden sich an einer Hauptkette noch Seitenketten, so spricht man von *verzweigten* Polymeren. Wenn viele Ketten über Knotenpunkte miteinander verbunden sind (uns es somit keine „Hauptkette“ gibt), wird das Polymer als *vernetzt* bezeichnet. Schematische Zeichnungen dieser Architekturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bindet man drei oder mehr Moleküle oder Oligomere an ein zentrales Atom oder Molekül an, so entsteht ein *Sternpolymer*. Wenn die vom Zentrum ausgehenden Arme des Sternpolymers so fortgesetzt werden, dass eine regelmäßige Verzweigung entsteht, dann wird das Molekül als *Dendrimer* bezeichnet. Charakteristisches Merkmal eines Dendrimers ist die regelmäßige, symmetrische Geometrie des Moleküls. Die jeweiligen Verzweigungsstufen werden als *Generationen* bezeichnet, da Dendrimere häufig schrittweise von einem Zentralbaustein aus synthetisiert werden. Wird ein Sternpolymer verzweigt fortgesetzt, ohne dass die Verzweigungen symmetrisch sind (also nicht alle Anknüpfungspunkte einer Generation im folgenden Schritt abgesättigt werden), so spricht man von



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen. Neben den drei „Standardstrukturen“ linear, verzweigt und vernetzt ist der Aufbau eines Sternpolymers gezeigt, bei dem drei oder mehr Moleküle bzw. Ketten an eine Kernbaustein gekoppelt sind. In Dendrimeren wird ein Sternpolymer symmetrisch verzweigt fortgesetzt. Starkverzweigten Polymeren fehlt diese Symmetrie.

einem starkverzweigten Polymer (*hyperbranched polymer* [24]). Weitere Details zu diesen starkverzweigten Polymeren sind an geeigneter Stelle in Abschnitt 5.1 angeführt.

Große Bedeutung für viele Werkstoffeigenschaften hat besonders bei nicht vernetzten Polymeren die Mikrostruktur. Wie z. B. Metalle oder Salze können auch Polymere im festem Zustand durch entsprechende Anordnung benachbarter Ketten eine geordnete Struktur bilden, also kristallisieren. In der Regel ist die kristalline Anordnung thermodynamisch begünstigt. Hochgradig kristalline Polymere jedoch sind aus verschiedenen Gründen selten. Einerseits verursacht die Kettenstruktur viele Kristallbaufehler, wenn Ketten im Kristall enden oder die gleiche Kette an einem anderen Ort in den gleichen oder einen anderen Kristallit eingebaut wird. Die Konsequenz sind in der Regel Kristallite, die als Sphärolithe bezeichnet werden und aus einer radialen Anordnung von kristallinen Lamellen bestehen. Zwischen den Lamellen und zwischen den Sphärolithen befinden sich amorphe Bereiche.

Andererseits ist aufgrund der großen Moleküle eine hohe Aktivierungsenergie für Diffusionsprozesse nötig, so dass unterhalb der Erstarrungstemperatur häufig aus kinetischen Gründen amorphe Mikrostrukturen vorliegen. Entsprechend kann die Kristallisation durch Tempern gefördert werden (u. a. auch im später untersuchten Polyphenylenoxid [25]), aber auch durch die Einwirkung von Lösemitteln, welche die Kettenbeweglichkeit erhöhen [26]. Ein weiterer interessanter Aspekt ist der potentiell stark beeinflusste Kris-

tallisationsmechanismus, wenn Nanopartikel im Polymer verteilt sind und die Bildung und das Wachstum von Sphärolithen beeinflussen [27].

Am Anfang dieses Abschnittes wurde definiert, dass ein Polymer aus einer Aneinanderkettung sich wiederholender Monomere besteht. Aus der Sicht der Polymersynthese allerdings existiert kein Grund, weswegen nur eine einzelne Art von Monomer die Kettenstruktur bilden sollte. Besteht eine Molekülkette aus lediglich einer Sorte von Monomeren, so spricht man von einem *Homopolymer*. Wenn jedoch verschiedene Monomere die Kette bilden, dann wird das Polymer als *Copolymer* bezeichnet. In einem Copolymer spielt die Verteilung der Monomere entlang der Kette eine wichtige Rolle. Im Falle des im Abschnitt 6 untersuchten Copolymers Teflon AF sind die zwei Monomere TFE und BDD (siehe Details ab Seite 71) zufällig verteilt.

## 2.2 Freies Volumen in Polymeren

Eine Größe mit weitreichendem Einfluss auf viele Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Polymeren ist das *freie Volumen*. Im Allgemeinen soll das freie Volumen ein Maß für die Differenz zwischen dem Volumen einer Stoffmenge und der Summe des Volumens beschreiben, das die einzelnen Bestandteile einnehmen. Ursprünglich wurde der Begriff des freien Volumens im Zusammenhang mit Flüssigkeiten eingeführt [28, 29]. Generell wird bei den Betrachtungen vom spezifischen Volumen eines Stoffes ausgegangen, also  $V_{\text{sp}} = \rho^{-1}$ . Dieses kann aufgeteilt werden in zwei Anteile, das *besetzte* Volumen  $V_{\text{occ}}$  (*occupied*) und das *unbesetzte* oder *freie* Volumen  $V_{\text{f}}$

$$V_{\text{sp}} = V_{\text{occ}} + V_{\text{f}}, \quad (2.1)$$

ohne dass bereits eine qualitative oder gar quantitative Aussage über die physikalische Bedeutung des besetzten Volumens zu treffen ist.

Eine einheitliche präzise Definition für das freie Volumen existiert entsprechend ebenfalls nicht. Eine Einteilung in verschiedene Möglichkeiten, freies Volumen zu definieren und zu berechnen, wurde von Bondi [30] vorgeschlagen. Eine Definition beschreibt das *freie* oder *unbesetzte* Volumen  $V_{\text{f}}$  als Differenz zwischen dem spezifischen Volumen  $V_{\text{sp}}(T)$  bei der Temperatur  $T$  und dem Van-der-Waals-Volumen der Atome oder Moleküle im Testvolumen:

$$V_{\text{f}} = V_{\text{sp}} - V_{\text{vdW}} \quad (2.2)$$

Diese Formel basiert auf der Annahme, dass Atome oder funktionelle Gruppen durch eine Van-der-Waals-Kugel beschrieben werden können, einige Radien sind in [31] tabelliert. Diese Daten werden z. B. durch Röntgenbeugungsmessungen oder aus gaskinetischen Streuquerschnitten gewonnen. Die Definition entstammt ebenfalls der Forschung am freien Volumen in Flüssigkeiten. Für Polymere wird das Van-der-Waals-Volumen nach der Gruppenbeitragsmethode berechnet und mit einem Korrekturfaktor versehen [32]:

$$V_{\text{f, Polymer}} = V_{\text{sp}} - 1,3 V_{\text{vdW}} \quad (2.3)$$

Diese Definition ist aufgrund ihrer Einfachheit sehr beliebt. Allerdings sind die Van-der-Waals-Radien ohne Temperaturabhängigkeit definiert. Weiterhin ist die Anwendbarkeit dadurch eingeschränkt, dass die Formel nur für glasartige Polymere gilt. Die zweite Definition des freien Volumens wurde von Hildebrand eingeführt [33, 34]. Bezeichnet wird das Expansionsvolumen

$$V_E(T) = V(T) - V_0, \quad (2.4)$$

wobei  $V_0$  das extrapolierte spezifische Volumen der kristallinen Phase bei  $T=0\text{ K}$  ist. Das Expansionsvolumen ist demnach zusätzliches freies Volumen, das durch thermische Ausdehnung erzeugt wird. Das Expansionsvolumen ist immer geringer als das unbesetzte Volumen. Für Flüssigkeiten wurde eine Methode vorgeschlagen, den Term  $V(T) - V_0$  mit einer modifizierten Form der Van-der-Waals-Gleichung zu berechnen [35].

Eine dritte Definition des freien Volumens geht ebenfalls auf Hildebrand zurück [30]. Das *Fluktuationenvolumen* bezeichnet das Volumen, das vom Schwerpunkt eines Moleküls infolge seiner thermischen Vibration überstrichen wird. Diese Definition entspricht derjenigen, die Eyring und Lennard-Jones für das freie Volumen verwenden [28, 36].

Unabhängig von den oben aufgeführten unterschiedlichen Definitionen des freien Volumens wird häufig statt eines absoluten Wertes für das freie Volumen das *anteilige* oder *relative freie Volumen* (*fractional free volume*) berechnet:

$$V_{f, \text{ anteilig}}(T) = \frac{V_f(T)}{V(T)} \quad (2.5)$$

Die drei oben genannten Modelle beinhalten zwar bereits zum Teil eine Temperaturabhängigkeit, über den Verlauf der Größen mit steigender bzw. sinkender Temperatur allerdings wurde noch nichts ausgesagt. Überlegungen zur Beteiligung der jeweiligen Anteile an der thermischen Ausdehnung bilden die Grundlage für erweiterte Modelle. Der zentrale Ansatzpunkt für alle weiteren Modelle ist die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des spezifischen Volumens am *Glasübergang*. Da dieser im Abschnitt 6 über Teflon AF bezüglich des freien Volumens experimentell charakterisiert werden soll, werden die zugehörigen Modelle in einem eigenen Unterkapitel ab Seite 10 behandelt.

### 2.2.1 Messmethoden des freien Volumens

Eine häufig angewandte Methode zur Charakterisierung des makroskopischen freien Volumens ist die *PVT*-Methode, bei der das spezifische Volumen  $V$  einer Stoffprobe als Funktion der Temperatur  $T$  und des Drucks  $P$  aufgezeichnet wird. Sowohl thermische Expansion als auch Kompressibilität werden dem freien Volumen zugeordnet. Viele systematische Untersuchungen sind z. B. in der Gruppe um Prof. Dlubek entstanden [37–40]. Häufig wird die *PVT*-Analyse mit der Theorie der Zustandsgleichung (EOS) nach Simha-Somcynsky kombiniert [41, 42]. Nach der Simha-Somcynsky-EOS-Theorie

wird die freie Energie als Funktion des Volumens  $V$ , der Temperatur  $T$  und des besetzten Volumenanteils  $y$  ausgedrückt:

$$F = F(V, T, y) \quad (2.6)$$

Das relative freie Volumen  $V_{f, \text{anteilig}} = 1 - y$  ergibt sich mit dem Druck  $P = (\partial F / \partial V)_T$  und der Minimierung gemäß  $(\partial F / \partial y)_{V, T} = 0$  in der Gleichgewichtsschmelze. Als Ergebnis finden z. B. Dlubek et al in Fluorelastomer-Copolymeren freie Volumen knapp unter  $0,05 \text{ g/cm}^3$  [40]. Eine Aussage über die Verteilung und Erreichbarkeit des freien Volumens durch Gasmoleküle allerdings kann die PVT-Analyse allein nicht treffen.

Eine Methode, die im Zusammenhang mit der Definition des Fluktationsvolumens steht, wurde von Kincaid and Eyring entwickelt [43]. Dabei wird die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten gemessen und zur Berechnung der Molekülbewegung genutzt. Durch Vergleich der Schallgeschwindigkeiten in der Flüssigkeit und im idealen Gas wird ein freier Volumenanteil berechnet. Anhand der Avogadrozahl kann ein freies Volumen „pro Molekül“ berechnet werden, entsprechend ist ein Radius dieses freien Volumens pro Molekül ableitbar. Ujihira et al. geben Werte für viele organische Flüssigkeiten an und berechnen z. B. für Hexan aus einer Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit von  $1116 \text{ m/s}$  einen Radius des freien Volumen von  $0,592 \text{ \AA}$  [44].

Eine vereinzelt auch im Bereich der Membranforschung verwendete Methode ist die  $^{129}\text{Xe}$ -Kernspinresonanz ( $^{129}\text{Xe}$ -NMR) [45, 46]. Die Resonanz ins Polymer eindiffundierter  $^{129}\text{Xe}$ -Atome verändert sich gegenüber der im freien Gas durch Wechselwirkungen mit dem Polymer. Gemessen wird die chemische Verschiebung, üblich ist die Angabe in ppm (Hz/MHz). Demarquay und Fraissard haben ein Modell für die Umrechnung der chemischen Verschiebung in eine mittlere Weglänge entwickelt [47], welche wiederum zur Abschätzung von Hohlraumradien dienen kann.  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Untersuchungen wurden auch an dem in Abschnitt 6 vorgestellten TFE/BDD-Copolymer Teflon AF durch Wang et al. veröffentlicht [48].

Nah am Einsatzzweck der Polymere als Membranen ist die *Inverse Gaschromatographie* IGC. Im Gegensatz zur normalen Gaschromatographie ist dabei die Zusammensetzung der Testgase bekannt, die Porengröße jedoch soll bestimmt werden. In der IGC wird aus dem spezifischen Retentionsvolumen eines Gases über die Temperaturabhängigkeit die Sorptionsenthalpie und daraus die Mischungsenthalpie des Gases im Polymer berechnet. Die Mischungsenthalpie zeigt in der Regel ein Minimum in Abhängigkeit des kritischen Molvolumens, dies wird als Maß für das freie Volumen verwendet. Ein Beispiel für die Anwendung der IGC ist in [49] zu finden, ebenfalls an Teflon AF 2400.

Molekulardynamische Simulationsrechnungen haben viel Beachtung als theoretische Unterstützung erfahren. Im Bereich der Polymersimulationen werden die Polymerketten mit Hilfe eines definierten Parametersatzes der Kettenbeweglichkeit und Wechselwirkungen, Kraftfeld genannt, mit einer Temperatur und einem hydrostatischen Druck ins Gleichgewicht gebracht. Die erhaltenen Polymerpackungen werden meist statisch ausgewertet, z. B. mit dem Traceralgorithmus von Schmidtke [50–52]. Dieser zählt das Volumen zu einem Loch, dass von einer Kugel definierten Radius’ zusammenhängend erreicht werden kann. Eine etwas andere Auswertung der gleichen Simulationsdatensätze verwenden Hofmann et al. [53, 54]. Während der von Hofmann et al. verwendete Algo-

rithmus  $V_{\text{connect}}$  dem von Schmidtke weitgehend gleicht, unterteilt der Ansatz  $R_{\text{max}}$  komplexe Lochgeometrien in lokale Maxima und vermeidet so das Auftreten extrem großer Löchgrößen durch verzweigte, miteinander verbundene Löcher. Im Unterschied zu diesen geometrischen Ansätzen zeigen Wang et al. [55] eine Auswertung, die auf einem energetischen Ausgleich eines eingebrachten Körpers mit attraktiven und repulsiven Kräften abzielt [56]. Der Vorteil der Untersuchungen des freien Volumens mit molekulardynamischen Simulationsrechnungen besteht darin, dass die Ergebnisse meist direkt auch Informationen über die Lochgrößenverteilung oder z. B. die Lochformverteilung beinhalten.

Schließlich ist die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie eine etablierte und beliebte Methode zur Messung des freien Volumens in Polymeren. Ein großer Vorteil liegt darin, dass die Messsonde Positronium nicht in die freien Volumenelemente eindiffundieren muss und somit die Messung verändern könnte, sondern erst im Loch gebildet wird und die Probe direkt nach der Annihilation in Form von Strahlung wieder verlassen haben wird. Die Details dieser Technik werden in einem gesonderten Kapitel ab Seite 23 behandelt.

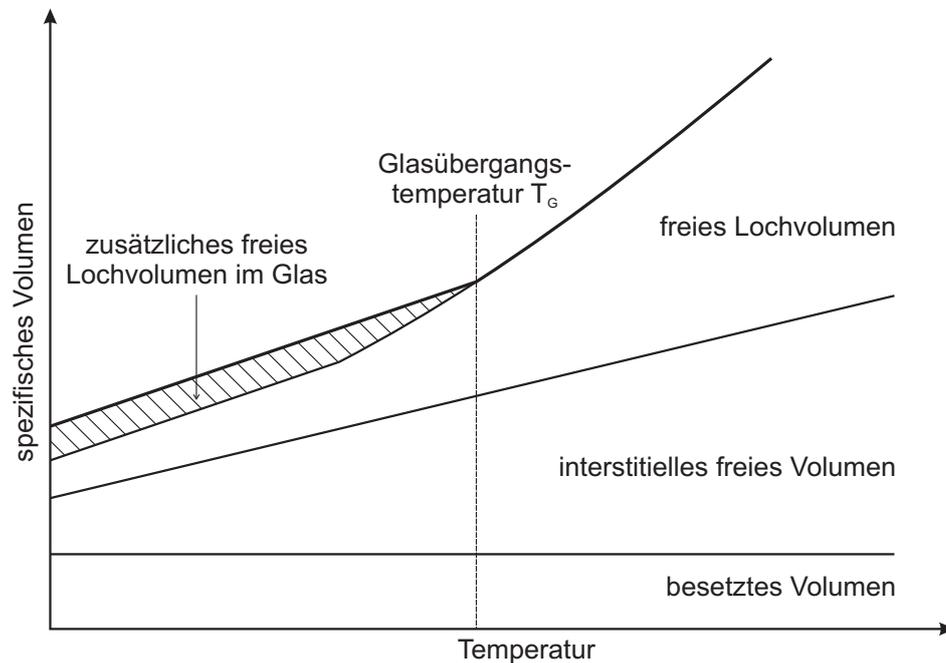
## 2.3 Der Glasübergang

Als Glasübergang bezeichnet man einen Effekt, der charakteristisch ist für amorphe Festkörper [57]. Der Glasübergang ist der Übergang zwischen dem Glas und der unterkühlten Schmelze. Obwohl sich am Glasübergangspunkt einige physikalische Eigenschaften des Festkörpers ändern, ist der Glasübergang doch kein Phasenübergang, da zwar die unterkühlte Schmelze ein metastabiler Zustand ist, das Glas jedoch nicht [58]. Dies äußert sich unter anderem darin, dass die mit dem Glasübergang assoziierte Glasübergangstemperatur  $T_G$  im Zusammenhang mit der Messmethode, aber auch mit der Heiz- bzw. Kühlrate steht.

Eine Eigenschaft, die sich am Glasübergang ändert, ist die spezifische Wärmekapazität des Stoffes. Aus diesem Grund wird häufig die differentielle Leistungskalorimetrie (DSC) zur Charakterisierung des Glasübergangs herangezogen [59]. Besonders hier ist eine Heizratenabhängigkeit zu beachten.

Ein weit verbreitetes Modell der Zusammensetzung des spezifischen Volumens und dessen Temperaturabhängigkeit ist das von Simha und Boyer [60]. Die Grundidee ist, dass einerseits das Glas den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt wie der Polymerkristall, andererseits bei 0 K das spezifische Volumen des Kristalls identisch ist mit dem extrapolierten der Schmelze im Gleichgewicht. Besonders für viskoelastische Polymere, also oberhalb der Glasübergangstemperatur, ergibt dieses Modell gute Übereinstimmung mit einigen anderen Modellen und experimentellen Erkenntnissen. Einschränkungen jedoch, z. B. dass das relative freie Volumen bei der Glasübergangstemperatur materialunabhängig 0,025 beträgt, rufen Kritik hervor. Details zum Simha-Boyer-Modell werden in [61] diskutiert.

Ein anderes Modell wurde von Vrentas und Duda vorgeschlagen [62, 63]. In diesem Modell wird das freie Volumen noch einmal unterteilt in das *freie Lochvolumen* und das



**Abbildung 2.2:** Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens eines amorphen Polymers nach Vrentas und Duda [62]. Bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs setzt sich das spezifische Volumen aus besetztem, interstitiellem und freiem Lochvolumen der Gleichgewichtsschmelze zusammen. Unterhalb des Glasübergangs kommt ein zusätzliches freies Lochvolumen (schraffiert dargestellt) hinzu. Da  $T_G$  kühlratenabhängig ist, ist auch das zusätzliche Lochvolumen abhängig von den Abkühlbedingungen.

*interstitielle freie Volumen.* Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Verlauf des spezifischen Volumens und dessen Unterteilung in die entsprechenden Bestandteile. Das besetzte Volumen ist in diesem Modell konstant und zeigt keine thermische Ausdehnung (auch Van-der-Waals-Radien werden in der Regel temperaturunabhängig definiert). Dazu kommt das interstitielle freie Volumen, dessen Umverteilung nur unter hohem Energieeinsatz möglich ist [64]. Das interstitielle freie Volumen nimmt linear mit der Temperatur zu und zeigt keine Besonderheit am Glasübergangspunkt. Die dritte Komponente, das freie Lochvolumen, kann nach Vrentas und Duda ohne Energieänderung umverteilt werden. Es bildet die Grundlage für den Knick in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens und nimmt unterhalb von  $T_G$  sehr niedrige Werte an.

Aus Abbildung 2.2 geht weiterhin hervor, dass das zusätzliche freie Lochvolumen im Glas einen bedeutenden Teil des freien Lochvolumens unterhalb  $T_G$  darstellt. Aus kinetischen Gründen ist das Polymer unterhalb  $T_G$  nicht im Gleichgewicht, wie es oberhalb  $T_G$  für die unterkühlte Schmelze der Fall ist. Der Glasübergang ist abhängig von der Abkühlrate, bei hohen Kühlraten bleibt am wenigsten Zeit zur Relaxation des Polymers, so dass der Glasübergangsknick im spezifischen Volumen bei einer höheren Temperatur

auftritt als bei niedrigeren Kühlraten. Folglich würde auch ein größeres zusätzliches freies Lochvolumen im Polymer „eingefroren“.

Ein weiterer Aspekt des freien Volumens ist die Annahme, dass das freie Volumen nicht als reiner Volumenanteil homogen über das Polymer verteilt ist, sondern *freie Volumenelemente* (FVE) bildet. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt herausgestellt.

## 2.4 Freies Volumen und Diffusion

Das freie Volumen und die Diffusivität von Gasmolekülen in Polymeren sind eng verzahnt. Ebenfalls eng verwandt ist die Fluidität  $\phi$  bzw. die Viskosität  $\eta=1/\phi$ , für die für Flüssigkeiten aus annähernd kugelförmigen Molekülen die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r} \phi \quad (2.7)$$

entwickelt wurde [65, 66], wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist,  $T$  die Temperatur und  $r$  der Radius einer Kugel mit dem Volumen des Moleküls. Allerdings gilt diese Beziehung in der Regel nur oberhalb der Glasübergangstemperatur, nicht im Glas [67].

Anhand von Messungen an Kohlenwasserstoffen fand Doolittle empirisch eine Beziehung zwischen Fluidität und freiem Volumen [68]:

$$\phi = A \exp \left[ -B \frac{v_0}{v_f} \right], \quad (2.8)$$

mit den zwei materialabhängigen Konstanten  $A$  und  $B$ , sowie dem relativen freien Volumen  $v_f/v_0$ .

Cohen und Turnbull haben ein Modell für den Zusammenhang von freiem Volumen und Diffusion in Flüssigkeiten und Gläsern formuliert, das auf der Verteilung des freien Volumens basiert [16]. Grundlage ist das Volumen  $v$  eines Moleküls in seinem „Käfig“ abzüglich des Molekülvolumens selbst. Dieses Molekül trägt zum Diffusionskoeffizienten den Term  $D(v)$  bei, sofern  $v$  ein kritisches Mindestvolumen  $v^*$  besitzt. Der Diffusionskoeffizient  $D$  ergibt sich folglich durch Integration mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(v)$ :  $D = \int_{v^*}^{\infty} D(v) p(v) dv$ . Statistische Überlegungen zur energieneutralen Umverteilung des freien Volumens führen zu folgendem Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(v)$  in Abhängigkeit des freien Volumens  $v_f$ :

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp \left[ -\gamma \frac{v}{v_f} \right] \quad (2.9)$$

Der Koeffizient  $\gamma$  soll dabei den Überlapp des freien Volumens ausgleichen und im Bereich zwischen 1/2 und 1 liegen. Weitere Umformungen führen schließlich zum Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des freien Volumens:

$$D = g a^* u \exp \left[ -\gamma \frac{v^*}{v_f} \right]. \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet  $a^*$  den Moleküldurchmesser und  $u$  die gaskinetische Geschwindigkeit (angenommen als  $\sqrt{3kT/m}$  mit der Molekülmasse  $m$ ). Obwohl diese Formel rein auf statistischen Überlegungen basiert, gleicht sie in der Funktion der von Doolittle (2.8) und bestätigt so den zuvor empirisch gefundenen Zusammenhang.

Das obenstehende kritische Mindestvolumen  $v^*$  ist der maßgebliche Anlass, weswegen nicht nur das relative freie Volumen von Interesse ist. Um zur Diffusion beizutragen, müssen ausreichend große „Löcher“ im Material vorhanden sein, um das diffundierende Molekül aufzunehmen. Bestände ein relatives freies Volumen aus sehr vielen sehr kleinen „freie Volumen-Elementen“, so könnten diese z. B. im Modell von Cohen und Turnbull alle kleiner als das kritische Volumen  $v_*$  sein und folglich nicht zur Diffusion beitragen. Es ist also für die Bewertung des freien Volumens im Hinblick auf die Diffusion besonders wichtig, das freie Volumen als Verteilung von freie Volumen-Elementen in Größe und Form zu betrachten.

## 2.5 Membranen

Der Begriff Membran entstammt der lateinischen Sprache („membrana“) und bezeichnet in der Wortherkunft eine dünne Haut, oder auch Pergament [69]. Davon ausgehend sind viele verschiedene Dinge mit dem Begriff Membran beschrieben worden, so auch z. B. vibrierende Flächen zur Schallerzeugung (Lautsprechermembran). Die für die vorliegende Arbeit relevante Definition entspricht der IUPAC-Empfehlung von 1996 [70]:

**membrane:**

structure, having lateral dimensions much greater than its thickness, through which mass transfer may occur under a variety of driving forces<sup>1</sup>

Diese allgemein gehaltene Definition trifft keine Aussage über das Material der Membran, ebensowenig über die Medien beidseitig der Membranflächen. In der vorliegenden Arbeit werden Membranen aus Polymeren betrachtet, die Gasgemische verschiedener Drücke und Konzentrationen voneinander trennen. Die Forschung an Gastrennmembranen aus Polymeren wird intensiv betrieben, entsprechend sind viele Lehrbücher und Übersichtsartikel verfügbar, z. B. [9, 71–78].

Gastrennmembranen werden eingesetzt zwischen zwei Druckkammern mit verschiedenem Druckniveau. Die Kammer mit dem höheren Druck stellt den *Zufluss* dar, die mit niedrigerem Druck – in Laboranwendungen oft auch Vakuum – den *Abfluss*. Auf

<sup>1</sup>„Eine Struktur mit viel größerer lateraler Ausdehnung als Dicke, durch die Massentransport unter verschiedenen Triebkräften stattfinden kann“

der Zufussseite sammeln sich Stoffe, die die Membran nur schwer oder gar nicht durchdringen, und bilden das *Retentat*. Die Stoffe, die leicht durch die Membran transportiert werden, werden auf der Abflussseite als *Permeat* abtransportiert. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten charakteristischen Größen in der Membranentwicklung sowie deren experimentelle Bestimmung vorgestellt.

### 2.5.1 Charakteristische Kennwerte von Membranen

Die zentrale Messgröße der Membranentwicklung und -charakterisierung ist die *Permeabilität*. Diese Größe verknüpft den Stoffstrom durch eine Membran mit den Größen Membrandicke, Membranfläche und Druckdifferenz:

$$J_X = P_X \frac{p_1 - p_2}{d}, \quad (2.11)$$

wobei  $J_X$  die Stoffstromdichte eines Gases  $X$  bezeichnet,  $p_1$  und  $p_2$  den Druck in Zu- und Abfluss sowie  $d$  die Membrandicke. Die Proportionalitätskonstante  $P_X$  ist folglich der Permeabilitätskoeffizient der Membran gegenüber dem Stoff  $X$  und wird häufig mit identischer Bedeutung kurz als Permeabilität bezeichnet. Der Permeabilitätskoeffizient ist allgemein charakteristisch für eine Kombination aus Membranmaterial und dem jeweiligen Gas. Für die Angabe der Permeabilität wurde die Einheit Barrer geschaffen, entsprechend Gleichung (2.11) berechnet sich der Permeabilitätskoeffizient zu

$$P [\text{Barrer}] = 10^{-10} \frac{V [\text{cm}^3 (\text{STP})] \cdot d [\text{cm}]}{A [\text{cm}^2] \cdot t [\text{s}] \cdot \Delta p [\text{Torr}]}, \quad (2.12)$$

folglich ergibt sich der Ausdruck für Barrer in SI-Einheiten wie folgt:

$$1 \text{ Barrer} \approx 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (2.13)$$

Die experimentell bestimmten Permeabilitäten von Gasen in Polymeren erstrecken sich über viele Größenordnungen. Für die Permeation von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) reichen die Werte von  $10^{-6}$  Barrer (Polyvinylalkohol PVOH) bis  $10^4$  Barrer in Poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP) [9].

#### 2.5.1.1 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Die bis heute akzeptierte Modellvorstellung des Transportmechanismus von Gasmolekülen durch Membranen wurde 1866 durch Thomas Graham postuliert [79]. In einer dichten Membran, also ohne makroskopische Poren, erfolgt der Gastransport in drei Schritten. Zuerst werden die Gasmoleküle bzw. -atome an der Grenzfläche im Membranpolymer gelöst. Anschließend diffundieren die Moleküle oder Atome – sofern ein Gradient im chemischen Potential vorhanden ist – durch die Membran, um an der gegenüberliegenden Grenzfläche wieder zu desorbieren. Entsprechend wird dieses Modell als „solution diffusion model“ (Lösungs-Diffusions-Modell) bezeichnet.

Der Löslichkeitskoeffizient  $S$  gibt an, wieviel Gas eine Membran bezogen auf ihr eigenes Volumen aufnehmen kann. Betrachtet wird der Gleichgewichtszustand unter Einwirkung einer gegebenen Fugazität  $f$ , experimentell oft auch zur Vereinfachung unter einem Druck  $p$ . Gemessen wird die Konzentration  $C$  des sorbierten Gases bezogen auf das Volumen der Membran. Folglich definiert man

$$S = \frac{C}{f} = \frac{C}{\gamma_p p} \approx \frac{C}{p}, \quad (2.14)$$

wobei  $\gamma_p$  der Fugazitätskoeffizient ist. Bei niedrigen Drücken verhalten sich alle Gase wie das ideale Gas, bei dem  $\gamma_p = 1$  und entsprechend  $f = p$  gilt. Diese Näherung ist in der Regel ausreichend genau, so dass meist nur der Druck gemessen wird. Das proportionale Verhalten von Druck und Konzentration impliziert Sorptionsverhalten nach dem Henry-Gesetz, auch daher folgt eine Einschränkung auf geringe Drücke und Konzentrationen sowie die Forderung, dass das Gas nicht signifikant mit der Membran reagieren oder diese verändern darf, z. B. durch Schwellen.

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist ein Maß für die Beweglichkeit der Atome oder Moleküle in der Membran. Makroskopisch betrachtet bewegen sich Teilchen mit einer Mobilität  $m$ , die sich in einem Potentialgradienten  $\partial\mu/\partial x$  befinden, mit einer Geschwindigkeit  $v_x$  (am Ort  $x$ ):

$$v_x = -m \frac{\partial\mu}{\partial x} \quad (2.15)$$

Die Anzahl der Teilchen, die eine Fläche pro Zeiteinheit durchqueren, wird als *Teilchenstromdichte*  $J_x$  bezeichnet. Über eine Membranfläche senkrecht zur Bewegungsrichtung ergibt diese sich durch Multiplikation der Geschwindigkeit  $v_x$  mit der Konzentration  $C$ :

$$J_x = v_x \cdot C = -m C \frac{\partial\mu}{\partial x} \quad (2.16)$$

An dieser Stelle wird der *thermodynamische Diffusionskoeffizient* definiert,  $D_T = mRT$ , mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$ . Außerdem wird das chemische Potential ausgedrückt als

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \approx \mu^0 + RT \ln p. \quad (2.17)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (2.16) für die Flussdichte:

$$J_x = v_x C = -m C \frac{\partial\mu}{\partial x} = -C \frac{m}{RT} RT \frac{\partial\mu}{\partial x} = -C D_T \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x} \quad (2.18)$$

Als nächstes kann in dieser Gleichung der Ausdruck  $\frac{C}{f}$  isoliert und nach Gleichung (2.14) ersetzt werden. Der Vergleich mit dem Ausdruck für die Teilchenstromdichte in Gleichung (2.11) führt zum (differentiellen) Permeabilitätskoeffizienten:

$$\begin{aligned} J_x &= -D_T \frac{C}{f} \frac{\partial f}{\partial x} = -D_T S \frac{\partial f}{\partial x} \\ &= -P \frac{\partial f}{\partial x} \approx -P \frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Im letzten Schritt wurde dabei wiederum angenommen, dass die betrachteten Gase sich annähernd ideal verhalten.

Statt des oben eingeführten thermodynamischen Diffusionskoeffizienten wird aus praktischen Gründen häufig der Diffusionskoeffizient verwendet, wie er nach dem ersten Fick'schen Gesetz [80] definiert ist:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.20)$$

Schließlich zeigt die Gegenüberstellung der Gleichungen (2.19) und (2.20) den Zusammenhang zwischen thermodynamischem und praktischem Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_T S \frac{\partial f}{\partial C} \quad (2.21)$$

Die letzte Gleichung deutet erneut an, dass  $D = D_T$  nur ein Spezialfall ist für ideale Systeme, in denen Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen oder zwischen Membran und Gas keine Rolle spielen. Folglich stellt auch  $D$  in nicht idealen Systemen nicht wirklich mehr ein Maß für die Mobilität der diffundierenden Atome oder Moleküle dar, wenn  $D$  wie auch  $S$  Funktionen der Konzentration des Gases in der Membran sind [81].

Sind die Anforderungen an ein weitgehend ideales System erfüllt, so ergibt sich schließlich die für das Lösungs-Diffusions-Modell namensgebende Beziehung:

$$\boxed{P = D \cdot S} \quad (2.22)$$

Es wurde im obenstehenden Text häufig auf Vereinfachungen und Annahmen hingewiesen, die unter anderem der Übersichtlichkeit dienen. Eine wesentlich ausführlichere Diskussion des Lösungs-Diffusions-Modells ist z. B. in [82] zu finden.

### 2.5.1.2 Selektivität

Die frühen Experimente, die zu den oben genannten Erkenntnissen über Diffusivität, Löslichkeit und Permeabilität geführt haben, basierten häufig auf der Druckänderung eines Gases in einem von einer Membran abgeschlossenen Behältnis [79, 80, 83]. Technologisch viel relevanter und auch Thema der vorliegenden Arbeit ist die Trennung von Gasgemischen. Um die Zusammensetzung eines Gemisches zweier Gase  $A$  und  $B$  zu verändern, müssen die Permeabilitäten der Membran für diese Gase  $P_A$  und  $P_B$

unterschiedlich groß sein. Im Falle  $P_A = P_B$  entspräche die Zusammensetzung auf der Abflusseite derjenigen im Zufluss; gilt  $P_A > P_B$ , so wird das Permeat mit  $A$  angereichert sein. Die Effizienz der Anreicherung von  $A$  bzw. Abreicherung von  $B$  wird durch die *Permselektivität*  $\alpha_{A/B}$  ausgedrückt:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.23)$$

In der Regel werden die Gaspaare, oben mit  $A$  und  $B$  bezeichnet, so geordnet, dass  $\alpha_{A/B} \geq 1$  gilt. Standardgaspaare, die häufig und je nach geplantem Einsatzzweck angegeben werden, sind z. B.  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$  oder  $CO_2/CH_4$ . Im Idealfall ist die Selektivität nicht abhängig von der Zusammensetzung auf der Zuflussseite, so dass in der technischen Umsetzung mehrstufige Kaskaden gebildet werden können. Es ergäbe sich für ein  $n$ -stufiges Membranmodul eine effektive Selektivität  $\alpha^n$ .

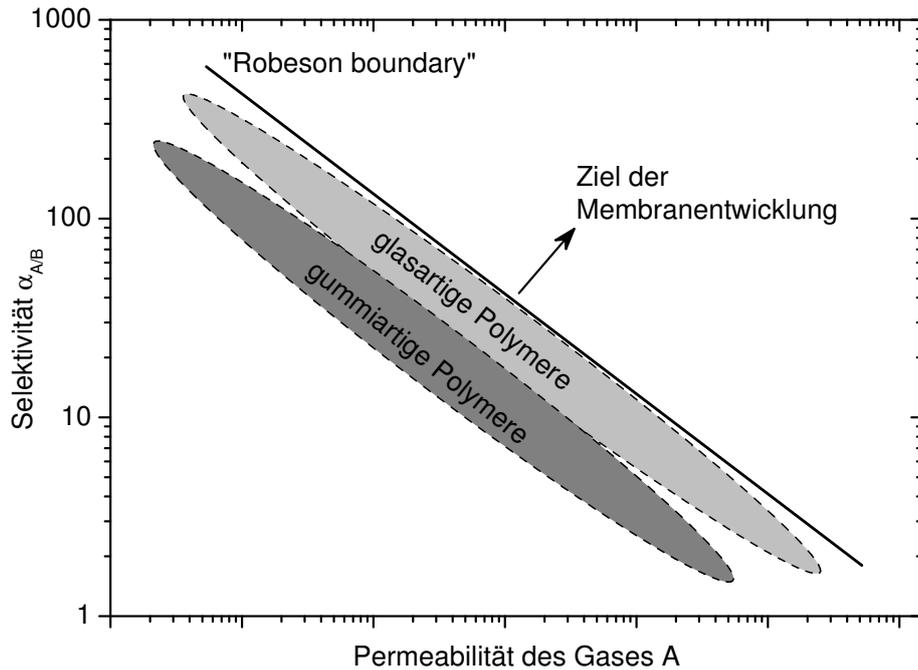
Trennt man die Permeabilitäten in Gleichung (2.23) wieder in Diffusivität und Löslichkeit auf, so lässt sich die Selektivität als Produkt einer Diffusions- und eine Löslichkeitsselektivität ausdrücken:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} = \alpha_D \cdot \alpha_S \quad (2.24)$$

Die Löslichkeitsselektivität ist abhängig von (attraktiven) Wechselwirkungen zwischen zu lösendem Gas und dem Membranmaterial. Ist eine solche nicht gegeben, lässt sich eine Korrelation mit der Kondensierbarkeit des jeweiligen Gases feststellen [84], die dazu führt, dass die Löslichkeitsselektivität in der Regel zugunsten des Gases mit der höheren kritischen Temperatur ausfällt. Die Löslichkeitsselektivität ist zumeist dominant bei viskoelastischen Membranen. Die Diffusionsselektivität dagegen hängt hauptsächlich mit dem freien Volumen zusammen, steht also nach der Theorie von Cohen und Turnbull (Abschnitt 2.4, S. 13) im Zusammenhang mit dem kinetischen Durchmesser der Gasatome oder -moleküle. Sie ist der bestimmende Faktor in glasartigen Membranen zur Gastrennung.

### 2.5.1.3 Wechselbeziehung von Permeabilität und Permselektivität

Das ideale Membranpolymer besäße sowohl eine große Permeabilität, was eine geringe Membranfläche erlauben würde, als auch eine hohe Selektivität bezüglich eines zu trennenden Gasgemisches, um eine hohe Reinheit des Permeats zu erreichen. In der Membranentwicklung wurde allerdings früh deutlich, dass in der Regel hohe Permeabilitäten mit geringen Selektivitätswerten einhergehen, und umgekehrt. Robeson hat Daten der Permeabilität und Selektivität vieler verschiedener Membranpolymere jeweils bezüglich eines Gaspaars zusammengetragen [15]. In logarithmischer Auftragung der Wertepaare gegeneinander lässt sich feststellen, dass die Punktwolke von einer geraden Linie begrenzt zu sein scheint, die in der Literatur schlicht als *Upper Bound*, also als obere Grenze bezeichnet wird. Abbildung 2.3 zeigt schematisch eine solche Auftragung. Polymere mit hoher Permeabilität befinden sich im Diagramm rechts unten, solche mit



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Wechselbeziehung von Permeabilität und Permselectivität nach Robeson [15]. Ein solches Diagramm steht jeweils für ein Gaspaar, z. B. Wasserstoff und Stickstoff. Aufgetragen sind logarithmisch die Permeabilität  $P$  eines der Gase und die Permselectivität des Paares, wobei jeweils ein Membranmaterial einen Punkt im Diagramm ergibt. Robeson hat viele Datenpunkte zusammengetragen, die zu den symbolisch dargestellten Punktwolken führen. In der Regel liegen die Werte für glasartige Polymere bei Gasmolekülen höher als für viskoelastische.

hoher Selektivität links oben. Ziel der Entwicklung sollte folglich sein, Membranen zu entwickeln, die oben rechts anzusiedeln wären; sehr selten jedoch kann ein Material diese obere Grenze durchstoßen. Robeson hat die entsprechende mathematische Beziehung

$$\alpha_{A/B} = \beta_{A/B} \cdot P_A^{-\lambda_{A/B}} \quad (2.25)$$

aufgestellt und gibt die berechneten Werte  $\beta_{A/B}$  und  $\lambda_{A/B}$  für eine Vielzahl von Gaspaaren an. Eine fundamentale Begründung für diese Beziehung wurde bisher nicht gefunden, allerdings hat Robeson eine Korrelation zwischen dem Parameter  $\lambda_{A/B}$  und der Differenz der kinetischen Durchmesser der beiden Gase  $d_A - d_B$  bemerkt. Weitere theoretische Ansätze sind unter anderem in [85] zu finden.

Ein Beispiel für die Anwendung der Robeson-Diagramme zeigen Alent'ev et al. [86] anhand der Auswahl von Polyimiden für die Wasserstoffseparation.

## 2.5.2 Membraneigenschaften von Kompositmaterialien

In der bisherigen Betrachtung von Polymermembranen in der vorliegenden Arbeit wurden immer stillschweigend homogene bzw. einphasige Materialien vorausgesetzt. Wie in vielen anderen technischen Anwendungen verschiedenster Materialien bietet es sich auch im Bereich der Membranpolymere an, anstelle von homogenen auf Kompositmaterialien zurückzugreifen.

Die Zugabe undurchdringbarer anorganischer Füllstoffe zu einem Polymer lässt normalerweise eine Abnahme der Permeabilität erwarten. Maxwell hat ein Modell entwickelt, das ursprünglich zur Untersuchung dielektrischer Eigenschaften von Kugeln in dünner Suspension gedacht war [87]. Dieses wird aber auch zur Modellierung der Permeabilität von Membranen mit ungefähr kugelförmigen, undurchdringbaren Partikeln verwendet:

$$P_c = P_p \left( \frac{1 - \Phi_f}{1 + 0,5 \Phi_f} \right) \quad (2.26)$$

Hier stellt  $P_c$  die Permeabilität des Komposits dar,  $P_p$  die des puren Polymers und  $\Phi_f$  ist der Volumenanteil des Füllstoffs. Im Zähler der Gleichung ist hier der Verlust an Löslichkeit nachvollzogen, der Nenner repräsentiert die durch die Hindernisse verlängerten Diffusionswege; beide führen dazu, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Permeabilität sinkt. Der Effekt der verlängerten Diffusionswege ist auch als *Tortuosität* bekannt.

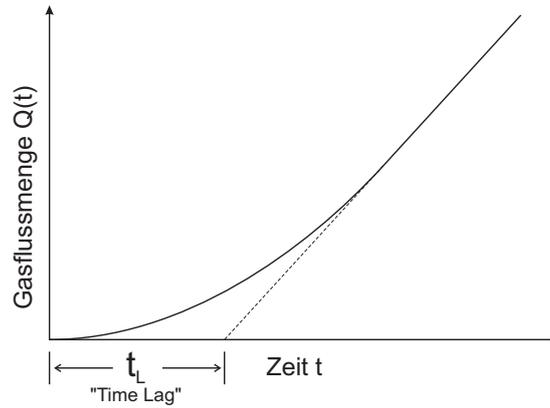
Ein weiterer Effekt, der in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt wird, ist die potentielle Erschaffung zusätzlichen freien Volumens im Bereich der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrixmaterial. Da diese um so größeren Einfluss haben sollte, je geringer die Partikelgröße und somit je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist, sind Nanokompositmembranen in den Fokus vieler Untersuchungen und Entwicklungen gelangt. Einige Nanokompositmembranen haben außergewöhnlich gute Kombinationen aus Permeabilität und Selektivität erreicht, z. B. in den Arbeiten von Merkel et al. [88, 89]. Einen aktuellen Überblick über die verschiedenen Ansätze und Präparationsmethoden geben Cong et al. in [90].

Als Füllstoffe können auch inorganische Materialien verwendet werden, die selbst gute Membraneigenschaften besitzen (z. B. Zeolithe), aber in Reinform durch ihre mechanischen Eigenschaften in der Anwendbarkeit limitiert sind. Solche Komposite werden als *Mixed Matrix Membranes* bezeichnet. Details sind z. B. in einem aktuellen Übersichtsartikel von Chung et al. zu finden [91].

## 2.5.3 Experimentelle Bestimmung von Membraneigenschaften

Im Zusammenhang mit den in der vorliegenden Arbeit behandelten Themen wurden von Kooperationspartnern an vielen Membranen unter anderem Permeabilität, Permselectivität, Diffusivität und Löslichkeit bestimmt. Dieser Abschnitt soll keinen umfassenden Überblick über diese Experimente bieten, sondern lediglich das Messprinzip kurz erläutern.

Permeabilität, Diffusivität und Löslichkeit lassen sich mit einem einzigen, relativ einfachen Versuchsaufbau bestimmen. Dieser Versuch wird allgemein als *Time-Lag-*



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung eines Time-Lag-Experiments. Aus der Steigung  $dQ/dt$  kann die effektive Permeabilität  $P_e$  berechnet werden, aus  $t_L$  und der Membrandicke der Diffusionskoeffizient  $D$ .

*Experiment* bezeichnet. Auf der Zuflussseite der Membran mit der Dicke  $l$  wird ein konstanter Druck  $p_0$  aufgebaut, gemessen wird der Gasfluss  $Q$  durch die Membran zur Abflussseite, auf der ein niedriger Druck  $p_1$  annähernd konstant gehalten wird. Sobald der Transportprozess im Gleichgewicht ist, kann über die konstante Flussdichte  $J$  der effektive Permeabilitätskoeffizient  $P_e$  bestimmt werden:

$$J = A^{-1} \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} = P_e \frac{f_0 - f_1}{l} \approx P_e \frac{p_0 - p_1}{l} \quad (2.27)$$

Bevor jedoch ein konstanter Fluss durch die Membran etabliert ist, müssen nach Einstellen des Drucks  $p_0$  die Gasmoleküle erst durch die Membran diffundieren, so dass der Fluss verzögert auf den konstanten Wert ansteigt. Diese Verzögerung, der *Time-Lag*  $t_L$ , wird gemessen als Schnittpunkt der Verlängerung der Geraden in der Auftragung der Gasmenge gegen die Zeit mit der Zeitachse; Abbildung 2.4 zeigt diese Konstruktion. Aus Time-Lag  $t_L$  und Membrandicke  $l$  kann der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet werden:

$$D = \frac{l^2}{6t_L} \quad (2.28)$$

Mit den bekannten Größen  $P_e$  und  $D$  kann dann nach Gleichung (2.22) die Löslichkeit  $S$  berechnet werden.

Eben dieser experimentell bestimmte Diffusionskoeffizient steht nun also in engem Zusammenhang mit dem freien Volumen. Dies macht die Untersuchung des freien Volumens zu einer wichtigen Komponente der Membranentwicklung. Folglich ist die vorliegende Arbeit speziell auf dessen Charakterisierung ausgerichtet.

## 2.6 Fragestellungen der vorliegenden Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden vier verschiedene Polymere bzw. Polymernanokomposite untersucht. In allen vier Bereichen steht das freie Volumen im Mittelpunkt. Die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie wird als Messmethode für das freie Volumen eingesetzt, eine Erläuterung der Methode folgt in Kapitel 3. Die Kapitel 4 und 5 widmen sich dem freien Volumen in Nanokompositmembranen. Kapitel 6 beinhaltet unter anderem eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in Teflon AF am Glasübergang. Das freie Volumen in neuartigen Polymers of Intrinsic Microporosity steht im Mittelpunkt von Kapitel 7.

Eine detaillierte Einführung in die Fragestellungen wird in den jeweiligen Kapiteln gegeben, da dort auch die entsprechenden Grundlagen der Untersuchungen erläutert werden.



# 3 Positronenannihilations- lebensdauerspektroskopie: Grundlagen und Anwendung

Die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie, im Folgenden mit PALS abgekürzt, ist eine etablierte Technik zur Messung der lokalen Elektronendichte in Festkörpern und Flüssigkeiten. Da die lokale Elektronendichte in isolierenden Materialien in der Regel direkt der Materiedichte folgt, ist die PALS zu einer wichtigen Messmethode des freien Volumens geworden.

Seit der ersten Vorhersage zur Existenz eines Antielektrons durch Dirac im Jahr 1930 [92] sind Positronen und ihre Wechselwirkungen mit Materie vielfältig untersucht worden. Einen Überblick über die Geschichte der Erforschung von Positron und Positronium liefert z. B. Rich in [93]. Diverse Monographien behandeln die Physik der Positronen [94, 95], die Anwendung in der Chemie beschrieb Mogensen [96]. Eine ausführliche Literaturübersicht kann ein ganzes Buch füllen, wie Jean et al. bewiesen haben [97].

Die PALS ist am Lehrstuhl für Materialverbunde eine seit vielen Jahren verwendete Methode und wurde in verschiedenen Dissertationen verwendet und weiterentwickelt [18, 98, 99]. Unter anderem wurden viele verschiedene Polymersysteme untersucht [100].

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Grundlagen der PALS, deren technische Durchführung sowie die Datenauswertung.

## 3.1 Positronen und Positronium

Positronen sind die Antiteilchen der Elektronen und besitzen bei identischer Ruhemasse eine positive Elementarladung ( $Q=+1,6 \cdot 10^{-19}$  C). Positronen unterliegen auf beobachtbaren Zeitskalen keinen intrinsischen Zerfallsprozessen. Jeglicher Kontakt allerdings mit „normaler“ Materie, also Elektronen, führt innerhalb sehr kurzer Zeit zur Annihilation. Folglich ist das Vorkommen von Positronen auf der Erde immer eine Folge eines Entstehungsprozesses. Positronenquellen im wissenschaftlichen Gebrauch basieren meist auf dem Zerfall von radioaktiven Isotopen mit Protonenüberschuss. Ein Proton im Atomkern kann unter Emission eines Neutrinos in ein Neutron und ein Positron zerfallen. Das entstandene Positron verlässt den Atomkern mit relativ hoher kinetischer Energie und bildet so die sogenannte  $\beta^+$ -Strahlung. Da der  $\beta^+$ -Zerfall häufig von der Emission von  $\gamma$ -Quanten begleitet wird und somit ein Zeitsignal für die Positronenemission verfügbar ist, eignen sich  $\beta^+$ -Strahler gut für den Einsatz in Lebensdauermessungen bei einem überschaubaren experimentellen Aufwand. Das am häufigsten verwendete Isotop ist  $^{22}\text{Na}$ , so auch in der vorliegenden Arbeit (Details in Abschnitt 3.3.1).

Eine weitere, in dieser Arbeit nicht verwendete Möglichkeit zur Erzeugung von Positronen zur wissenschaftlichen Anwendung besteht in der Ausnutzung des Paarbildungseffekts. Im Forschungszentrum Rossendorf entsteht die Positronenquelle *EPOS* [101], die mit Hilfe des Linearbeschleunigers ELBE Positronen aus Bremsstrahlung erzeugt. Derartige Anlagen bieten den Vorteil, dass die Positronen nach Entstehung und Moderation mit definierter kinetischer Energie auf eine Probenoberfläche gelenkt werden können und somit eine Tiefenauflösung liefern können. Der Nachteil besteht unter anderem darin, dass nur Messungen im Ultrahochvakuum möglich sind, sowie in der Aufgabe, das für Lebensdauermessungen essentielle „Start“-Signal zu generieren [102].

#### 3.1.1 Positronen in Festkörpern

Die Positronen, die beim Zerfall von  $^{22}\text{Na}$  emittiert werden, besitzen eine durchschnittliche kinetische Energie von 0,216 MeV mit einem Maximum bei 0,545 MeV [103]. Trifft ein Positron mit dieser hohen Anfangsenergie auf einen Festkörper, so basiert der anfängliche Energieverlust hauptsächlich auf Streuung an Elektronen im Festkörper. Unterhalb 345 keV ist Positronen-Elektronen-Streuung effizienter als Elektronen-Elektronen-Streuung, bedingt hauptsächlich durch den unterschiedlichen Streuquerschnitt [104, 105]. Die Anregung von Valenz- und Kernelektronen führt zu einem Absinken der Energie auf wenige zehn eV innerhalb von  $10^{-13}$  s [106]. Die verbleibende Energie kann in Metallen weiterhin durch Elektronenstreuung verringert werden, in Halbleitern und Isolatoren ist Phononenstreuung nötig, sobald die Energie des Positrons geringer ist als die Bandgap-Energie des Materials.

Insgesamt ist die zur Thermalisierung nötige Zeitspanne nicht relevant für die Lebensdauermessung. Wichtig hingegen ist die dabei zurückgelegte Strecke, in Bezug auf die Richtung der Oberflächennormalen also die Eindringtiefe. Wenn Positronen hoher kinetischer Energie zur Untersuchung von Materialien verwendet werden, so sollten alle Positronen innerhalb der Probendicke abgebremst werden und nicht etwa bis in den Probenträger gelangen. Die Eindringtiefe ist abhängig von der Dichte der Proben, bei Polymeren ( $\rho \approx 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) ist eine Probendicke von 1 mm nötig, um fast alle Positronen in der Probe zu absorbieren [107]. Bei dünnen Filmen werden im allgemeinen Filmstapel gebildet, um diese Dicke zu erreichen. Weitere Informationen zum Implantationsprofil sind z. B. in [108] zu finden.

Für den weiteren Verbleib des thermalisierten Positrons im Festkörper bis zur Anihilation mit einem Elektron gibt es verschiedene Möglichkeiten. Folgende Varianten können auftreten:

- Das Positron wird nicht gebunden und diffundiert als *freies Positron* umher, bis es mit einem Elektron im Festkörper annihiliert [109].
- Das Positron kann durch ein attraktives Potential lokal fixiert werden, z. B. in Fehlstellen in Kristallen (Trapping, vgl. [110]).
- In isolierenden Festkörpern kann zusammen mit einem freien Elektron *Positronium* gebildet werden, welches im folgenden Unterkapitel 3.1.2 erklärt wird.

Die Annihilation selbst führt zur Emission von  $\gamma$ -Strahlung. Dabei wird die gesamte Masse  $2m_e$  der beiden Antiteilchen nach Einsteins berühmter Formel  $E=mc^2$  in Strahlungsenergie umgewandelt. Im Regelfall werden zwei  $\gamma$ -Quanten von jeweils 511 keV in antiparalleler Richtung emittiert. Ausnahmen von dieser Regel werden später unter Berücksichtigung der Spinerhaltung diskutiert.

### 3.1.2 Positronium

In isolierenden Festkörpern, ebenso in vielen Flüssigkeiten und Gasen, kann ein thermalisiertes Positron mit einem Elektron einen gebundenen Zustand ähnlich dem Wasserstoffatom, ein *Positronium* bilden [111]. Positronium wird häufig als leichtestes Atom bezeichnet, die gebräuchliche Abkürzung Ps wird oft analog zu den „klassischen“ Atomen als Elementsymbol verwendet. Einen detaillierten Überblick über die Entdeckung und Erforschung von Positronium gibt A. Rich in [93].

Eine notwendige Voraussetzung für die Bildung von Positronium ist das Vorhandensein freier Elektronen (bzw. mindestens eines freien Elektrons) im Umfeld des Positrons. Gleichzeitig darf die Verfügbarkeit von Elektronen nicht besonders groß sein, da eine hohe Anzahl freier Elektronen wie z.B. in Metallen aufgrund der effektiven Ladungsabschirmung die Bildung von Ps verhindert. Dies ist offenbar auch bereits in leitfähigen Polymeren der Fall ([112], vgl. auch eigene Messungen an Polyanilin, Anhang C). Auch in Halbleitern tritt Ps-Bildung nicht auf, lediglich in stark gestörten Systemen werden Ps-ähnliche Zustände nachgewiesen [110, 113]. Positronium kann also nur in nichtleitenden Materialien gebildet werden, gleichzeitig sind Elektronen zur Ps-Bildung bereitzustellen.

Werden im experimentellen Ansatz Positronen hoher kinetischer Energie verwendet, wie es bei der Verwendung von  $\beta^+$ -Radioisotopen als Positronenquellen der Fall ist, so werden im Prozess der Thermalisierung freie Elektronen gebildet. Auf der Verfügbarkeit dieser Elektronen basiert das in der Literatur anerkannte *Spur-Modell* [96]. Als *Spur* wird hierbei der letzte Teil des Thermalisierungspfades bezeichnet. Ein Positroniumatom kann dieser Theorie zufolge gebildet werden, wenn das thermalisierte Positron und ein freies Elektron aus der Spur durch Diffusion aufeinander treffen. Ob im Falle eines Zusammentreffens Ps gebildet wird, hängt weiterhin von der lokalen Struktur des umgebenden Materials ab, die einen ausreichend großen Potentialtopf zur Bildung des Ps-Grundzustandes bieten muss (z. B. minimaler Radius eines kugelförmigen Loches 0,12 nm nach [114]). Aus diesem Grunde wird der relative Anteil von Ps-Zerfällen am gesamten Positronenzerfallsspektrum häufig als Indikator für die Konzentration von freien Volumen-Elementen herangezogen [115–119]. Frei von Kritik allerdings ist das Spur-Modell nicht, Cao et al. schlossen 1998 aus Untersuchungen, dass das Spur-Modell in Polymeren nicht zutrefte [120]. In diesen Untersuchungen wurden niederenergetische Positronen verwendet, um aus Intensitätsverschiebungen nahe der Polymeroberfläche die Diffusionslänge des Positrons zu berechnen; der gefundene Wert widerspricht nach Auffassung der Autoren dem deutlich größeren Interaktionsvolumen der Ps-Bildung nach dem Spur-Modell. Diese Ansicht hat sich jedoch nicht durchgesetzt, weitere jüngere Publikationen von Wang et al. [121] und Hirade et al. [122] stützen das Spur-Modell. In diesen Arbeiten wird die Ps-Bildung durch Bestrahlung bei niedrigen Temperaturen

beeinflusst, der Effekt wird interpretiert im Hinblick auf zusätzliche durch die Bestrahlung freigesetzte Elektronen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration des freien Volumens und der relativen Intensität von Ps-Zerfällen besteht jedoch nicht. Besonders großen Einfluss auf die Ps-Bildung besitzen Moleküle oder chemische Gruppen mit großer Elektronen- bzw. Positronenaffinität [96, 123]. Viele funktionelle Gruppen in Polymeren besitzen ein Dipolmoment und können somit Elektronen oder Positronen an sich binden, beispielsweise Carbonylgruppen (doppelt gebundener Sauerstoff an einem Kohlenstoffatom, [124]). Besonders Polyimide sind dafür bekannt, aufgrund ihrer Imidbindung in der Regel nur sehr geringe relative Anteile von Ps zu bilden; im Falle von Kapton wird dies ausgenutzt, um im experimentellen Aufbau Artefakte zu vermeiden (vgl. Probenpräparation in Abschnitt 3.3.1). Allgemein wird diese Reduktion der Ps-Bildung als *Inhibition* bezeichnet. Anhand dieser Beobachtungen fand das Spur-Modell Bestätigung, durch die Immobilisierung von Elektron und/oder Positron sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Bindungspartner zueinander finden. Allerdings gibt es offenbar auch Mechanismen mit entgegengesetzter Auswirkung, die z. B. dazu führen, dass in speziellen Polyimiden (offenbar bedingt durch eine Hexafluorpropyliden-Gruppe) trotzdem ein großer Teil der Positronen Positronium bildet [52, 125]. In solchen Fällen spricht man auch von *Antiinhibition* [126].

Die Abbildung der Lochgrößenverteilung des freien Volumens im Polymer durch die Intensitätsverteilung unterliegt noch einer weiteren Beschränkung. Um eine direkte Beziehung der beiden Verteilungen herzustellen, muss bekannt sein, ob und wenn ja wie die Ps-Bildung von der Lochgröße abhängt. Dabei besteht die Frage, ob abgesehen von einer Mindestlochgröße eine Tendenz besteht, dass Positron und Elektron bevorzugt in größeren Löchern Positronium bilden. Besonders im weniger verbreiteten „Blob-Modell“ [127, 128], in dem das Positron vor der Ps-Bildung mit einer Wolke von 20–30 Elektronen interagiert, ist diese Möglichkeit zu beachten. Stepanov und Byakov geben einen Radius des „Blob“ von ca. 40 Å an [129]; es erscheint durchaus möglich, dass die Ps-Bildung schließlich jeweils in einem der größten Löcher dieses Interaktionsvolumens stattfindet.

#### 3.1.3 Mobilität des Positroniums

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde, kann das Positronium nur in „Löchern“ einer gewissen Mindestgröße gebildet werden. Kontrovers wird in der Literatur diskutiert, ob Ps nach der Bildung in einem Hohlraum bis zur Annihilation in diesem verbleibt (*Ps-trapping*), oder ob es, ähnlich diffundierenden Gasmolekülen in Membranen, durch Sprungprozesse mehrere Hohlräume „sieht“. Gegebenenfalls wäre eine von der Lochgröße abhängende „Trapping-Rate“ einzuführen, die beschreibt, wie effektiv Ps in ein Loch bestimmter Größe überwechselt, und analog eine „De-Trapping-Rate“ zum Verlassen des Lochs. Ein solcher Effekt wurde u. a. beim Vergleich molekuldynamischer Simulationen mit PALS-Messungen in [52] diskutiert, um die deutliche Diskrepanz zwischen der mittleren Lochgröße nach der PALS und dem Mittelwert der Lochgrößen in den Simulationszellen zu erklären.

Brandt et al. zeigten in [130], dass Positronium in Quarzkristallen als delokalisierte Bloch-Zustand vorliegen kann, entsprechendes wiesen Mogensen et al. [131] sowie Falciglia

et al. [132] in kristallinem Eis nach. Allerdings zeigt schon der Vergleich zwischen synthetischem Quarz und natürlich gewachsenem (und entsprechend leicht verunreinigtem), dass dieser Effekt auf Kristalle hoher Perfektion begrenzt ist. In stark ungeordneten Systemen wie z. B. Polymeren wird generell von einer lokalisierten Wellenfunktion ausgegangen, man spricht von *Anderson-Lokalisation* [133, 134].

Ausgehend von der Theorie, dass das Positroniumatom während seiner Lebensdauer nicht in einem einzigen Loch gefangen ist, sondern zwischen Löchern springen kann, wurden einige Arbeiten über die Diffusion von Positronium in Festkörpern samt Diffusionskoeffizienten publiziert [135–139]. Simulationsrechnungen wie z. B. von Süvegh et al. [140] verwenden eine Wellenfunktion  $\Psi_{\text{Ps}}$  des Positroniumatoms in einem Potential endlicher Höhe. Somit bleibt immer eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\Psi_{\text{Ps}}^2$  in benachbarten Hohlräumen, also eine Tunnelwahrscheinlichkeit größer als Null. Allerdings schränken Süvegh et al. bereits ein, dass ab einem Hohlraumradius von  $3 \text{ \AA}$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Hohlraum nahezu 1 ist. Yu et al. berechneten in einem Modell finiten Potentials eine Wahrscheinlichkeit des Verbleibs im Loch von 1% [141] und stellten anhand dieser Überlegungen die gesamte Korrelation von Positronenlebensdauer und freiem Volumen infrage. Dies wies Jean allerdings zurück [142], da unter anderem in Bezug auf die oben genannten Publikationen zum Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Ps}}$  (typischerweise in der Größenordnung von  $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) eine Abschätzung der Diffusionslänge  $l_{\text{Ps}}$  möglich ist:

$$l_{\text{Ps}} = \sqrt{6 D_{\text{Ps}} \tau_{\text{Ps}}} \quad (3.1)$$

mit einer Positronenlebensdauer  $\tau_{\text{Ps}}$  von z. B. 5 ns führt zu einer Diffusionslänge von unter 2 nm, was gerade einmal dem Abstand zweier benachbarter besetzbarer Löcher entsprechen dürfte.

Viele andere Autoren gehen davon aus, dass das Positroniumatom nach seiner Bildung in einem einzigen Loch lokalisiert und dort bis zur Annihilation verbleibt, u. a. in [143–146]. Eine interessante Entdeckung dazu beschreiben Baugher et al. in [147]. Eine nicht zu vernachlässigende Tunnelwahrscheinlichkeit ergibt sich demnach für exakt gleich große benachbarte Hohlräume, wie sie u. a. in einem periodischen Potential existieren. Sind die Löcher jedoch nicht gleich groß, so sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit drastisch auf vernachlässigbar kleine Werte. Dieses Kriterium bezüglich der Lochgröße sollte in amorphen Polymeren der Regelfall sein.

### 3.1.4 para- und ortho-Positronium

Eine wichtige Eigenschaft des Positroniums, die unter anderem die Grundlage für die Verwendung der PALS zur Messung des freien Volumens in Polymeren darstellt, ist der Spinzustand von Positron und Elektron. Elektron und Positron können Positronium bilden alternativ als:

- para-Positronium, im Folgenden auch kurz als p-Ps bezeichnet. p-Ps ist der Singulettzustand, Positronen- und Elektronenspin sind antiparallel, so dass die Spinsumme  $s=0$  ergibt ( $^1S_0$ -Zustand).

- ortho-Positronium, kurz o-Ps. Das o-Ps ist ein Triplettzustand mit paralleler Anordnung der Spinfunktionen von Elektron und Positron, folglich ist die Spinsumme hier  $s=1$  ( ${}^3S_1$ -Zustand).

Entsprechend der jeweiligen Multiplizität wird folglich statistisch dreimal so viel o-Ps gebildet wie p-Ps. Die Spinsumme des Positroniums bekommt zentrale Bedeutung für die Annihilation des Positroniums. Die Ladungspartität schreibt vor, in wieviele  $\gamma$ -Quanten das Positronium zerfällt. Der Singulettzustand kann nur in eine gerade Anzahl von Photonen zerfallen, der Triplettzustand dagegen nur in eine ungeradzahlige Menge von Photonen:

$$(-1)^s = (-1)^{n_\gamma} , \quad (3.2)$$

wobei  $s$  der Gesamtspin und  $n_\gamma$  die Anzahl an  $\gamma$ -Quanten sind. Somit kann das p-Ps in  $n_\gamma=(2,4,6,\dots)$   $\gamma$ -Quanten zerfallen, das o-Ps in  $n_\gamma=(3,5,7,\dots)$ ; die Lösung  $n_\gamma=1$  ist aus Gründen der Impulserhaltung nur unter Einbezug schwerer Kerne bei hoher kinetischer Energie möglich und daher nicht von Bedeutung [96]. Die Wahrscheinlichkeit einer Annihilation mit  $n_\gamma$   $\gamma$ -Quanten sinkt mit steigendem  $n_\gamma$  drastisch ab und ist für  $n_\gamma > 3$  verschwindend gering (wenngleich nachweisbar [148]), so dass in beiden Fällen nur die niedrigste Anzahl von 2 bzw. 3  $\gamma$ -Quanten von praktischer Relevanz sind. Für weitere Details sei auf [95] verwiesen.

Die wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit des  $3\gamma$ -Zerfalls des o-Ps gegenüber dem  $2\gamma$ -Zerfalls des p-Ps äußert sich direkt in der wesentlich geringeren Zerfallsrate des o-Ps. Während das p-Ps im Vakuum eine Zerfallsrate von ca.  $8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  aufweist, liegt die des o-Ps bei ca.  $7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ; verwendet werden allerdings in der Regel die reziproken Zerfallsraten als Lebensdauern,  $\frac{1}{\lambda} = \tau$ . Somit finden sich in der Literatur dominant die Lebensdauern 125 ps (p-Ps im Vakuum) und 142 ns (o-Ps im Vakuum).

Bei der  $2\gamma$ -Annihilation werden zwei  $\gamma$ -Quanten von jeweils 511 keV in antiparalleler Richtung und identisch polarisiert emittiert. Ein verbleibender Impuls kann Abweichungen entweder in der Energie der  $\gamma$ -Quanten (Doppler-Effekt) oder vom Emissionswinkel von  $180^\circ$  verursachen. Dieser Umstand findet Verwendung in den Techniken *Doppler Broadening Spectroscopy* (DBS) für die Energieverschiebung sowie *Angular Correlation of Annihilation Radiation* (ACAR) für die Winkelabweichung. Beide Techniken werden in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt, für weitere Informationen sei auf allgemeine Lehrbücher verwiesen (z. B. [96, 110, 149]). Im Allgemeinen werden die Informationen der DBS und ACAR im Hinblick auf die lokale Elektronenimpulsverteilung interpretiert; da das Positron im Positronium mit einem vor der Ps-Bildung freien Elektron zerstrahlt, sind die Abweichungen in  $\gamma$ -Energie und Emissionswinkel sehr gering. Bei der  $3\gamma$ -Annihilation des o-Ps ist die Verteilung der Energie auf die drei Quanten nicht festgelegt, ebenso wie die Winkelverteilung. Wiederum gilt die Impulserhaltung, so dass Energie- und Winkelverteilung voneinander abhängig sind und die drei  $\gamma$ -Quanten in einer Ebene liegen müssen. Entsprechende Messungen werden u. a. von DeBenedetti et al. in [150] vorgestellt. Neben grundlagenwissenschaftlichem Interesse wird die Spektroskopie der  $3\gamma$ -Annihilation zur Charakterisierung poröser Systeme benutzt. Das Verhältnis von  $2\gamma$ - zu  $3\gamma$ -Annihilation gibt dabei Aufschluss über die Menge an o-Ps, die „ungestört“ im Vakuum der Poren annihiliert [151]. Die zugrundeliegende Interaktion mit dem Probenmaterial,

die auch die Basis für die Charakterisierung des freien Volumens darstellt, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

### 3.1.5 o-Ps-Quenching und Pick-Off-Annihilation

Obwohl in isolierenden Festkörpern wie den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymeren von den gebildeten Positroniumatomen 75% in ortho-Konfiguration vorliegen, spielt die  $3\gamma$ -Annihilation mit Photonenenergien  $<511$  keV in diesen dichten Festkörpern keine Rolle. Auch die längsten Lebensdauern in Polymeren liegen mit Werten von 1 bis 10 ns deutlich unter der Lebensdauer des o-Ps im Vakuum (142 ns).

In dichten Stoffen führt die Interaktion mit den Elektronen in der umgebenden Materie zur reduzierten Lebensdauer. Während das o-Ps aufgrund der gleichgerichteten Spinfunktionen nur eine geringe Zerfallsrate hat, stehen im Umfeld des o-Ps Elektronen mit einer dem Positron antiparallelen Spinfunktion zur Verfügung. Somit kann durch einen Austausch des Elektrons eine  $2\gamma$ -Annihilation ermöglicht werden. In Anlehnung an die Vorstellung, dass das Positronium ein Elektron aus der umgebenden Materie aufnimmt, wird dieser Prozess als *Pick-Off-Annihilation* bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit des Pick-Off-Prozesses ist dabei abhängig von der lokalen Elektronendichte, somit von der lokalen Dichte des Materials.

In der Literatur hat es sich durchgesetzt, anstatt des Begriffes der Pick-Off-Annihilation direkt von der o-Ps-Lebensdauer zu schreiben, obwohl es sich um eine Spinumkehr mit anschließender  $2\gamma$ -Annihilation handelt. Dies wird auch in der vorliegenden Arbeit praktiziert. Wann immer im Folgenden o-Ps-Lebensdauern angegeben und diskutiert werden, steht dahinter die Pick-Off-Annihilation.

Generell wird die Verkürzung der Lebensdauer in der Literatur als *Quenching* bezeichnet [96]. Die oben vorgestellte Pick-Off-Annihilation wird deswegen gelegentlich auch als *Pick-Off-Quenching* bezeichnet [152]. Im Unterschied dazu wurde der Begriff des *Chemical Quenching* eingeführt für Reaktionen des Positroniums mit chemischen Spezies, die eine gegenüber der Pick-Off-Annihilation nochmals verringerte Lebensdauer bewirken. In der Regel wird angenommen, dass das Ps mit einem Molekül oder einer funktionellen Gruppe eines Moleküls eine Komplexbindung eingeht, innerhalb derer die Lebensdauer stark verkürzt ist [153]. Auch ein Elektronentransfer, also eine Oxidation des Ps, wird in diesem Rahmen diskutiert [154]. Weiterhin ist seit langem bekannt, dass externe magnetische Felder die o-Ps-Lebensdauer verkürzen können, also einen als *Magnetic Quenching* bekannten Effekt bewirken [155]. Entsprechend werden die lebenszeitverkürzenden Einflüsse von speziellen Molekülen in organischen Flüssigkeiten und Polymeren auch danach getrennt beschrieben, ob diese Moleküle paramagnetisch oder diamagnetisch sind [156].

Chemisches Quenching in Polymeren wird z. B. durch Zugabe von Molekülen wie 2,2'-Dinitrobiphenyl [139] oder Chromophormoleküle [157] hervorgerufen. Ein für die Untersuchung von Membranpolymeren wichtiger Aspekt ist das Quenching durch paramagnetischen Sauerstoff [158, 159]. Vergleichsmessungen von Shantarovich et al. [160] an verschiedenen Polymeren in Luft und Stickstoffatmosphäre zeigen, dass der Luftsauerstoff die o-Ps-Lebensdauern in Membranpolymeren mit hoher Sauerstofflöslichkeit deutlich

herabsetzt. Diese Erkenntnis ist auch ein Grund, weshalb in der vorliegenden Arbeit ausschließlich im Ultrahochvakuum gemessen wurde, um derartige Einflüsse konsequent zu vermeiden.

## 3.2 Lebensdauern und Lochgrößen

Im vorigen Abschnitt wurde diskutiert, wie der Pick-Off-Prozess von der lokalen Elektronendichte abhängt. Da in Isolatormaterialien die Elektronendichteverteilung eng an die Materiedichteverteilung gekoppelt ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Pick-Off-Annihilation somit eine Funktion der lokalen Dichte im Probenmaterial. Es leuchtet ein, dass diese Wahrscheinlichkeit folglich mit steigender Lochgröße abnimmt. Eine quantitative Relation zwischen o-Ps-Lebensdauer und Lochgröße allerdings ist nicht allgemein formulierbar. Numerische Ansätze können zur Berechnung der Wellenfunktion des Positroniums im Isolatormaterial verwendet werden; das komplexe Potential jedoch und die theoretisch unendliche räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion im endlich hohen Potential zwingen hier zu Vereinfachungen.

Ein stark vereinfachtes Modell zur analytischen Lösung des Problems hat Tao in [161] vorgestellt. Nach diesem Modell befindet sich das Positronium in einem kugelförmigen Potentialtopf mit einem unendlich hohen Potential außerhalb des Kugelradius  $R_0$ . Die Wellenfunktion „sieht“ also im Abstand  $r$  vom Mittelpunkt folgendes Potential:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{für } 0 \leq r \leq R_0, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.3)$$

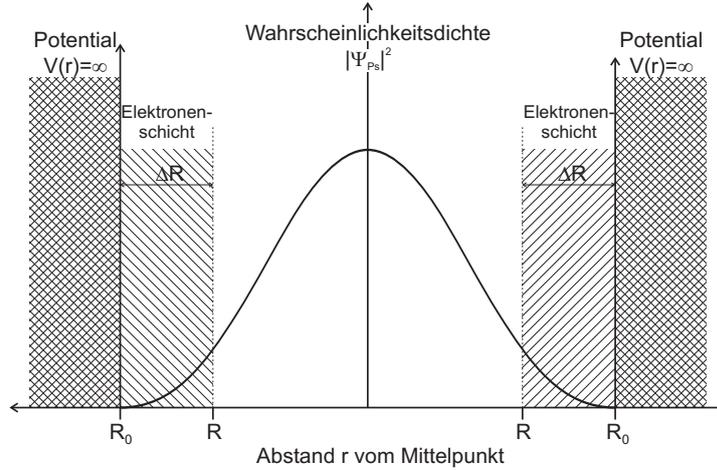
Da das Potential  $V(r)$  in der Kugel gleich 0 und die Wellenfunktion für  $r > R_0$  ebenfalls 0 ist, vereinfacht sich (mit der Drehimpulsquantenzahl  $l=0$ ) der Radialteil der zeitunabhängigen Schrödingergleichung auf folgende Form:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3.4)$$

Diese Differentialgleichung ist lösbar, die Lösung – ebenfalls ausschließlich im Intervall  $0 \leq r \leq R_0$  – lautet nach Normierung

$$\Psi_{\text{Ps}}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R_0}} \cdot \frac{\sin(n\pi r/R_0)}{r}, \quad \text{mit } n \geq 1. \quad (3.5)$$

Diese Betrachtung kann als Ausgangsbasis für die Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Positroniums genutzt werden. Da jedoch mangels Wechselwirkung mit Elektronen kein Pick-Off-Prozess implementiert ist, liefert das Modell noch keine Möglichkeit, Zerfallsraten zu berechnen. Um eine solche Wechselwirkung zu erlauben, haben Eldrup et al. dem Modell eine „Elektronenschicht“ der Dicke  $\Delta R$  als Kugelschale direkt an der Lochwand hinzugefügt [162]. Diese Elektronenschicht erstreckt sich folglich von  $R = R_0 - \Delta R$  bis  $R_0$ . Sie ist vom Potential des Positroniums unbeeinflusst. Eine



**Abbildung 3.1:** Eindimensionale Darstellung des Tao-Eldrup-Modells. Das Positronium befindet sich in einem kugelförmigen Potentialtopf mit dem Radius  $R_0$ . Im Bereich  $R \leq r \leq R_0$  befindet sich eine Elektronenschicht der Dicke  $\Delta R$ . Eingetragen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Positroniums  $|\Psi_{Ps}|^2$  im Grundzustand, die aus der Lösung der Schrödingergleichung im gegebenen Potential folgt.

eindimensionale Darstellung des angenommenen Potentials, der Elektronenschicht sowie der aus Gleichung (3.5) resultierenden Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_{Ps}|^2$  ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

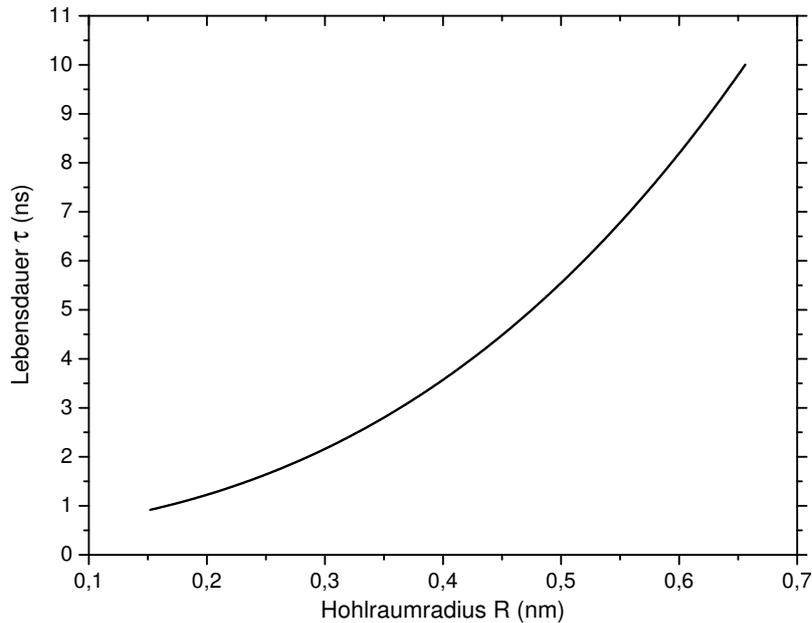
Im Überlappbereich von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Positronium und Elektronenschicht wird die spingemittelte Zerfallsrate  $\lambda_0$  von  $2 \text{ ns}^{-1}$  angenommen. Diese Annahme ermöglicht es, die Zerfallsrate bzw. Lebensdauer als Produkt von spingemittelter Zerfallsrate und Überlappintegral  $P$  (also die Wahrscheinlichkeit, das Positronium in der Elektronenschicht zu finden) zu berechnen:

$$\lambda = \lambda_0 P = 4\pi \int_R^{R_0} \lambda_0 |\Psi_{Ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.6)$$

Nach Einsetzen und Quadrieren von Gleichung (3.5) lässt sich das Integral analytisch lösen. Da meist Lebensdauern als Ergebnisse von Messungen angegeben werden, ergibt sich durch Inversion folgende, am häufigsten in der der Literatur zu findende Form:

$$\tau = \left( \frac{2}{\text{ns}} \cdot P \right)^{-1} = \frac{1}{2} \text{ns} \cdot \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (3.7)$$

Da das Ziel der Berechnung darin besteht, experimentell ermittelten Lebenszeiten Hohlraumgrößen zuzuordnen, wäre es hilfreich, die Formel nach  $R$  aufzulösen. Dies ist jedoch nicht möglich, stattdessen werden häufig Tabellenauftragungen verwendet. Für automa-



**Abbildung 3.2:** Auftragung der in Gleichung (3.7) angegebenen Beziehung zwischen Lebensdauer  $\tau$  und dem Lochradius  $R$ . Da die Gleichung nicht nach  $R$  aufgelöst werden kann, dient eine solche Auftragung zur Zuordnung bei bekannter Lebensdauer  $\tau$ .

tisierte Berechnungen besteht die Möglichkeit, den Kurvenverlauf durch polynomielle Anpassung nachzubilden (vgl. [163]).

Weiterhin ist zur Nutzung der Berechnungsformel (3.7) ein Wert für die Dicke  $\Delta R$  der Elektronenschicht nötig. Ein allgemein akzeptierter Wert wurde von Nakanishi et al. mit  $\Delta R = 0,166$  nm angegeben [164]. Dieser wurde durch experimentelle Messungen von Lebensdauern in Materialien mit bekannter Hohlraumgröße (z. B. Zeolithe) bestimmt. Folglich kann die Lebensdauer  $\tau$  als Funktion des Lochradius  $R$  aufgetragen werden, dies wird in Abbildung 3.2 im Bereich experimentell relevanter Lebensdauern gezeigt.

Trotz der vielen vereinfachenden Annahmen findet das Modell weit verbreitete Akzeptanz und wird folglich auch häufig als „Standardmodell“ bezeichnet. Dennoch gibt es mittlerweile viele Ansätze, die Randbedingungen realitätsnaher auszulegen. Wird ein endliches Potential, ggf. nicht nur mit einer Stufenform verwendet, so erstreckt sich die Wellenfunktion auch über das „Loch“ hinaus. Dies wiederum eröffnet die Möglichkeit, dass das Positronium in ein benachbartes Loch tunneln könnte (vgl. z. B. [147]). Ein besonders in Polymeren relevanter Punkt besteht in der Abweichung der vom freien Volumen gebildeten Hohlräume von der Kugelform. Die detaillierten Untersuchungen von Schmitdke et al. [50, 51] anhand von molekulardynamischen Simulationen haben ergeben, dass die vom Positronium erreichbaren Hohlräume eher als Ellipsoide mit zwei ähnlich langen kleineren Halbachsen und einer langen Halbachse zu beschreiben sind. Auch in [165] wurde festgestellt, dass besonders die größeren Löcher teilweise durch Verbindung mehrerer benachbarter Löcher sehr komplexe Formen besitzen können. Goworek hat

das Modell von Tao und Eldrup auf Ellipsoide, Würfel sowie Quader mit quadratischer Querschnittsfläche erweitert [114]. Die Kernaussage dieser Untersuchungen ist, dass die Lebensdauer des Positroniums hauptsächlich vom kleinsten Durchmesser des Hohlraums abhängt. Somit ist davon auszugehen, dass das Hohlraumvolumen allgemein größer ist als das Volumen einer Kugel mit einem nach Gleichung (3.7) ermittelten Radius. Entsprechende Ergebnisse fanden auch Jean und Shi bei der Lösung der Schrödingergleichung für Ellipsoide als Hohlräume [166].

Ein identisches Modell mit einem anderen Vorfaktor wurde auch unter anderem von Deng et al. und Singh und Eftekhari diskutiert [167, 168], um Lochgrößen aus der Lebensdauer des freien Positrons (in der Regel  $\tau_2$ ) zu berechnen. Dieser Ansatz hat sich in der Literatur nicht durchgesetzt und wird seit Mitte der 1990er Jahre nicht mehr angeführt.

Vor der Durchsetzung des Modell von Tao und Eldrup wurde auch ein linearer Zusammenhang von Lebensdauer und freiem Volumen postuliert. Unter anderem wurde eine solche Linearität von Jean et al. formuliert [169]. In Medien mit asymmetrischen Molekülen gilt demnach bei Lebensdauern  $\tau_3 > 1,3$  ns:

$$\frac{\tau_3}{\text{ns}} = 6,98 \frac{V}{\text{nm}^3} + 1,3, \quad (3.8)$$

wobei  $V$  das Lochvolumen darstellt. Ein Grund für die schnelle Ablösung dieses Modells könnte sein, dass die Akzeptanz des Tao-Eldrup-Modells häufig auf die später erfolgte Übernahme durch Jean zurückgeführt wird [164].

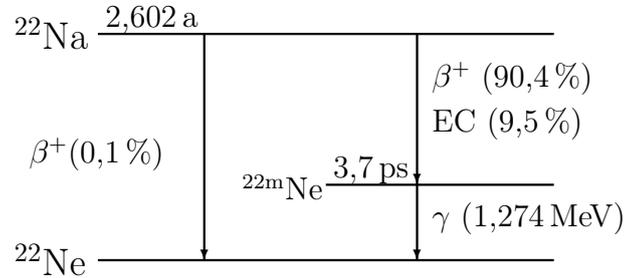
## 3.3 Messtechnik: Aufbau und Durchführung

Alle in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen wurden im Isotopenlabor des Lehrstuhls für Materialverbunde durchgeführt. Die Apparatur wurde konzipiert und aufgebaut durch Dr. Christof Nagel, beschrieben in [18]. Die folgende Darstellung beschränkt sich entsprechend auf eine Übersicht über die Positronenquellen sowie die Komponenten der Spektroskopieelektronik und ihre Funktionsweise. Außerdem werden die zur Durchführung der später beschriebenen Experimente nötigen Modifikationen der Anlage beschrieben.

### 3.3.1 Positronenquellen und Probenherstellung

Als Positronenquelle wird in diesem Fall das Natriumisotop  $^{22}\text{Na}$  verwendet.  $^{22}\text{Na}$  zerfällt unter Emission eines Positrons, eines Neutrinos und eines  $\gamma$ -Quants zu  $^{22}\text{Ne}$ :  $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$ . Dieser Prozess dominiert den  $^{22}\text{Na}$ -Zerfall mit einer Wahrscheinlichkeit von über 90%, das Zerfallsschema ist in Abbildung 3.3 skizziert. Das Natriumisotop lag als Chlorid bzw. als Acetat in wässriger Lösung vor und konnte so bequem durch Auftropfen und Eindampfen verwendet werden. Der große Vorteil bei der Verwendung von  $^{22}\text{Na}$  als Positronenquelle besteht in der quasi simultanen Relaxation der Zwischenstufe

$^{22m}\text{Ne}$  (3,7 ps), bei der ein  $\gamma$ -Quant der Energie 1,274 MeV emittiert wird, welches somit die Entstehung des Positrons markiert.

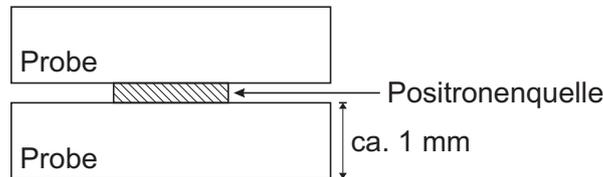


**Abbildung 3.3:** Zerfallsschema des Isotops Na-22. Der für die PALS genutzte  $\beta^+$ -Zerfall ist mit mehr als 90 % die häufigste Zerfallsart.

Die Erfahrung zeigt, dass die Quellaktivität einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer-messungen hat. Mit der Aktivität der Positronenquelle steigt der Anteil des Untergrundes am Gesamtspektrum, entsprechend verschlechtert sich das Signal- zu Untergrundverhältnis. Der Einfluss dieser Größe auf die Bestimmung langer Lebensdauern wurde von Thraenert et al. in [170] dargestellt. Besonders für vergleichende Messungen verschiedener Proben, z. B. Polymere mit verschiedenem Füllstoffgehalt, ist folglich eine konstante Aktivität erstrebenswert. Zu diesem Zweck wurden sogenannte Folienquellen hergestellt, in denen Natriumsalz mit einer Aktivität von ca.  $10^6$  Bq zwischen 2 dünnen Polymerfolien verklebt ist. Verwendet werden dazu  $7\ \mu\text{m}$  dicke Folien aus Kapton-Polyimid (KAPTON™ ist ein Handelsname der Firma DuPont). Kapton wird verwendet, da in diesem kein Positronium gebildet wird und nur eine einzige, relativ schmale Lebensdauer von ca. 370 ps auftritt [171]. Als Kleber wird PYRALIN™ (HD Microsystems) verwendet, eine Lösung einer Polyamidsäure in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Dabei ist der Pyralinkleber dünn und gleichmäßig aufzutragen, um sowohl eine geringe Positronenabsorption in der Probe als auch eine ausreichende mechanische Stabilität der fertigen Folienquelle zu gewährleisten. Nach dem Verkleben der beiden Kaptonfolien wurden die Quellen in zwei Schritten getrocknet. Im ersten Schritt wurden die Quellen für 24 Stunden bei Atmosphärendruck auf der Heizplatte bei  $120\ ^\circ\text{C}$  getrocknet, um das Lösungsmittel langsam aus dem Kleber zu entfernen. Im zweiten Schritt wurden die getrockneten Quellen im Quarzglasofen bei einem Druck  $<10^{-6}$  mbar und einer Temperatur von bis zu  $300\ ^\circ\text{C}$  imidisiert. Es wurde beobachtet, dass in einigen Quellen offenbar Blasenbildung aufgetreten war, wodurch die Folienstücke voneinander separiert wurden. In der Folge waren die Quellen am Ende weder problemlos mechanisch handhabbar noch konnten sie das radioaktive Quellmaterial fest umschließen. Es wird vermutet, dass die Blasenbildung mit der Kondensationsreaktion der Imidisierung zusammenhängt; durch sehr langsames Aufheizen der Quellen im Vakuumofen konnte dieser Effekt meist erfolgreich verhindert werden.

Die verwendeten Positronenquellen emittieren die erzeugten Positronen näherungsweise gleichmäßig in alle Raumwinkel. Um möglichst alle emittierten Positronen im

Probematerial annihilieren zu lassen (und somit auch Artefakte durch Beiträge von Nicht-Probematerial-Anteilen im Spektrum zu verhindern), wird die Positronenquelle beidseitig von identischen Probenhälften bzw. Folienstapeln umgeben. Diese Art der Probenherstellung wird auch als „Sandwich-Geometrie“ bezeichnet. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau schematisch.



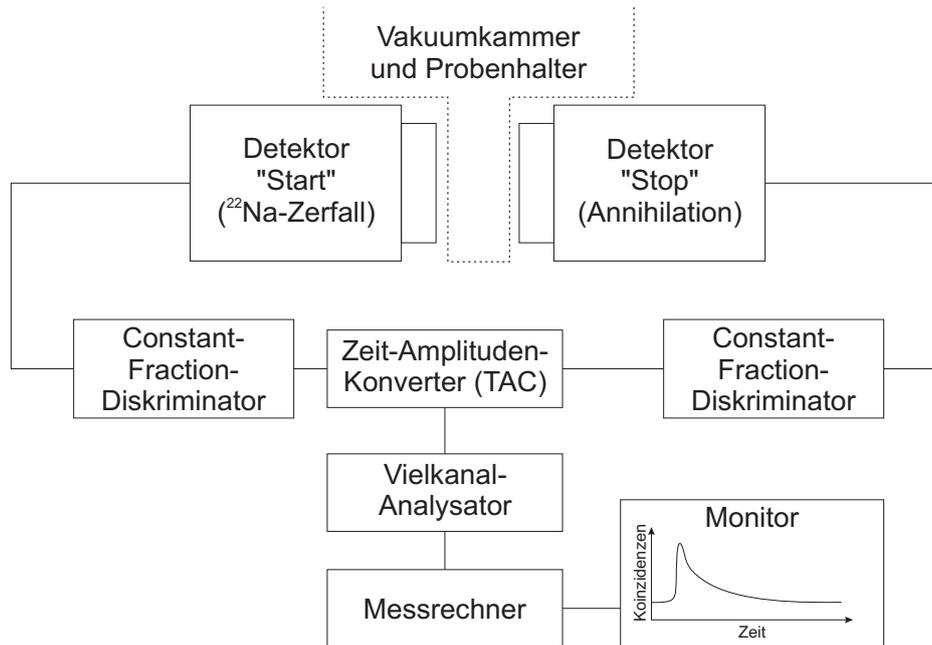
**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der Sandwich-Geometrie einer Probe für die PALS. Die Dicke der Positronenquelle ist nicht maßstabsgetreu wiedergegeben, sondern maximal  $20\ \mu\text{m}$  dick. Diese Probengeometrie soll sicherstellen, dass möglichst alle emittierten Positronen in der Probe zerstrahlen.

Aufgrund der hohen Eindringtiefe der Positronen von mehreren  $100\ \mu\text{m}$  sollten beide Probehälften eine Dicke von ca. 1 mm besitzen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Membranpolymere konnten nicht in dieser Dicke hergestellt werden, sondern erreichten Dicken von 50 bis  $200\ \mu\text{m}$ . Folglich wurden Stapel gebildet, um die benötigte Dicke zu erreichen. Die zusammengesetzten Proben-Positronenquellen-Stapel wurden zur Fixierung mit fester Aluminiumfolie umwickelt und konnten so in den Probenhalter der Messapparatur eingesetzt werden.

### 3.3.2 Aufbau eines PALS-Messtands

Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Anordnung der Komponenten in einer *fast-fast*-Koinzidenzschaltung. Die Detektoren bestehen aus einem BICRON420 Plastikszintillator auf einem HAMAMATSU H1949-50 Photomultiplier-Modul. Die beim  $^{22}\text{Na}$ -Zerfall und bei der Annihilation emittierten  $\gamma$ -Strahlen erzeugen im Szintillatormaterial Compton-Elektronen, die die Szintillatormoleküle zur Emission sichtbaren Lichts um  $400\ \text{nm}$  Wellenlänge anregen. Die Photomultiplier wandeln die Lichtblitze mit Hilfe eines eingebauten Vorverstärkers in einen der  $\gamma$ -Energie entsprechenden Spannungspuls um.

Die Signale der Photomultiplierdetektoren werden in jeweils einen *Constant Fraction-Diskriminator* (CFD) geleitet. Diese Komponenten bestehen aus einem Einkanalanalysator (SCA) zur Selektion „gültiger“ Signale. Der *Start*-Detektor soll die  $1,274\ \text{MeV}$  des  $^{22}\text{Na}$ -Zerfalls detektieren, der *Stop*-Detektor die  $511\ \text{keV}$  der Annihilation. Da die Plastikszintillatoren jedoch nur die Compton-Peaks „sehen“, werden niedrigere Werte selektiert. Nicht zuletzt hängt die Ausgangsspannung der Detektoren von der Versorgungshochspannung ab. Eine Übersicht über das Signalspektrum des Detektors und die Einstellung der SCA-Fenster gibt Michael Rudel in [163]. Der andere Teil des Diskriminators besteht aus einer constant fraction-Schaltung, die das Eingangssignal teilt, einen Teil verzögert und invertiert, und die beiden Teile wieder addiert. Das Ergebnis dieser



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau eines PALS-Messstandes. Der Start-Detektor registriert das beim  $^{22}\text{Na}$ -Zerfall emittierte  $\gamma$ -Quant, ein „gültiges“ Signal startet die Zeitmessung. Wird am Stop-Detektor ein gültiges Signal registriert, hervorgerufen durch ein Annihilations- $\gamma$ -Quant, so ist die Zeitmessung abgeschlossen. Der Zeit-Amplituden-Konverter sendet einen entsprechenden Spannungspuls an den Vielkanalanalysator. Dieser wird mit Hilfe des Messrechners zur weiteren Datenverarbeitung ausgelesen.

Signalbearbeitung ist ein bipolares Signal, dessen Nulldurchgang als Zeitpunkt leicht feststellbar und kaum von der Signalhöhe abhängig ist, weswegen diese Technik gegenüber reinen Einkanalanalysatoren eine bessere Zeitaufösung bietet. Hat der SCA-Teil ein Signal innerhalb der eingestellten Spannungsfenster (untere und obere Grenze können frei von innerhalb  $[0 \dots 5]$  V eingestellt werden) registriert, so gibt der CF-Teil einen *NIM standard fast logic pulse* aus.

Die Ausgänge beider CFDs werden mit einem *Time-to-Amplitude-Converter* (TAC) verbunden. Das Ausgangssignal des CFD zur Registrierung der Start-Signale startet die Zeitmessung des Konverters. Das Stop-Signal wird laufzeitverzögert (Delay), an einem der Messplätze lediglich durch ein  $50 \Omega$ -Koaxialkabel, und beendet die Zeitmessung. Nach Empfang eines Stop-Signals sendet der TAC auf seinen Ausgangsanschluss einen Spannungspuls, dessen Amplitude  $[0 \dots 10 \text{ V}]$  sich linear mit dem Zeitintervall zwischen Start und Stop-Signal verhält.

Das Ausgabesignal des TACs wird an einen Vielkanalanalysator (MCA) übergeben. Dieser teilt den Bereich der zulässigen Eingangsspannung in eine vorgegebene Anzahl von Kanälen gleicher Intervallbreite („gain conversion“) und zählt die Anzahl der eingehenden Signale pro Spannungsintervall. Somit erstellt der MCA ein Histogramm über die

vom TAC gemessenen Zeitspannen zwischen der Registrierung von Start- und Stop-Signal. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Einstellungen am TAC und der Kanalanzahl im MCA ergaben jeweils eine Kanalbreite von 25,3 ps.

In der Regel ist direkt an den MCA ein Messcomputer angeschlossen, der die Messparameter sowie ggf. weitere Komponenten (Temperatur, Druck, ...) steuert. Nach Erreichen der voreingestellten Messzeit oder der gewünschten Anzahl von Koinzidenzereignissen werden die Kanalinhalt vom Messrechner ausgelesen, der MCA selbst geleert. Der Messrechner erlaubt daraufhin die Speicherung, Weiterverarbeitung und Auswertung der Positronenlebensdauerspektren.

### 3.3.3 Resultat einer PALS-Messung

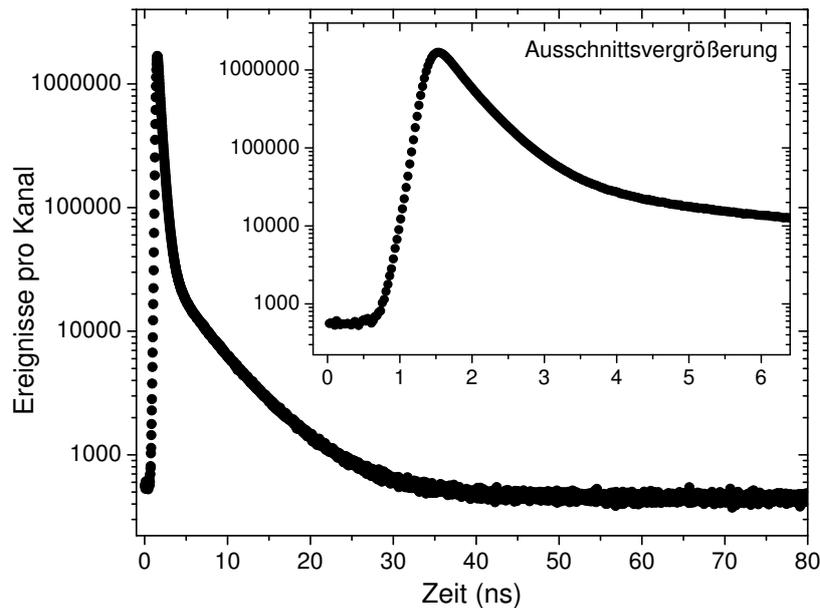
Nach dem Ende einer Messung, wenn also die gewünschte Anzahl von Ereignissen im Spektrum registriert und die Daten in den Messrechner übermittelt wurden, legt der Messrechner eine Datei mit den Messergebnissen an. Nach einer Kommentarzeile, in der einige Informationen über die Messung abgelegt werden, folgen die Daten in achtpaltiger Tabellenauftragung. Nach geeigneter Formatanpassung kann somit der Inhalt der MCA-Kanäle gegenüber der Zeit aufgetragen werden.

Abbildung 3.6 zeigt ein aufgenommenes Spektrum einer Teflon AF 1600-Probe. Die Auftragung wird im allgemeinen halblogarithmisch vorgenommen. Die Flanken rechtsseitig des Maximums lassen bereits erkennen, dass das Spektrum durch Superposition von Exponentialfunktionen verschiedener Zerfallskonstanten gebildet wird. Für Zeiten  $t > 60$  ns besteht dieses Spektrum nur noch aus dem Signaluntergrund, der durch falsche Koinzidenzen und Fremdeinstrahlungen entsteht. Erkennbar ist ebenfalls deutlich, dass der Zeitnullpunkt der exponentiellen Zerfälle nicht am Punkt  $t=0$  liegt, sondern aufgrund der zusätzlichen Verzögerung des Stop-Signals um einige Nanosekunden nach rechts verschoben ist. Die Signalfanke links vom Maximum wäre im Fall reiner Exponentialfunktionen unendlich steil; im experimentell gemessenen Spektrum ist die Steigung endlich und zeigt die instrumentelle Auflösungsfunktion an, mit der das Spektrum behaftet ist.

### 3.3.4 Modifikationen der Messapparatur

Vorangegangene Arbeiten an der PALS-Messapparatur im Lehrstuhl für Materialverbunde hatten als Objekt der Untersuchung entweder Metalle mit ausschließlich kurzen Lebensdauern unter 1 ns (z.B. [172–175]), oder Polymere mit im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren eher kurzen ortho-Positroniums-Lebensdauern [100, 176, 177]. Selbst die für Membrananwendungen ausgelegten Polyimide wiesen o-Ps-Lebensdauern unter 5 ns auf [52, 178, 179].

Bei den in den oben genannten Experimenten erreichte das Lebensdauerspektrum in der Regel innerhalb von 20 bis 30 ns Ereigniswerte pro Kanal, die sich nicht mehr vom Singaluntergrund samt dem überlagerten Rauschen unterscheiden lassen. Folglich war für diese Versuche ein Eingangsintervall am Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) von 50 ns ausreichend. Weiterhin ergibt sich u. a. aufgrund der apparativen Auflösungsfunktion



**Abbildung 3.6:** Ein Beispiel für den Inhalt des Vielkanalanalysators als Ergebnis einer PALS-Messung an einem Membranpolymer mit hohem freiem Volumen. Der Zeitnullpunkt der Zerfallsfunktionen wurde durch Signalverzögerung um wenige ns verschoben; an der linken Signalflanke ist die instrumentelle Auflösungsfunktion erkennbar. Die Kanalbreite beträgt hier 25,3 ps.

kein Vorteil durch Verkleinerung der Kanalbreite unter den verwendeten Wert von ca. 25 ps (vgl. Beispielspektrum in Abbildung 3.6).

Aus diesen Gründen und unter dem Gesichtspunkt deutlich knapperer Computerressourcen war bei der Implementation des Programms zur Steuerung der Messungen die maximale Anzahl auszulesender Kanäle auf den Wert 2048 begrenzt worden. Bei einer Kanalweite von 25 ps bleiben so nach Abzug der Kanäle, um die das Stoppsignal verzögert wird, ein Zeitfenster von über 40 ns für das eigentliche Spektrum. Dies war bei den oben beschriebenen Untersuchungen ausreichend, um den Untergrund sauber zu bestimmen. Wie jedoch bereits in Abbildung 3.6 erkennbar ist, reichen 40 ns nicht aus, um den Untergrund bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren mit hohem freiem Volumen sauber zu bestimmen. Derart lange Lebensdauern bei hohen relativen Intensitäten waren bei der Programmentwicklung offenbar nicht vorgesehen. Dies zeigte sich unter anderem darin, dass der Versuch, mit dem vorliegenden Programm mehr als 2048 Kanäle aus dem MCB auszulesen, zu einem Speicherzugriffsfehler und somit zum Programmabsturz führte.

Die Analyse der Programmquellen, die in der Sprache TURBO PASCAL unter Zuhilfenahme des GUI-Pakets TURBO VISION implementiert sind, ergab eine Begrenzung des verwendeten Datenfeldes auf den Wert einer fest einzukompilierenden Konstante, die mit eben diesem Wert 2048 belegt war. Dieser Wert wurde folglich auf 4096 angehoben, um

Messungen mit einer Spektrenweite von bis zu 100 ns durchführen zu können (bei einer Kanalbreite von weiterhin ca. 25 ps). Eine ausnahmslose Kompatibilität der vorhandenen Programmierumgebung Turbo Pascal 7.0 zum Quellcode bestand offenbar nicht. Die Kompilierung gelang nur unter Verwendung zweier Laufzeitfehleroptionen; so waren die Überlaufsprüfung (Kompilerschalter `-$Q-`) und die Bereichsüberprüfung (`-$R-`) zu deaktivieren. Negative Auswirkungen auf die Lauffähigkeit konnten allerdings nicht nachgewiesen werden. Darüberhinaus mussten einige verkettete Bedingungsprüfungen neu angeordnet werden, da z.B. die Prüfung auf erfolgreiche Löschung des Speichers vor der Prüfung auf erfolgreiches Auslesen des Speichers verarbeitet wurde und somit zu leeren Spektren führte.

Nach diesen Modifikationen des Messprogrammes konnten zuverlässig Spektren mit bis zu 4096 Kanälen aufgezeichnet werden. Ein häufig verwendeter Wert betrug 3200 Kanäle, entsprechend einer Spektrenweite von ca. 80 ns.

### 3.3.5 Durchführung der Experimente

Bei allen Versuchsreihen wurde im Vakuum gearbeitet, um Artefakte durch im Polymer sorbierte Gasmoleküle zu vermeiden ([158, 159, 180], vgl. Abschnitt 3.1.5). Darüberhinaus wurde für alle hier vorgestellten Messungen ein temperaturgeregelter Probenhalter verwendet. Temperaturen von 30 °C und höher wurden durch eine elektrische Widerstandsheizung erreicht. Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur bis zu -180 °C wurden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht (Details in [18]).

Weitere Einzelheiten zu den Experimenten wie Probenherstellung, Messzeiten und untersuchte Temperaturbereiche sind in den jeweiligen Einzelkapiteln angeführt.

## 3.4 Auswertung der PAL-Spektren

Nachdem im vorigen Abschnitt die technischen Maßnahmen zur Messung und Aufzeichnung von Positronenlebensdauern vorgestellt und erläutert worden sind, soll im Folgenden die Auswertung und Interpretation der Spektren diskutiert werden. Wie bereits beschrieben wurde, liefert die Messapparatur nicht wirklich ein Spektrum als Funktion der Zeit; vielmehr wird durch die Funktionsweise des Vielkanalanalysators ein Histogramm gebildet über die Wahrscheinlichkeit  $D(t)$ , dass die Annihilation eines Positrons zum Zeitpunkt  $t$  nach seiner Emission registriert wird. Somit ist das aufgenommene Spektrum  $S$  eine Funktion des ganzzahligen Index  $n$ , der die Kanalnummer im MCA repräsentiert. Demnach ergibt sich das beobachtete Spektrum  $S(n)$  durch folgende Integration:

$$S(n) = N_0 \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} D(t) dt \quad , \quad \text{wobei} \quad t_{n+1} = t_n + \Delta t. \quad (3.9)$$

Dabei ist  $N_0$  die Gesamtzahl der registrierten Koinzidenzen,  $\Delta t$  die Kanalbreite des Spektrometers. Die Belegung der Werte für  $t_n$  unterliegt nicht nur der Kanalbreite, sondern ist

je nach Wahl des Zeitnullpunkts auch von der Zeitverzögerung der Stoppsignale abhängig. Die Funktion  $D(t)$  ist hier demnach die zeitbezogene Koinzidenzwahrscheinlichkeit am Eingang des MCA, beinhaltet somit sowohl den Signaluntergrund  $B$ , der zeitunabhängig ist, als auch die instrumentelle Auflösungsfunktion  $R(t)$ , mit der die Zerfallsfunktion  $N(t)$  gefaltet wird:

$$D(t) = R(t) * (N(t) + B) \quad (3.10)$$

Zur Analyse der Spektren ist somit eine Kenntnis der Auflösungsfunktion  $R(t)$  nötig. Zur Vereinfachung wird meist eine Normalverteilung angenommen. Deren Halbwertsbreite (Fwhm) wird z. B. durch die Messung an einer defektarmen metallischen Probe mit nur einer einzigen, scharfen Positronenzerfallskonstante bestimmt. Die meisten etablierten Programme zur Spektrenauswertung besitzen folglich als einzigen Parameter für die Auflösungsfunktion deren Halbwertsbreite. Weiterentwicklungen erlauben die Addition mehrerer Gaußfunktionen verschiedener Halbwertsbreiten und gegeneinander verschobener Maxima. Die Nachbildung eines experimentell gemessenen Spektrums zielt somit primär auf die Nachbildung der Funktion  $N(t)$  ab, Faltung und Integration sind in der Regel von untergeordneter Wichtigkeit.

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Spektrenevaluation mit dem Programm LT9.0, mit dessen Hilfe die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ermittelt wurden. Das Programm LT, gelegentlich mit ausgeschriebenem Akronym als *Lifetime* bezeichnet, ist eine Entwicklung von J. Kansy [19]. LT liegt als Programm für Microsoft Windows-Betriebssysteme mit graphischer Benutzeroberfläche vor. Der zur Zeit der vorliegenden Dissertation aktuelle Entwicklungsstand ist die Versionsnummer 9.0, alle entsprechenden Auswertungen wurden mit LT9.0 vorgenommen.

### 3.4.1 Mathematisches Modell und Parameter

Die Arbeitsweise von LT9.0 ähnelt insofern der des in früheren Untersuchungen verwendeten Programmes PATFIT ([181], u. a. in [52, 100, 177]), als dass vor der Analyse vorgegeben wird, wie viele separate Lebensdauern zur Spektrenanpassung verwendet werden sollen. Dabei kennt LT9.0 zwei verschiedene Variationen, Lebensdauerkomponenten zu behandeln. Die „einfache“ Variante beschreibt die jeweilige Lebensdauerkomponente als eine diskrete exponentielle Zerfallsfunktion:

$$N_i(t) = N I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) = N \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (3.11)$$

wobei  $\lambda_i$  die Zerfallsrate bzw.  $1/\lambda_i = \tau_i$  die Lebensdauer der jeweiligen Komponente darstellt und  $I_i$  die relative Intensität.  $N$  ist die Gesamtmenge der Ereignisse im Spektrum. Diese Art der Anpassung entspricht der Arbeitsweise von PATFIT. Entsprechend lassen sich bei identischen Randbedingungen und gleicher Zahl von Lebensdauerkomponenten quasi gleiche Ergebnisse bei der Auswertung erzielen. Die herausragende Erweiterung von LT9.0 gegenüber PATFIT besteht nun in der Möglichkeit, anstelle von diskreten Lebensdauern, wie in Gleichung (3.11) dargestellt, eine Verteilung der Lebensdauer bzw. der Zerfallsrate zuzulassen. Zu diesem Zweck wird eine Vernichtungsratendichtefunktion

$L(\lambda)$  eingeführt, die in einer kontinuierlichen Aufsummierung von Zerfallsfunktionen wie in Gleichung (3.11) die Gewichtung der jeweiligen Zerfallsfunktion angibt.

$$N(t) = N \int_0^{\infty} L(\lambda) \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \quad (3.12)$$

Diese Schreibweise ist noch sehr allgemein, da die Funktion  $L(\lambda)$  beliebig komplex aussehen kann, unter anderem könnte  $L(\lambda)$  auch mehrere Maxima besitzen und somit ein gesamtes Lebensdauer- bzw. Zerfallsratenspektrum mit mehreren Lebensdauerkomponenten repräsentieren. Ebenso lässt sich Gleichung (3.12) in Gleichung (3.11) zurückführen, wenn  $L(\lambda)$  als Deltafunktion eingesetzt wird. Eine Bestimmung der Funktion  $L(\lambda)$  ist in LT9.0 nicht vorgesehen, für einen solchen Ansatz sei auf das Programm MELT verwiesen [165, 182–184].

LT9.0 bietet die Möglichkeit, als Grundform für  $L(\lambda)$  eine logarithmische Normalverteilung vorzugeben. Entsprechend lässt sich  $L(\lambda)$  folgendermaßen darstellen:

$$L(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0} \exp\left(-\frac{\left(\ln(\lambda) - \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\right)^2}{2\sigma_0^2}\right) \frac{1}{\lambda} \quad (3.13)$$

In dieser Verteilung sind  $\ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)$  der Erwartungswert und  $\sigma_0$  die Standardabweichung des Logarithmus der Variablen  $\lambda$ ; bei  $\ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)$  liegt das Maximum der Funktion  $\lambda \cdot L(\lambda)$ .

Für die Anpassung dieses kontinuierlichen Modells an die experimentell gemessenen Spektren ergeben sich somit drei Modellparameter, die eine solche Komponente als kontinuierliche Lebensdauerverteilung charakterisieren. Ein Parameter ist die **Intensität  $I$** , die den relativen Anteil der Lebensdauerkomponente angibt, keine Funktion von  $\lambda$  ist und somit das gesamte Integral gewichtet. Der zweite Parameter ist der **Erwartungswert  $\tau$  der Verteilung** (auch als Mittelwert bezeichnet). Aufgrund der Schiefe der Verteilung ist dieser nicht identisch mit  $\ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)$ ; der Erwartungswert der Lebensdauer ergibt sich zu

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right). \quad (3.14)$$

Da  $\sigma_0$  stets positiv ist, ist folglich der Erwartungswert  $\tau$  immer größer als der Modalwert  $\tau \cdot e^{-\sigma_0^2}$ , bei dem die Wahrscheinlichkeitsdichte ihr Maximum erreicht. Der dritte von LT9.0 verwendete Parameter ist die **Standardabweichung  $\sigma$  vom Erwartungswert**. Diese ergibt sich bei der Logarithmischen Normalverteilung zu

$$\sigma^2 = \tau_0^2 \exp(\sigma_0^2) (\exp(\sigma_0^2) - 1) = \tau^2 (\exp(\sigma_0^2) - 1). \quad (3.15)$$

In der in der englischen Sprache abgefassten Dokumentation zu LT9.0 sowie in diversen Publikationen, die Analysen mit LT9.0 präsentieren, wird der Parameter  $\sigma$  als *Dispersion* bezeichnet. Diese Nomenklatur soll auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden,

da bei Verwendung des Begriffs „Standardabweichung“ die Gefahr einer Verwechslung mit der Streuung von Datenpunkten droht. Zwar wird der Begriff „Dispersion“ ebenfalls doppelt verwendet im Sinne dispergierter Nanopartikel, jedoch ist in diesem Fall die Gefahr einer Verwechslung durch den Kontext ausgeräumt.

Die Berechnung der Werte  $\ln(\tau_0)$  und  $\sigma_0$  ist durch Umformung möglich und kann nützlich sein, wenn die Verteilungsfunktion mit Computerprogrammen aufgetragen werden soll, die diese Parameter erfordern. Die entsprechenden Rechenschritte und ein Beispiel für zwei Wertepaare sind im Anhang A aufgeführt.

### 3.4.2 Kriterium für die Anpassung

Die Anpassung des mit den obenstehenden Parametern nachgebildeten Spektrums an die gemessenen Daten geschieht unter Minimierung des quadratischen Fehlers. Im Ausgabefenster von LT9.0 findet sich die Angabe `Fit's variance`, die im Idealfall einen Wert nahe 1 besitzen sollte.

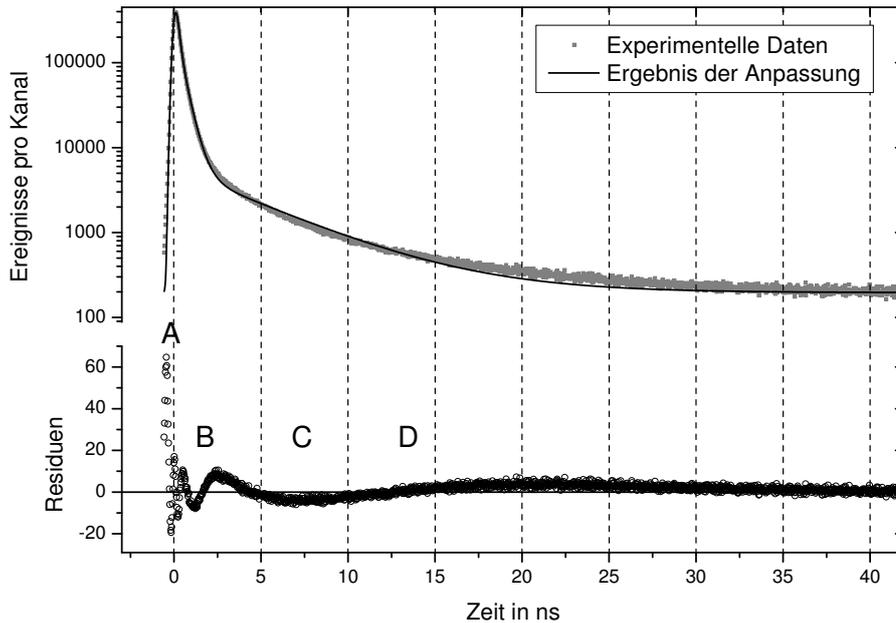
Sei  $\Phi$  die gewichtete Summe der quadratischen Fehler der Anpassung, so hat deren Minimum  $\Phi_{\min}$  eine  $\chi^2$ -Verteilung mit  $f = n - k + m$  Freiheitsgraden ( $n$ : Anzahl Datenpunkte,  $k$ : freie Parameter,  $m$ : lineare Abhängigkeiten). Folglich wird  $\Phi_{\min}$  hier auch als  $\chi^2$  bzw. Chi-Quadrat bezeichnet. Das auf die Zahl der Freiheitsgrade normierte Chi-Quadrat  $\Phi_{\min}/f$  schließlich wird als *fit's variance* bezeichnet. Gelegentlich sind andere Schreibweisen zu sehen, in [185] z. B. wird die gleiche Größe als  $\chi^2/df$  angegeben.

Die Varianz einer Chi-Quadrat-Verteilung nimmt den Wert  $2n$  an und ist somit nicht nur stets deutlich größer als 1, sondern auch abhängig von der Anzahl der Datenpunkte im Spektrum. Dennoch wird der oben beschriebene Ergebniswert *fit's variance* häufig ebenfalls als Varianz bezeichnet. Sofern nicht explizit auf Abweichungen hingewiesen wird, bezieht sich im folgenden Text der Begriff der Varianz auf diese *fit's variance*.

### 3.4.3 Auswertung der graphischen Ausgabe von LT9.0

Ist der als `Fit's variance` angegebene Wert deutlich größer als 1, so deutet dies auf eine für eine gute Anpassung unzureichende Zahl von Freiheitsgraden bzw. auf zu viele Restriktionen bei den Startparametern hin. Darüberhinaus jedoch liefert die Ergebnisausgabe keine weiteren Informationen, in welchem Bereich des Spektrums signifikante Abweichungen zwischen gemessenem Spektrum und mathematischem Modell auftreten. An dieser Stelle hilft häufig die graphische Darstellung, in der die gemessenen Daten gemeinsam mit den Kurven der einzelnen Lebensdauerkomponenten aufgetragen sind. Besonders die parallele Auftragung der Residuen kann verdeutlichen, in welchem Teil des Spektrums eine Anpassung mit geringem Fehler nicht möglich war.

Abbildung 3.7 zeigt eine beabsichtigt schlechte Anpassung mit einigen systematischen Abweichungen von einer ausgewogenen Residuenverteilung. Zugrunde liegt eine Anpassung mit drei diskreten Lebensdauern, von denen die erste auf den Wert des  $p$ -Ps im Vakuum von 125 ps fixiert wurde, sowie einer einzigen Normalverteilung als Auflösungsfunktion. Im Unterschied zu anderen Darstellungen ist in dieser Auftragung die Zeitachse bereits um den Wert des ermittelten Zeitnullpunkts der Zerfallsfunktionen verschoben



**Abbildung 3.7:** Ergebnis einer Spektrenanpassung mit drei diskreten Lebensdauern und einer einfach normalverteilten Auflösungsfunktion. Die Differenz („Residuen“) von experimentellen Daten und angepasster Kurve ist im unteren Teil mit gleicher Zeitskala abgebildet. Mit A bis D sind vier Bereiche typischer systematischer Abweichungen gekennzeichnet.

worden. Mit den Buchstaben A bis D sind vier Bereiche gekennzeichnet, deren Ursachen und Bedeutungen im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Der Bereich A liegt direkt am Zeitnullpunkt des Spektrums. Die hohen Residuen in diesem Bereich zeigen an, dass eine fixierte erste Lebensdauer mit nur einer normalverteilten Auflösungsfunktion den Bereich am Nullpunkt nicht sauber nachbilden kann. Die größten Abweichungen liegen sogar „links“ vom Zeitnullpunkt, sind also offensichtlich auf eine schlechte Anpassung der Auflösungsfunktion zurückzuführen, mit der die linke Flanke durch Faltung erzeugt wurde. Im Bereich B befindet sich ein lokales Maximum, das anzeigt, dass das gemessene Spektrum hier höhere Werte erreicht als die angepasste zweite und dritte Lebensdauer gemeinsam besitzen. Der Anstieg der Residuenkurve im Bereich um 2 ns zeigt, dass die zweite Lebensdauerkomponente zu kurz ist, um hier einen glatten Residuenverlauf zu erreichen.

Eine langgezogene Krümmung, wie sie im Bereich C zu sehen ist, wird häufig beobachtet, wenn die o-Ps-Lebensdauer diskret angepasst wird. Liefße man eine Verteilung der langen Lebensdauer zu, so könnte das nachgebildete Spektrum der Krümmung der Originaldaten folgen. Im Bereich D ist ein beinahe linearer Anstieg über einen größeren Abschnitt der Zeitachse zu sehen. Dieser macht deutlich, wie auch der Vergleich zwischen Originaldaten und angepasstem Spektrum im oberen Bereich von Abbildung 3.7 zeigt, dass möglicherweise eine weitere lange Lebensdauer nötig ist, um das Spektrum sauber

anzupassen. Aus der Abbildung wird weiterhin deutlich, dass die Bereiche C und D nicht klar voneinander abtrennbar sind. Ebenso sind die zum Ausgleich vorgeschlagenen Möglichkeiten nicht voneinander unabhängig. Eine Dispersion in der dritten Lebensdauer würde mit der Krümmung auch den Anstieg im Bereich D verringern; eine vierte Lebensdauer würde zusätzlich zum beschriebenen Effekt der dritten Lebensdauer ermöglichen, geringere Werte anzunehmen und somit den Abfall der Residuen bei 5 ns auszugleichen, wodurch effektiv wiederum die Krümmung im Bereich C zurückginge.

## 3.4.4 Andere Programme zur Spektrenauswertung

### 3.4.4.1 MELT

Der Programmname MELT ist ein Akronym für *maximum entropy of lifetime*. MELT ist eine Entwicklung von Shukla et al. [182, 183, 186], die das inverse Problem der PAL-Spektrenanalyse mit Hilfe des Bayes-Theorems [187] und der Maximum-Entropie-Methode [188] zu lösen versucht. MELT liegt als Programmpaket für die Mathematikumgebung MATLAB vor.

Die Grundlage der Lebensdaueranalyse stellt bei MELT ein Raster von logarithmisch äquidistant verteilten Lebensdauern dar; Anzahl, kleinste und größte Lebensdauer lassen sich frei wählen. Mit aktuellen Computern (>1 GHz, 512+ MB RAM) können Raster mit 1000 Lebensdauern und mehr innerhalb weniger Minuten berechnet werden. Der Vorteil in diesem Verfahren liegt gegenüber PATFIT und LT9.0 darin, dass keine Form der Lebensdauerverteilung vorausgesetzt wird. Jeder Lebensdauer im Raster wird fortan ein Intensitätswert zugewiesen. Dieses Vorgehen entspräche einer PATFIT- bzw. LT9.0-Analyse mit der entsprechenden Anzahl von z. B. 1000 diskreten Komponenten bei fixierter Lebensdauer. Während PATFIT und LT für diese große Zahl an Freiheitsgraden in diesem schlecht gestellten inversen Problem nicht ausgelegt sind, betreibt MELT gemäß der oben genannten Prinzipien eine Regularisierung, die dazu führt, dass die Auftragung der jeweiligen Intensität gegen die Lebensdauer wenige, auf der logarithmischen Lebensdauer gaußförmige Peaks ergibt. Die „Schärfe“ dieser Peaks allerdings ist unter anderem abhängig vom Entropiegewichtparameter.

Die Ausgabe von MELT wird in vielen Publikationen herangezogen, um die Anzahl von Lebensdauern in einem Spektrum zu bestimmen. Auch die Breite des Peaks der langen Lebensdauer wird gelegentlich ausgewertet, z. B. um Verbreiterungen mit steigender Proben temperatur zu zeigen [121]. Allerdings ist die Signifikanz der Ergebnisse von MELT umstritten. Anhand simulierter Spektren mit genau bekannten Lebensdauer- und Intensitätsverteilungen haben Dlubek et al. [184, 189–191] nachgewiesen, dass MELT unter anderem die zwei Szenarien (a) zweier nahe beieinander liegender schmaler Lebensdauer verteilungen und (b) einer einzigen breiten Lebensdauer verteilung nicht unterscheiden kann. So kann auch im Falle einer breiten Verteilung die MELT-Ausgabe in zwei schmalen Peaks bestehen.

#### 3.4.4.2 CONTIN

CONTIN ist eine Entwicklung von Stephen W. Provencher [192–194]. Das in der Sprache FORTRAN geschriebene Programm wurde zur Lösung verschiedenartiger Problemstellungen in der Wissenschaft, die sich auf das Lösen von Gleichungssystemen zurückführen lassen, entwickelt. Zur Analyse von Positronenlebensdauerspektren, wie sie durch Gleichung (3.12) beschrieben wird, führt CONTIN eine numerische Laplace-Inversion durch (Bromwich-Integral [195]).

Wie der Name CONTIN bereits andeutet, liefert auch dieses Programm eine quasi-kontinuierliche Lebensdauerverteilung. Diese wird z. B. in [196] zur Berechnung einer Radienwahrscheinlichkeitsdichtefunktion verwendet (vgl. Anhang A). Die gleichen Kritikpunkte allerdings bezüglich Anzahl von Lebensdauern und Verteilungsbreiten, die gegenüber MELT vorgebracht werden, treffen auch auf CONTIN zu [189].

### 3.5 Anzahl der Lebensdauerkomponenten in Polymeren

Ein kontrovers diskutiertes Thema in der Anwendung der PALS auf Polymere ist die Frage nach der Anzahl von Lebensdauerkomponenten, die Programmen wie PATFIT oder LT9.0 zur Nachbildung eines experimentell gemessenen Spektrums vorgegeben werden. Dass die von (quasi-)kontinuierlichen Routinen wie CONTIN und MELT ohne Vorgabe gefundene Anzahl von Lebensdauern nicht verlässlich ist, wurde obenstehend erläutert.

Einigkeit besteht in der Literatur bezüglich der kurzen Lebensdauerkomponenten. So wird in der Regel eine kürzeste Lebensdauer bei 100-300 ps gefunden, die dem Zerfall des para-Positroniums zugeordnet wird. Je nach Material und Auswertemethode findet sich die zweite Lebensdauer, die des freien Positrons, zwischen 300 ps und 700 ps. Lediglich in frühen Arbeiten, als die Auflösung der Spektrometer noch nicht ausreichend entwickelt war, wurde nur eine einzige Lebensdauer unterhalb 1 ns angegeben, z. B. [197].

Lebensdauern  $>1$  ns werden generell als o-Ps-Lebensdauern interpretiert. Mit dem von Goworek angegebenen Wert von 0,12 nm für den geringsten Lochradius, in dem das Ps einen Grundzustand findet [114], ergäbe sich mit nach dem Standardmodell eine Lebensdauer von 0,76 ns. Viele Polymere verschiedener Klassen konnten in der Literatur ausreichend gut mit einer einzigen o-Ps-Lebensdauer beschrieben werden. In der Regel allerdings befinden sich diese Lebensdauern im Bereich 1–3 ns, insofern handelt es sich dabei nicht um Polymere mit hohem freien Volumen.

Einige Arbeiten an Polymeren, die nicht zur Klasse der Polymere mit sehr hohem freien Volumen gehören, beinhalten zusätzlich zur langen Lebensdauer eine Lebensdauer von ca. 1 ns. Tao und Green haben 1965 eine solche in Polytetrafluorethylen (PTFE/Teflon) festgestellt [198]. Eine Korrelation mit dem Kristallinitätsgrad führte zu der Annahme, dass die längere Lebensdauer der Annihilation im amorphen, die kürzere der im kristallinen Teil des PTFEs. Allerdings haben McGervey und Walters bereits 1970 durch einen Abgleich von Lebensdauer und Annihilationswinkel in PTFE gezeigt, dass die Komponente bei 1 ns offenbar nicht auf o-Ps zurückzuführen ist [199]. Brandt und Spirn

[200] führen die Komponente auf Positronen zurück, die kein Ps bilden konnten, geben allerdings keine Erklärung für die hohen Lebensdauern. Auch in jüngerer Zeit wurden Messwerte für PTFE mit zwei o-Ps-Lebensdauern veröffentlicht. Alentiev et al. gaben 1997 [201] für PTFE  $\tau_3$  mit 1,2 ns und  $\tau_4$  mit 3,6 ns an, haben jedoch nicht versucht, eine Erklärung zu liefern.

In Polymeren mit hohem freien Volumen ist die Auswertung mit mindestens vier Lebensdauerkomponenten der Standard [202]. Besonders das Polymer Poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP) wurde seit Beginn der Charakterisierung mit der PALS durchgehend mit mehr als einer o-Ps-Lebensdauer ausgewertet, sowohl aufgrund der Güte einer diskreten Anpassung [180, 203–206] als auch als Ergebnis der Auswertung mit quasikontinuierlichen Modellen [202, 205–207]. In der Regel wird die Koexistenz kleinerer und größerer Löcher mit der Annihilation in geordneten und ungeordneten Bereichen oder mit dem Hinweis auf schlauchförmige Poren interpretiert. Eine Übersicht zur Behandlung der Lebenszeiten in Teflon AF nach Stand der Literatur wird themenbezogen im Abschnitt 6.1 gegeben.

Weitgehende Anerkennung findet die Annahme, dass das freie Volumen und somit auch die o-Ps-Lebensdauern in Polymeren einer Verteilung unterliegen [208–211]. Dabei besteht Einigkeit darin, dass die diskreten Methoden wie z. B. PATFIT einen Mittelwert der Verteilung ausgeben, ohne Informationen über die Breite zu liefern. Dabei jedoch ist zu bedenken, dass mit der Verteilungsbreite der Anpassungsfehler und somit der  $\Phi_{\min}/f$ -Wert steigt.

Die Aussagekraft der von CONTIN und MELT ausgegebenen Zerfallsratenwahrscheinlichkeitsdichten  $\alpha(\lambda)$  bzw.  $\alpha(\lambda)\lambda$  ist allerdings auch begrenzt. Eine Reihe von Untersuchungen [184, 189–191] mit simulierten Spektren, deren Lebensdauern und Verteilungsbreiten wohlbekannt sind, haben Dlubek et al. vorgestellt. Einerseits wurde gezeigt, dass die Breite der ausgegebenen Verteilung stark von den Parametern des Auswertalgorithmus abhängt. Andererseits kann, wie bereits erwähnt, eben dieser Effekt dazu führen, dass bei Parametern, die zu extrem schmalen Peaks führen, die Auswerteroutine eine breite Verteilung in Form zweier diese flankierender schmaler Peaks anpasst.

Allgemein wird im Zusammenhang mit der Frage nach der Zahl der o-Ps-Lebensdauern in der Regel diskutiert, ob die o-Ps-Lebensdauer *monomodal*, also nur mit einem Peak, oder *bimodal* mit zwei Peaks bzw. Lebensdauern wiederzugeben ist.

### 3.5.1 Diskussion in der vorliegenden Arbeit

Die Frage, ob bei einem Polymer mit hohem freien Volumen zwischen den Modellvorstellungen einer monomodalen und einer bimodalen o-Ps-Lebensdauerverteilung unterschieden werden kann, wird in Kapitel 6 aufgegriffen. Die erstmalige Verwendung der Routine LT9.0 zur Analyse von PAL-Spektren von Teflon AF ermöglicht die Einbeziehung einer definierten Verteilungsbreite bei definierter Anzahl von Lebensdauerkomponenten. Dies erlaubt unter anderem den Vergleich zwischen Auswertungen mit einer einzelnen und solchen mit zwei Lebensdauerverteilungen.

# 4 Polyphenylenoxid-C<sub>60</sub> Nanokompositmembranen

Die Untersuchungen an PPO-C<sub>60</sub>-Nanokompositmembranen wurde in Kooperation mit der Membrane Technology Group der Universiteit Twente durchgeführt. Vorausgegangen waren zwei Publikationen von Sterescu et al. [212, 213], in denen die Membraneigenschaften der Kompositmembranen vorgestellt wurden. Eine vergleichende Untersuchung des freien Volumens war jedoch noch nicht verfügbar; diese wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt und wird in diesem Kapitel beschrieben.

## 4.1 Einleitung

Nach der klassischen Theorie von Maxwell weisen Kompositmaterialien, in denen undurchdringbare Partikel in eine Membranmatrix eingebracht sind, geringere Permeabilitäten auf als das reine Membranmaterial. Dieser Zusammenhang wurde im Abschnitt 2.5.2 erläutert. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass in Nanokompositen die Erschaffung zusätzlichen freien Volumens in der Grenzschicht von Matrix und Füllstoff die Membraneigenschaften des Komposits wiederum deutlich verbessern können. Diese Annahme, dass in signifikanter Menge neues freies Volumen gebildet werden könne, soll im Rahmen der in diesem Kapitel präsentierten Untersuchungen anhand der PALS nachvollzogen und bestätigt werden.

Ein geeignetes Nanokomposit wurde zu diesem Zweck von Dr. D. M. Sterescu von der Universiteit Twente im Rahmen einer Forschungsk Kooperation zur Verfügung gestellt. Verwendet wurde Polyphenylenoxid (PPO), welches zu den wenigen Polymeren gehört, die tatsächlich in kommerziellen technischen Anwendungen eingesetzt werden [10], mit C<sub>60</sub>-Molekülen als Füllstoff. C<sub>60</sub>-Moleküle werden aufgrund der dichten Käfigstruktur als undurchdringbar für die meisten Gasatome und -moleküle angesehen. Angeregt durch vorausgegangene Permeationsmessungen wurden Komposite mit kovalent an die PPO-Kette angebondenen C<sub>60</sub>-Molekülen in verschiedenen Konzentrationen untersucht, ebenso im Vergleich dazu entsprechende Membranen mit einfach dispergierten C<sub>60</sub>-Molekülen. Sterescu et al. haben im Zusammenhang mit den Permeationsergebnissen bereits Charakterisierungen veröffentlicht mit der Röntgendiffraktometrie, <sup>1</sup>H-NMR, differenzieller Leistungskalorimetrie, sowie Messungen der Dichte und der Gassorptionsisothermen.

Die <sup>1</sup>H-NMR bestätigt die Funktionalisierung an der Methylgruppe des PPO. Die DSC-Untersuchungen ergaben einen Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit steigendem C<sub>60</sub>-Gehalt in den Filmen mit kovalent angebondenem C<sub>60</sub>; die Filme mit dispergiertem C<sub>60</sub> weisen eine leicht niedrigere Glasübergangstemperatur auf.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (wide angle X-ray scattering, WAXS) werden ebenfalls in [213] vorgestellt und diskutiert. Das reine PPO ist demnach nicht

komplett amorph. Dies ist bekannt und wurde z. B. in [25, 214] beschrieben. Die Zugabe von kovalent angebundenem  $C_{60}$  reduziert nach Deutung der Autoren die Kristallinität. Dies ist bei der Behinderung der Polymerkettenfaltung durch das  $C_{60}$  durchaus zu erwarten und indiziert darüberhinaus eine gleichmäßige Verteilung der  $C_{60}$ -Moleküle im Polymerfilm. Charakteristische Peaks des Beugungsbildes von reinem, kristallinem  $C_{60}$ , besonders der (111)-Reflex, werden nicht beobachtet.

Die Röntgenbeugungsbilder der Proben mit dispergierten  $C_{60}$ -Molekülen zeigen eher eine Zunahme der Kristallinität. Unglücklicherweise liegen die Hauptpeaks des reinen PPOs sehr nah bei den Hauptreflexen des kristallinen  $C_{60}$ ; an exakt diesen Positionen allerdings zeigt sich eine Schärfung der Peaks mit zunehmendem  $C_{60}$ -Gehalt. Diese Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente wurden dahingehend interpretiert, dass die  $C_{60}$ -Moleküle ohne kovalente Anbindung nicht homogen dispergiert sind, sondern womöglich als Agglomerate eine gewisse Nahordnung zueinander besitzen.

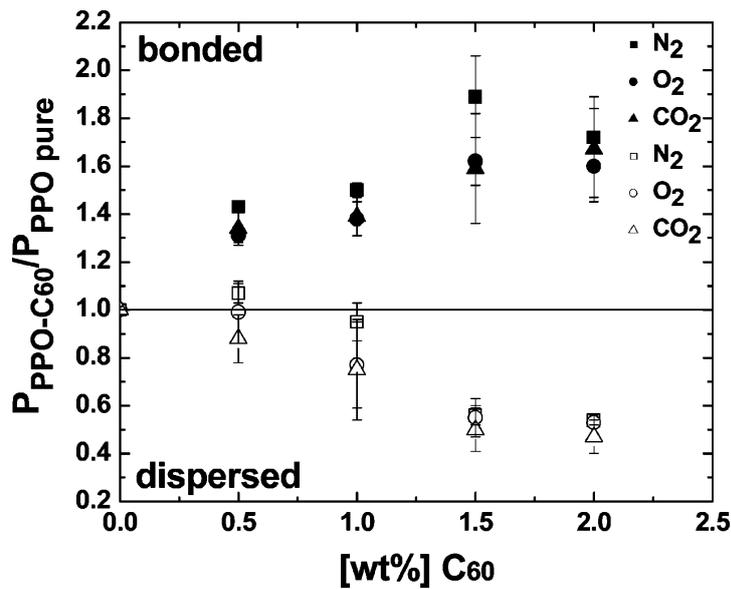
Abbildung 4.1 (aus [213]) zeigt die Permeabilitäten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Füllstoffgehalten, normiert auf die Werte im reinen PPO. Der allgemeine Trend zeigt, dass die Veränderung der Permeabilitäten essentiell von der Art der Anbindung des  $C_{60}$  im PPO abhängt. Während die Werte für kovalent gebundenes  $C_{60}$  mit dem Füllstoffgehalt ansteigen, sinken die Permeabilitäten in den Membranen mit dispergiertem  $C_{60}$ . Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Selektivität offenbar kaum unter der erhöhten Permeabilität leidet, andernfalls müssten die Selektivitäten in stark unterschiedlichem Maße steigen. Offenbar bietet dieser Ansatz in der Membranpräparation einen Weg, den abträglichen Einfluss der Permeabilitäts-Selektivitäts-Wechselbeziehung zu mindern.

Zwar kann die PALS aufgrund des großen Eindringvolumens der Positronen keine direkte Aussage über die räumliche Verteilung des freien Volumens liefern. Allerdings kann der Vergleich mit den PAL-Spektren reiner PPO-Proben, die ebenfalls zur Verfügung standen, den Einfluss der Nanopartikel aufzeigen. Da keine Ps-Bildung in  $C_{60}$ -Molekülen stattfindet [215], können eventuelle Veränderungen auf die Grenzfläche oder eine beeinflusste Zone eingegrenzt werden.

## 4.2 Beschreibung des Probenmaterials

Alle verwendeten Proben wurden vom Kooperationspartner in der *Membrane Technology Group* an der Universität Twente hergestellt und für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Probenherstellung ist im Zusammenhang mit Ergebnissen der Permeabilitätsmessungen in [212, 213] veröffentlicht worden. Diese Art der Anbindung von  $C_{60}$  an PPO über eine Azid-Funktionalisierung wurde bereits von Goh et al. in [216] vorgestellt, aufbauend auf der Bromierung der Methylgruppen nach Cabasso et al. [217] und der  $C_{60}$ -Anbindung nach Hawker [218]. Alle  $C_{60}$ -Anteile in den Kompositmaterialien sind als Gewichtsanteil angegeben. Als Einheit wird in der vorliegenden Arbeit durchgehend das aus dem Englischen abgeleitete „wt%“ als Gewichtsanteil in Prozent verwendet.

Als Basis für die Komposite wurde Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylenoxid) (PPO) verwendet (Parker Filtration and Separation, MW = 150000 gemessen durch GPC). PPO



**Abbildung 4.1:** Permeabilitäten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid in PPO-C<sub>60</sub>-Membranen [213]. Die Messwerte wurden auf diejenigen im reinen PPO normiert. Für kovalent angebondenes C<sub>60</sub> ist ein Anstieg mit dem Füllstoffgehalt zu sehen, während bei dispergiertem C<sub>60</sub> der umgekehrte Trend erscheint. Die Selektivitäten sind offenbar kaum beeinträchtigt.

ist ein etabliertes Material für Polymermembranen auch in kommerziellen Anwendungen [9, 75, 219]. PPO weist eine Sauerstoffpermeabilität im Bereich von 10-20 Barrer auf. Mit allgemein guter chemischer Beständigkeit und einer Glasübergangstemperatur  $T_G$  über 200°C ermöglicht PPO den Einsatz in Membrananwendungen in einem weiten Bereich. Die Firma General Electric (USA) vertreibt unter dem Namen NORYL™ ein PPO-basiertes Polymer zur technischen Anwendung, das allerdings zur besseren Verarbeitbarkeit anteilig mit Polystyrol (PS) gemischt ist. Untersuchungen zum Freien Volumen in PPO sind in der Fachliteratur ausführlich beschrieben, mit Methoden wie PVT-Messungen, <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektroskopie, N<sub>2</sub>-Sorptions wie auch der PALS (siehe z.B. [46, 205, 207, 214, 220–224]).

Fullerene oder auch Buckyballs wurden nach ihrer Entdeckung in den 80er Jahren intensiv untersucht [225]. Reines C<sub>60</sub> liegt in der Regel als kristallines Pulver vor und wird nicht mit Membrananwendungen in Verbindung gebracht. Die überwiegende Anzahl der Untersuchungen zielt auf die elektrischen Eigenschaften, u.a. wurde bei Dotierung mit Alkaliatomen Supraleitung ( $T_C=33$  K, [226, 227]) festgestellt, weitere Modifikationen könnten Übergangstemperaturen >100 K erreichen [228].

Die Kombination von Fullerenen und Polymeren ist mittlerweile ein weites Feld in der Wissenschaft, einen Überblick geben Wang et al. in [229]. Die Beigabe von C<sub>60</sub> zu Polyanilin zeigt, wie die starke Elektronenaffinität von C<sub>60</sub>-Molekülen die elektronischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren beeinflussen können [230]. Die Anwendung von Polymer-C<sub>60</sub> Nanokompositen für Permeationszwecke wurde u.a. von Polotskaya et al. anhand der Kombination Polystyrol-C<sub>60</sub> untersucht [231].

Membranexperimente am System PPO- $C_{60}$  wurden bereits 1999 von Polotskaya et al. beschrieben [232], allerdings wurden lediglich Mischungen ohne chemische Bindung verwendet. Diese Membranen wurden zunächst hinsichtlich der Permeation des Gaspaars  $N_2/O_2$  untersucht, später auch zur Pervaporation wässrig-organischer Flüssigkeitsmischungen [233]. Eine verwandte Materialkombination haben Cong et al. in [234] untersucht. Dabei wurden Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) in Poly(2,6-Diphenyl-1,4-Phenylenoxid) eingebettet. Obwohl die ursprüngliche Zielrichtung laut Autoren eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Membranen gewesen sei, wurden auch verbesserte Permeabilitäten ohne große Kompromisse bei der Selektivität gemessen.

Bedeutend für die folgenden Untersuchungen ist die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit Positronen, Positronium sowie dessen Vorstufen. Anfang der 90er Jahre ermöglichte die Herstellung größerer Mengen  $C_{60}$  hoher Reinheit die Herstellung von  $C_{60}$ -Einkristallen [235] und somit die Untersuchung mit der Positronenspektroskopie [215, 236–239]. Ein übereinstimmendes Ergebnis aller Experimente und Simulationsrechnungen ist, dass in Kristallen von  $C_{60}$  kein Positronium gebildet wird, ebenso wie in den anderen Kohlenstoffmodifikationen Graphit, Diamant und Nanoröhren [239–241]. Die angegebenen Lebensdauern liegen im Bereich von 360 bis 430 ps. Berechnungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zeigen, dass Positronen im reinen  $C_{60}$ -Einkristall interstitiell in den Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Kristalls zerstrahlen; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Molekül ist sehr gering. Durch Zugabe von Alkaliatomen lässt sich die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beeinflussen. Da in diesem Fall die positiv geladenen Alkaliionen, z. B. Kalium, die Zwischengitterplätze besetzen, verlagert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons teilweise in das  $C_{60}$ -Molekül hinein. Im Falle sehr hohen Alkaligehalts, bei der Verbindung  $K_6C_{60}$ , befindet sich das Positron mit fast 100% Wahrscheinlichkeit im  $C_{60}$ -Molekül. Allerdings führt dies nicht etwa zu einer längeren Lebensdauer, die Lebensdauer sinkt unter 200 ps. Sundar et al. haben außerdem  $C_{60}$  und  $C_{70}$  in organischen Lösemitteln untersucht [242] und berichten von einer reduzierten o-Ps-Lebensdauer.

Eine weitere Eigenschaft von  $C_{60}$ -Molekülen ist von Bedeutung für die Positronenannihilation und wird zur Deutung der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse herangezogen werden.  $C_{60}$  besitzt eine hohe Elektronenaffinität von +2,67 eV [243, 244], kann also sehr effektiv Elektronen an sich binden. Dieser Wert ist so hoch, dass Fullereene unter anderem als Referenz für die gezielte Entwicklung von Molekülen hoher Elektronenaffinität angegeben werden [245]. Diese hohe Elektronegativität ist nicht nur der Grund für die geplante Nutzung von  $C_{60}$  in organischer Elektronik, sondern wirkt sich auch deutlich auf die Positroniumbildung aus. Nach dem Spur-Modell (siehe Abschnitt 3.1.2) wird Positronium unter Einbeziehung eines Elektrons, das beim Abbremsen des Positrons in einen freien Zustand angeregt wurde, gebildet. Ausgehend von der hohen Elektronegativität des  $C_{60}$ -Moleküls im Vakuum ist zu erwarten, dass auch das über ein Stickstoffatom angebundene und in eine Polymermatrix eingebettete Molekül ein herumdiffundierendes Elektron fest an sich bindet und somit immobilisiert. Darüberhinaus sind auch Wechselwirkungen mit dem Positron oder bereits gebildetem Positronium denkbar. Folglich sinkt mit dem Diffusionsvolumen des Elektrons die Wahrscheinlichkeit, dass Positron und freies Elektron einander nahe genug kommen, um gemeinsam Positronium zu bilden.

Sollten diese Annahmen zutreffen, so würde die Zugabe von  $C_{60}$  zum Polymer folglich die Positroniumbildung und somit auch die o-Ps-Intensität  $I_3$  stark herabsetzen. Damit würde die o-Ps-Intensität zu einem Indikator für die Konzentration und die Verteilung des  $C_{60}$ .

## 4.3 Durchführung der Messungen

Da es sich bei den untersuchten Membranen um Gastrennmembranen handelt, ist eine Beeinflussung der Messung durch im Polymer gelöste Gasmoleküle zu vermeiden. Alle Experimente wurden folglich im Vakuum bei einem Druck  $<10^{-2}$  mbar durchgeführt. Vergleichsmessungen im Ultrahochvakuum  $<10^{-6}$  mbar ergaben keine qualitativen Unterschiede, so dass auf den Einsatz einer Turbomolekularpumpe verzichtet werden konnte. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen fanden bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  statt.

Die Dicke der untersuchten PPO-Filme wurde mit Hilfe einer Mikrometer-Schraube bestimmt. Dabei wurde eine durchschnittliche Dicke von 50-80  $\mu\text{m}$  festgestellt. Folglich wurden für die Messungen Probenstapel von jeweils zwei mal 10-16 Folienstücken verwendet.

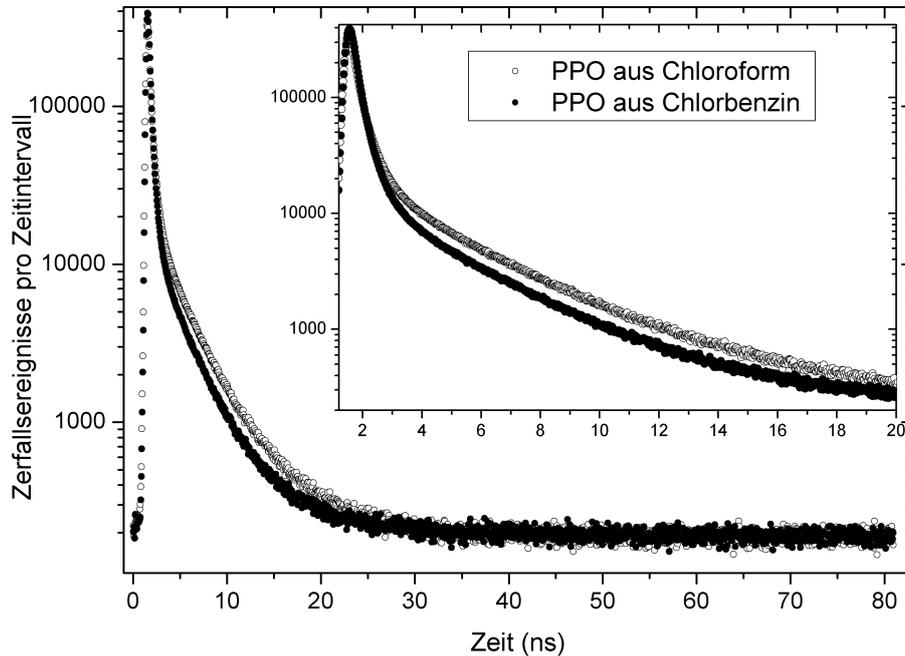
Für alle Proben wurde als Positronenquelle dieselbe Folienquelle verwendet. Somit wurde sichergestellt, dass alle Proben mit der gleichen Quellaktivität untersucht wurden. Dies bietet den Vorteil, dass unter anderem aufgrund der gleichen Zählzeit alle Spektren ein identisches Signal zu Untergrund-Verhältnis aufweisen und somit einen besseren Vergleich ermöglichen (vgl. [170]).

## 4.4 Ergebnisse der PALS an PPO- $C_{60}$

### 4.4.1 Reines PPO

Wie in [213] beschrieben, lagen für die Untersuchungen zwei verschiedene Proben reinen PPOs vor, die unter Zuhilfenahme verschiedener Lösemittel hergestellt wurden. Eine Probe wurde aus einer Lösung in Chloroform hergestellt; dieses kann nicht für die Herstellung von Kompositfilmen verwendet werden, da es die Aggregation von  $C_{60}$  in der Lösung fördert. Da die Kompositfilme folglich aus der Lösung in Chlorbenzol hergestellt wurden, wurde zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls eine reine PPO-Probe aus Chlorbenzol abgegossen.

Die Lebensdauerspektren beider Proben mit einer Gesamtzahl von jeweils ca.  $10^7$  Zerfallsereignissen sind in Abbildung 4.2 aufgetragen. Erkennbar sind die beinahe identische o-Ps Lebensdauer und die deutlich höhere Intensität der aus Chloroform hergestellten Probe. Die Auswertung der Spektren mit LT9.0 ergibt für die aus einer Chloroform-Lösung hergestellte Probe eine o-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$  von 3,4 ns bei einer Dispersion  $\sigma_3$  von 1,7 ns, die relative Intensität beträgt 30 %. Die Auswertung der Probe, die aus Chlorbenzol abgegossen wurde, ergibt ein  $\tau_3$  von 3,1 ns mit einer Dispersion von ebenfalls 1,7 ns. Die relative Intensität  $I_3$  beträgt lediglich 21 %. Dieser Unterschied kann anhand der



**Abbildung 4.2:** Positronenlebenszeitspektren von reinem PPO. Deutlich sichtbar ist die Abhängigkeit der *o*-Ps-Intensität vom verwendeten Lösemittel. Der aus Chlorbenzol hergestellte Film (●) weist eine niedrigere Intensität auf als der aus niedriger siedendem Chloroform (○).

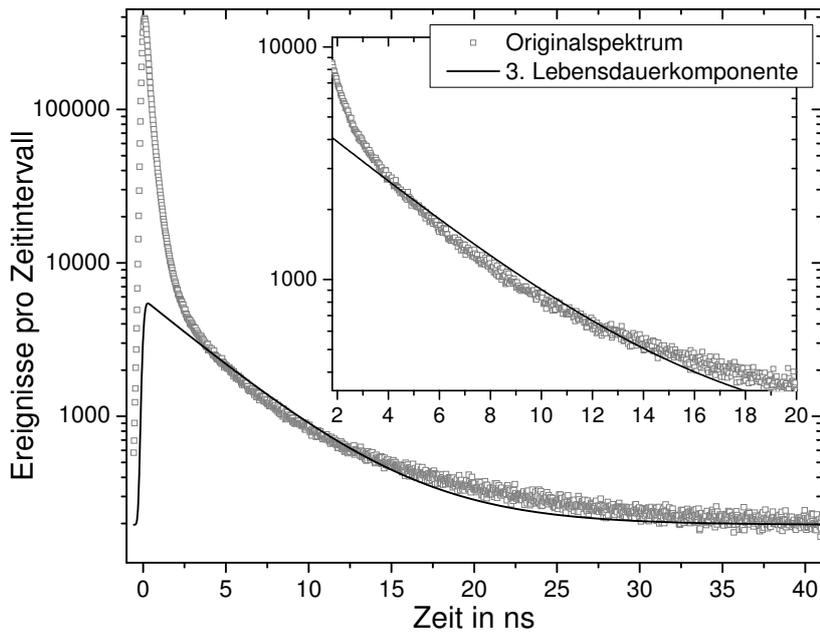
Flüchtigkeit der jeweiligen Lösemittel erklärt werden. Chloroform hat einen niedrigeren Siedepunkt als Chlorbenzol und verdampft schneller aus der Polymerlösung. Aufgrund dieses schnelleren Entweichens des Lösemittels ist die Polymerstruktur weniger relaxiert und beherbergt mehr freies Volumen, als es beim langsameren Abdampfen des weniger flüchtigen Chlorbenzols der Fall ist. Sterescu et al. [213] beschreiben die Unterschiede der Membranen bei den Permeationsmessungen als gering. Da in dieser Untersuchung der Einfluss der Beimischung von  $C_{60}$ -Molekülen im Mittelpunkt steht, werden für alle folgenden Vergleiche die Daten der Probe verwendet, die wie die Komposit aus einer Chlorbenzol-Lösung hergestellt wurde.

Bei beiden Messungen an reinem PPO bestand kein Anlass zur Auswertung mit 4 Lebenszeiten. Die Dispersion der *o*-Ps-Lebensdauer-Verteilung ist gering. Auch in allen in Abschnitt 4.2 genannten Publikationen zu Membranen aus reinem PPO wurden ausschließlich dreikomponentige Analysen vorgestellt.

#### 4.4.2 PPO mit $C_{60}$ ohne kovalente Anbindung

Die direkte Betrachtung der PALS-Spektren von PPO-Proben mit dispergiertem  $C_{60}$  offenbart, dass eine Anpassung mit nur einer diskreten *o*-Ps-Lebensdauer große Abweichungen erbringt und somit für diese Spektren nicht geeignet ist (siehe Abbildung 4.3).

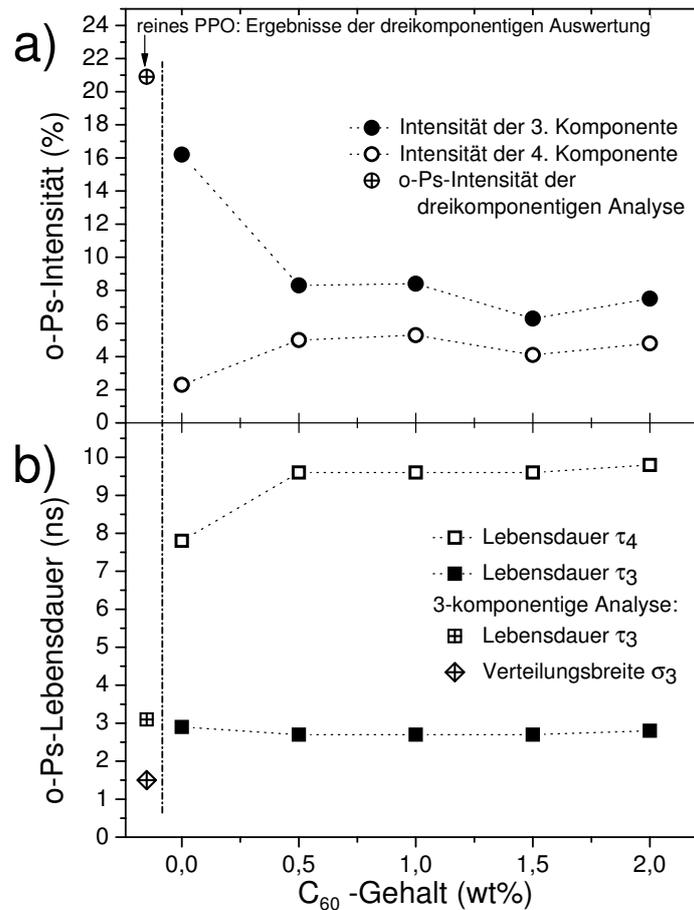
Eine Anpassung unter Annahme einer log-normal-Lebensdauerverteilung führt zu einer akzeptabel geringen Varianz der Anpassung; die dabei erzielte Dispersion  $\sigma_3$  allerdings übersteigt bei allen Proben den Erwartungswert der Lebensdauer. So wurde eine Lebensdauer von über 5 ns bei allen Proben festgestellt, die Dispersion beträgt jeweils etwa 7 ns. Wird dagegen der o-Ps-Anteil des Spektrums statt mit einer Lebensdauerverteilung mit zwei diskreten langen Lebensdauern nachgebildet, so ergibt sich ebenfalls eine Anpassung mit geringer Varianz, ohne dass eine Verteilung auf den beiden langen Lebenszeiten nötig wäre.



**Abbildung 4.3:** Positronen-Lebenszeit-Spektrum von PPO mit 1 wt%  $C_{60}$  ohne kovalente Anbindung. Die offenen Quadrate sind die Originaldaten des ausgewerteten Spektrums. Die eingezeichnete Linie repräsentiert die dritte Lebensdauerkomponente einer Anpassung mit drei diskreten Lebensdauern nach Addition des Untergrundes und nach Faltung mit der Auflösungsfunktion.

Eine Abwägung rein anhand der Varianz ist somit nicht möglich. Bei Betrachtung eines Zwei-Komponenten-Systems – in diesem Fall mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften der Komponenten, bezogen auf die Interaktion mit Positronen – allerdings sollte die Auswertung mit zwei diskreten langen Lebensdauern derjenigen mit einer einzigen, übermäßig breiten o-Ps-Komponente vorgezogen werden. Alle folgenden Auswertungen sind folglich mit zwei diskreten langen Lebensdauern als Eingangsparameter durchgeführt worden.

Die Resultate der Auswertung mit zwei diskreten langen Lebensdauern sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Zum Vergleich mit der reinen PPO-Probe sind die Ergebnisse der dreikomponentigen Auswertung dieser Probe – nach links verschoben – ebenfalls eingezeichnet. Für die Darstellung der Abhängigkeit von Lebensdauer und Intensität vom  $C_{60}$ -Gehalt allerdings wurde eine vierkomponentige Auswertung des reinen PPOs einbe-



**Abbildung 4.4:** Intensitäten und Lebensdauern der o-Ps-Komponenten in PPO mit dispergiertem  $C_{60}$ . Nach links versetzt sind die Ergebnisse der dreikomponentigen Auswertung im reinen PPO zum Vergleich aufgetragen. a) deutliche Änderungen der Intensitäten sind nur gegenüber dem reinen PPO vorhanden; b) eine vierte Lebensdauerkomponente liegt bei ca. 10 ns.

zogen. Auch wenn diese Auswertung keine Information mit direkter Relevanz liefert, ist sie doch notwendig, um Veränderungen durch die Zugabe von  $C_{60}$  von Auswertartefakten abzutrennen. Aufgrund der Vorgabe wird auch hier eine längste Lebensdauerkomponente  $\tau_4$  detektiert, die allerdings nur eine geringe Intensität  $I_4$  von knapp über 2% aufweist.

Bei allen gemessenen  $C_{60}$ -Konzentrationen ergibt sich eine Lebensdauer  $\tau_3$ , die mit 2,7 – 2,9 ns nur geringfügig niedriger liegt als die o-Ps-Lebenszeit  $\tau_3$  der dreikomponentigen Anpassung beim reinen PPO (3,1 ns). Die zusätzliche vierte Lebensdauer  $\tau_4$  erreicht sehr hohe Werte, bei den Proben mit  $C_{60}$ -Zuschlag ergeben sich Lebensdauern von 9,6 – 9,8 ns. Eine Abhängigkeit der Lebensdauer  $\tau_4$  von der  $C_{60}$ -Konzentration besteht offenbar nicht.

Die Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  der o-Ps-Lebensdauern zeigen ebenfalls eine signifikante Änderung lediglich zwischen dem reinen PPO und dem PPO- $C_{60}$ -Komposit.  $I_3$  wird von 16,2% auf 8,3% beinahe halbiert. Die Intensität  $I_4$  erreicht bei 0,5 wt%  $C_{60}$  einen Wert von 5% und ist somit deutlich größer als der zum Vergleich ermittelte Wert für  $I_4$  von

der reinen PPO-Probe. Dieser Anstieg bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtintensität  $I_3 + I_4$  zeigt wiederum, dass die vierte Lebensdauerkomponente im Falle der Komposite kein Auswertartefakt ist.

Die Summe der Intensitäten  $I_3 + I_4$  sinkt mit Zugabe von C<sub>60</sub> von 18,5 % auf 13,3 %. Da davon auszugehen ist, dass beide Lebensdauerkomponenten den Zerfall von ortho-Positronium repräsentieren, ist in der Folge auf eine reduzierte Ps-Bildungsrate zu schließen. Mit steigendem C<sub>60</sub>-Gehalt ändern sich die beiden Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  nur geringfügig, allenfalls ist eine leichte Abnahme zu den höheren Konzentrationen hin denkbar. Besonders jedoch der Blick auf das Wertepaar bei 1,5 wt% C<sub>60</sub>, bei welcher Konzentration beide Intensitäten eine Abweichung zu niedrigeren Werten zeigen, relativiert diesen Eindruck.

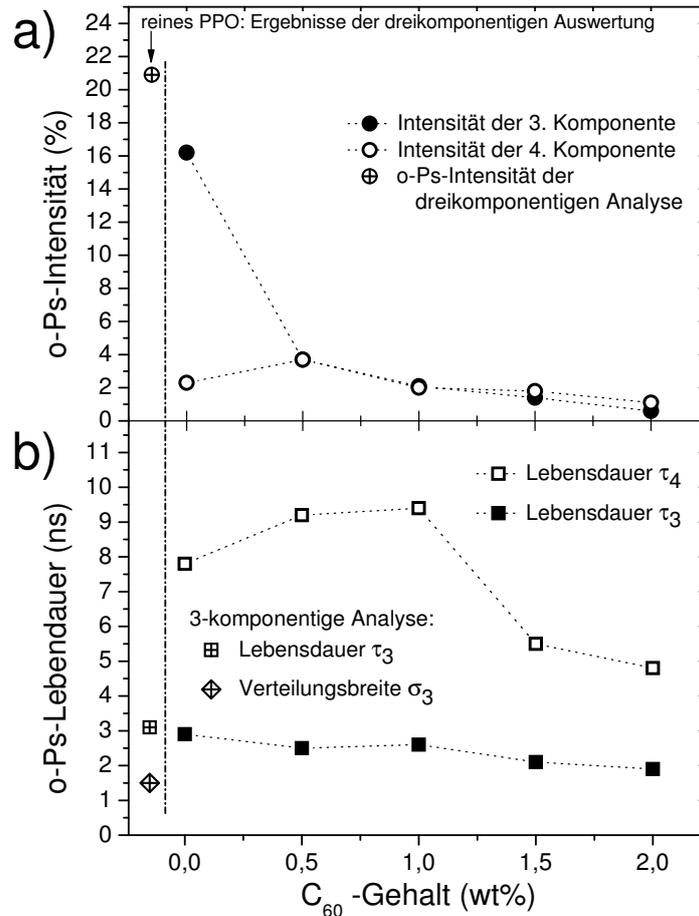
#### 4.4.3 PPO mit C<sub>60</sub>, kovalent angebunden

Die Polymermembranen, in denen die C<sub>60</sub>-Moleküle über eine Azid-Funktionalisierung kovalent an das PPO angebunden sind, zeigen in Bezug auf die Anzahl der Lebensdauerkomponenten bei der Spektrenauswertung ein qualitativ gleiches Verhalten wie die Proben mit dispergiertem C<sub>60</sub>. Bereits bei 0,5 wt% C<sub>60</sub> ergibt sich in der dreikomponentigen Auswertung mit Lebensdauervertelung eine Lebensdauer  $\tau_3$  von 6,9 ns bei einer Dispersion von 8,4 ns. Entsprechend wurden auch die Spektren dieser Probenserie mit vier Lebensdauerkomponenten ausgewertet.

Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf von Lebensdauer und Intensität der dritten und vierten Lebensdauerkomponente in Abhängigkeit der C<sub>60</sub>-Konzentration. Wie im vorigen Kapitel sind für das reine PPO zum Vergleich die Ergebnisse sowohl der drei- als auch der vierkomponentigen Auswertung aufgetragen. Beim Übergang vom reinen PPO zum Komposit fällt wiederum die Zunahme von  $\tau_4$  und  $I_4$  auf, die erneut die vierkomponentige Auswertung unterstützt. Die Lebensdauer der dritten Komponente  $\tau_3$  zeigt einen leichten Rückgang von 2,9 ns (vierkomponentige Auswertung) bzw. 3,1 ns (Erwartungswert der dreikomponentigen Auswertung) auf 2,5 ns.

Besonders auffällig ist der starke Rückgang der Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  bei weiter steigender C<sub>60</sub>-Konzentration. Betrug die Summe der Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  bei der vierkomponentigen Auswertung der reinen PPO-Probe noch 18,5 %, so fällt sie bereits durch Zugabe von 0,5 wt% C<sub>60</sub> auf 7,4 % und anschließend auf 4,1 % (1 wt%), 3,2 % (1,5 wt%) und 1,7 % (2 wt%). Die Einzelwerte bei 2 wt% C<sub>60</sub> liegen bei 0,6 % und 1,1 % und sind somit nur von geringer Aussagekraft, da ähnlich niedrige lange Lebenszeiten auch gelegentlich bei Materialien ohne Positroniumsbildung detektiert werden, z. B. bei Verwendung einer Folienquelle.

Die Lebensdauern der Proben mit C<sub>60</sub>-Konzentration 0,5 wt% und 1 wt% unterscheiden sich kaum und sind auch weitgehend identisch mit den Ergebnissen der Proben mit dispergiertem C<sub>60</sub>. Bei den höheren Konzentrationen jedoch zeigt sich ein deutlicher Rückgang beider Lebenszeiten. Die längste Lebensdauerkomponente  $\tau_4$  erreicht nur noch 5,5 wt% (1,5 wt% C<sub>60</sub>) bzw. 4,8 wt% (2 wt% C<sub>60</sub>),  $\tau_3$  sinkt auf 2,1 ns bzw. 1,9 ns. In Anbetracht der niedrigen zugehörigen Intensitäten unter 2 % ist dieser Rückgang in beiden Lebensdauern nur bedingt signifikant. Bei sehr geringen Intensitäten tendieren die Analyseprogramme dazu, zu geringe Lebensdauern auszugeben, unter anderem verhindert

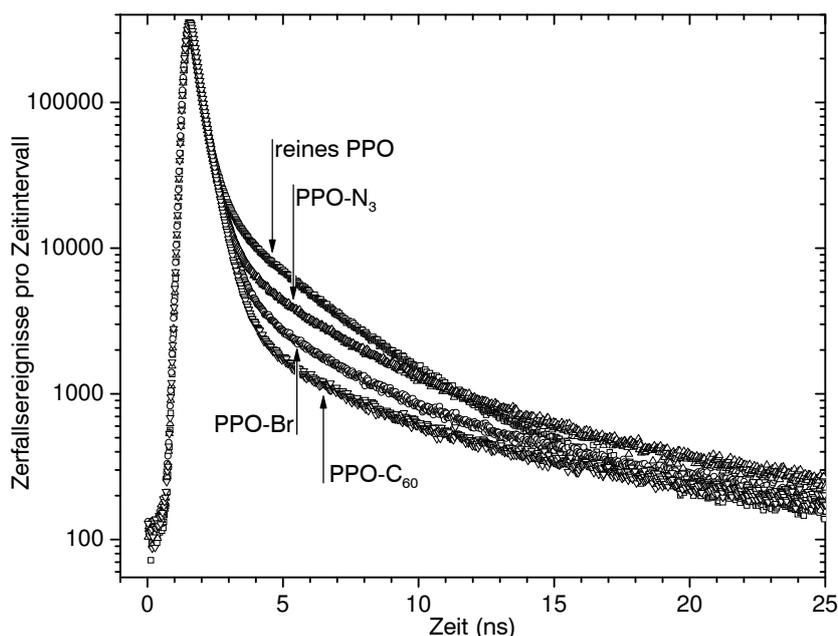


**Abbildung 4.5:** Intensitäten und Lebensdauern der *o*-Ps-Komponenten in PPO mit kovalent angebundenem  $C_{60}$ . Nach links versetzt sind die Ergebnisse der dreikomponentigen Auswertung im reinen PPO zum Vergleich aufgetragen. a) die Intensitäten sinken mit steigender  $C_{60}$ -Konzentration stark ab; b) der scheinbare Rückgang der vierten Lebensdauerkomponente kann ein Auswertartfakt sein, bedingt durch die geringe Intensität.

das unverändert hohe, mit Rauschen behaftete Untergrundsignal die Detektion langer Lebensdaueranteile bei geringer Intensität.

#### 4.4.4 Zwischenstufen: PPO-Br und PPO- $N_3$

Neben der hinzugekommenen langen Lebensdauer  $\tau_4$  bei Zugabe von  $C_{60}$  zu PPO fällt herausragend die unterschiedliche Entwicklung der Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  auf. Bei der Probenreihe mit dispergiertem  $C_{60}$  nehmen die Intensitäten mit steigender  $C_{60}$ -Konzentration nur geringfügig ab, bei den Proben mit kovalent angebundenem  $C_{60}$  dagegen sehr stark. In diesem Zusammenhang ist in Erinnerung zu rufen, dass die kovalente Anbindung der  $C_{60}$ -Moleküle in mehreren Zwischenschritten erreicht wurde, nachdem das PPO erst bromiert, anschließend mit einem Azid funktionalisiert wurde (s. Abschnitt 4.2).



**Abbildung 4.6:** Vergleich der Positronenlebensdauerspektren der Zwischenstufen PPO-Br und PPO-N<sub>3</sub> mit den Spektren des reinen PPOs und von PPO-C<sub>60</sub>. Die Bromierung hat die *o*-Ps-Intensität sichtbar verringert, nach der Umwandlung in das Azid allerdings wird wieder mehr Ps gebildet.

Chemische Modifikationen von Polymeren können erheblichen Einfluss auf die Positronenvernichtung nehmen [96]; besonders die Positroniumbildungswahrscheinlichkeit kann deutliche Veränderungen anzeigen.

Um Artefakte durch verbleibende, nicht umgewandelte Bromid- und Azidgruppen auszuschließen, wurden zusätzlich in Twente zwei Proben der Zwischenstufen PPO-Br und PPO-N<sub>3</sub> hergestellt und in gleicher Weise wie die Membranproben zu dünnen Filmen präpariert. Die Konzentration der funktionalisierten Gruppen entspricht derjenigen, die für die Herstellung eines PPO-C<sub>60</sub>-Komposits mit 1 wt% nötig ist. Die Proben wurden analog zu den Membranproben gemessen und zeigen keine drastische Abnahme der Intensität der langen Lebensdauer. Wie aus Abbildung 4.6 hervorgeht, bewirkt die Bromierung des PPOs tatsächlich ein deutliches Absinken der *o*-Ps-Intensität; ebenfalls erkennbar ist allerdings, dass die Intensität wieder deutlich zunimmt, nachdem die Bromid- durch die Azidgruppen ersetzt wurden. Beide Spektren weisen darüberhinaus höhere Lebensdauern auf. Diese Zunahme ist nicht ungewöhnlich für Seitengruppenmodifikationen, schon solch – im Vergleich zu den C<sub>60</sub>-Molekülen – kleine Seitengruppen können die Polymerpackung effizient behindern und somit in ihrem Umfeld ein größeres lokales freies Volumen erzeugen. Der Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von PPO mit 1 wt% kovalent gebundenem C<sub>60</sub> schließlich zeigt, dass die starke Abnahme der *o*-Ps-Intensität(en) wiederum auf die Zugabe des C<sub>60</sub> zurückzuführen ist.

## 4.5 Diskussion der Ergebnisse

Zu Beginn der Untersuchungen wurden zwei reine PPO-Filme verglichen, die mit verschiedenen Lösemitteln hergestellt wurden. Die Wahl des Lösemittels zeigt einen deutlichen Einfluss auf o-Ps-Lebensdauer und -Intensität. Die Möglichkeiten zur Optimierung der Membranherstellung durch Variation der Lösemittel und entsprechende Relaxationseffekte durch Wärmebehandlungen bilden einen eigenständigen großen Parameterraum, der in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden soll.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen zeigen eine deutliche Zunahme der Permeabilitäten verschiedener Gase bei den Membranen aus PPO mit kovalent angebundenem  $C_{60}$ , die Permeabilitäten nehmen mit steigendem  $C_{60}$ -Gehalt monoton zu. Im Gegenzug sinken die Permeabilitäten mit zunehmender  $C_{60}$ -Konzentration ab, wenn die  $C_{60}$ -Moleküle lediglich dispergiert sind.

Die Zunahme der Permeabilitäten in Membranen mit kovalent angebundenem  $C_{60}$  lässt sich anhand der Ergebnisse der PALS-Messungen gut nachvollziehen. Auffälligstes Ergebnis der Lebensdauer-messungen ist das Hinzukommen einer vierten Lebensdauerkomponente, die mit über 9 ns einen für Polymere außergewöhnlich hohen Wert annimmt. Nach dem Tao-Eldrup-Modell (Gleichung 3.7) entspricht die Lebensdauer 9,2 ns (Messwert bei 0,5 wt%  $C_{60}$ ) einem Hohlraumradius  $R$  von 6,3 Å, wohingegen der Radius von  $C_{60}$ , bezogen auf die Atompositionen, lediglich 3,55 Å beträgt [236, 246]. Da bekanntlich keine Positroniumbildung im  $C_{60}$ -Molekül stattfindet (vgl. Abschnitt 4.2), existieren offenbar im PPO Regionen mit lokal erhöhtem freiem Volumen, induziert durch die Zugabe der  $C_{60}$ -Moleküle. Gleichzeitig bleibt mit ca. 2,5 ns eine o-Ps-Lebensdauerkomponente erhalten, die nicht viel geringer ist als die o-Ps-Lebensdauer im reinen PPO. Eine geringfügige Abnahme der dritten Lebensdauerkomponente kann durch den Auswertalgorithmus zustandekommen, wenn längere Lebensdaueranteile des Spektrums im nachgebildeten Spektrum durch die vierte Lebensdauerkomponente kompensiert werden. Darüberhinaus ist zu bedenken, dass die aus der Positroniumlebenszeit ermittelte Hohlraumgröße im allgemeinen als Mittelwert einer Lochgrößenverteilung angesehen wird, wobei eine Gewichtung zugunsten der größeren Löcher vermutet wird (vgl. [52]). Es ist denkbar, dass die Bildung der neuen großen Löcher unter Einbeziehung der größten „intrinsischen“ Löcher geschähe, so dass die mittlere im PPO vorhandene Lochgröße einen leichten Rückgang zeigte. Somit lässt sich die dritte Lebensdauerkomponente  $\tau_3$  dem freien Volumen im PPO zuordnen, während die vierte Lebensdauerkomponente  $\tau_4$  durch das erhöhte freie Volumen in der direkten Umgebung der eingebundenen  $C_{60}$ -Moleküle hervorgerufen wird.

### 4.5.1 Deutung des Intensitätsverlaufs

Die Bedeutung der Intensitäten der Positroniumlebensdauern und die beeinflussenden Faktoren wurden in Abschnitt 3.1.2 besprochen. In einigen dort genannten Publikationen wurde das freie Volumen, das sich als Summe über alle freie-Volumen-Elemente und somit vereinfacht als Produkt der mittleren Lochgröße und der Lochkonzentration ergibt, als Produkt aus der Lochgröße nach dem Tao-Eldrup-Modell und der o-Ps-Intensität mit

einem konstanten Korrekturfaktor postuliert. Da zu erwarten ist, dass die durch das  $C_{60}$  hinzugekommenen „großen Löcher“ sich in direkter Nähe zu den  $C_{60}$ -Molekülen befinden und entsprechend in ihrer Konzentration mit der des  $C_{60}$  korrelieren sollten, müsste die Intensität  $I_4$  nach dieser Vorstellung mit zunehmender  $C_{60}$ -Konzentration deutlich ansteigen. Die Messungen in den vorliegenden Proben allerdings zeigen einen gegenteiligen Trend. Die Abnahme ähnelt vielmehr dem Verlauf der o-Ps-Intensität, die Hirata et al. [139] in Polymeren bei Zugabe von 2,2'-Dinitrobiphenyl (DNB) beobachtet haben. Die Autoren dieser Studie liefern als Erklärung für den starken Rückgang von  $I_3$ , dass das DNB-Molekül in diesem Fall als Einfänger („scavenger“) von freien Elektronen und Ps-Vorstufen fungiert (vgl. [152]). Eine entsprechende Deutung des Intensitätsverlaufes drängt sich auch im Falle der  $C_{60}$ -Moleküle auf. Bereits im Abschnitt 4.2 (Seite 50) wurde auf die hohe Elektronenaffinität von  $C_{60}$  hingewiesen. Eine korrespondierende Interpretation finden auch Osiele et al. in einer Mischung aus dem Polymer Poly-3-hexyl Thiophene und dem Fulleren-Derivat PCBM [247, 248]. In dem dort untersuchten System wird offenbar gar kein Positronium gebildet.

Um die Bildung von Positronium effektiv zu behindern, müssen die  $C_{60}$ -Moleküle gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt sein. In grober Näherung halbiert sich die o-Ps-Intensität mit Verdopplung des  $C_{60}$ -Gehalts. Dies zeigt, dass die hinzukommenden  $C_{60}$ -Moleküle bei Erhöhung der  $C_{60}$ -Konzentration offenbar nicht in direkter Nähe zu bereits vorhandenen Molekülen in die Kompositstruktur eingebettet werden, da sie in solch einem Fall nur wenig Potential besäßen, zusätzliche Elektronen einzufangen und so die Positroniumbildung weiter herabzusenken. Eine geometrische Überlegung zum Molekülabstand bei den betrachteten  $C_{60}$ -Konzentrationen befindet sich in Anhang B.

Die Ergebnisse der Messungen an den PPO-Membranen mit dispergiertem  $C_{60}$  zeigen hinsichtlich der ortho-Positroniumslebensdauern keinen signifikanten Unterschied zu den oben diskutierten Proben. Auch in dieser Probenserie lässt sich die Lebensdauer  $\tau_3$  der Annihilation in der „unbeeinflussten“ PPO-Matrix zuordnen, die hinzugekommene lange Lebensdauer entsprechend einer in ihrer Packung behinderten Polymerstruktur in der Umgebung der  $C_{60}$ -Moleküle. Der Unterschied besteht im Verlauf der o-Ps-Intensitäten, die in diesen Proben nur einen geringen Rückgang mit steigender  $C_{60}$ -Konzentration zeigten. Bei der Diskussion der Ergebnisse für die Komposite mit kovalent angebundenem  $C_{60}$  wurde bereits erläutert, wie die hohe Elektronenaffinität des  $C_{60}$  die Positroniumbildung unterdrückt. Diese Abnahme durch Immobilisierung freier Elektronen sollte auch in den Polymerfilmen mit dispergiertem  $C_{60}$  die Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  stark reduzieren. Da sich sonst keine weiteren zusätzlichen funktionellen Gruppen im Material vorhanden sind, die z. B. Anti-Inhibition [126] bewirken können, deutet die kaum veränderte Ps-Bildungswahrscheinlichkeit auf eine inhomogene räumliche Verteilung der  $C_{60}$ -Moleküle hin.

Im Gegensatz zu den kovalent angebundenen  $C_{60}$ -Molekülen, deren Position entlang der PPO-Polymerkette fixiert ist, besitzen die dispergierten  $C_{60}$ -Moleküle keinen vorgegebenen Platz relativ zur Polymerkette. Die Bindung an die Polymerketten geschieht in diesem Fall über Donor-Akzeptor-Komplexe [249]. Die geringe Abnahme der o-Ps-Intensität zeigt nun, dass offenbar viele ausreichend große Bereiche in den Proben eine so geringe Dichte von  $C_{60}$  aufweisen, dass die Positroniumbildung kaum beeinflusst wird. Umge-

kehrt müssen folglich zum Erreichen des nominellen Gewichtsanteils an  $C_{60}$  Bereiche im Polymerfilm existieren, in denen eine stark erhöhte Dichte von  $C_{60}$ -Molekülen vorherrscht. In Anbetracht des extrem geringen Intensitätsrückgangs, besonders im Vergleich mit der Probenserie mit kovalent angebundenem  $C_{60}$ , liegt die Vermutung nahe, dass die  $C_{60}$ -Moleküle nicht homogen dispergiert sind, sondern sich lokal zu Agglomeraten zusammengesammelt haben. So kommt es, dass bei anfänglicher Zugabe von  $C_{60}$  zum PPO in gleicher Weise wie beim gebundenen  $C_{60}$  größeres freies Volumen in der Umgebung der inkorporierten Moleküle entsteht und eine lange Lebensdauer  $\tau_4$  in den PAL-Spektren erzeugt wird. Die Zugabe höherer Konzentrationen von  $C_{60}$  allerdings bewirkt in diesem System, dass mit steigendem  $C_{60}$ -Gehalt lediglich die Größe der Agglomerate zunimmt, nicht oder nur unwesentlich aber deren Anzahl und somit Konzentration in der Membran.

### 4.5.2 Bezug der Deutung zu den bisherigen Untersuchungen

Die Ergebnisse der von Sterescu et al. durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente wurden im Abschnitt 4.1 kurz zusammengefasst. Aus diesen ging hervor, dass das  $C_{60}$  bei kovalenter Anbindung homogen verteilt ist, in dispergierter Form dagegen deutliche Kristallinität aufweist und möglicherweise auch eine Kristallisation des PPO fördert. Ob die Kristallinität in den Filmen mit kovalent angebundenem  $C_{60}$  wirklich gegenüber dem reinen PPO zurückgeht, könnte anhand der in [213] angegebenen Beugungsspektren neu diskutiert werden. Auf jeden Fall dürfte der Effekt gering genug sein, um nicht für die starke Steigerung der Permeabilitäten verantwortlich zu sein.

Die Verbindung zu den Permeationsexperimenten liefert ebenfalls ein konsistentes Erklärungsmuster. Das Einbringen der kugelförmigen  $C_{60}$ -Moleküle stört in jedem Fall die reguläre Polymerpackung des PPO, erzeugt zusätzliches freies Volumen in der Nähe der eingebrachten Moleküle und bewirkt eine zusätzliche lange Lebensdauer in den PALS-Spektren. Das zusätzliche freie Volumen erhöht die Diffusivität der Gasmoleküle in der Membran und somit die Permeabilität. Die anhand der effektiven Positroniums-Inhibition festgestellte homogene Verteilung der  $C_{60}$ -Moleküle bei kovalenter Anbindung legt einen der  $C_{60}$ -Konzentration entsprechenden Anstieg der Zahl der Bereiche mit lokal erhöhtem freien Volumen nahe. Dies entspricht dem monotonen Anstieg der Permeabilitäten in Abbildung 4.1. Weiterhin kann auch die Unterdrückung von Polymerkristallisation die Permeabilität erhöht haben, da Kristallite im Polymer im allgemeinen als schwer durchdringbare Permeationshindernisse gelten (vgl. Abschnitt 2.5.2). Auch in den Membranen mit dispergiertem  $C_{60}$  wurden mit der PALS Bereiche erhöhten freien Volumens detektiert. Diese dürften jedoch zahlenmäßig stark begrenzt zu sein, da sich  $C_{60}$ -Agglomerate mit im Vergleich wesentlich geringerer  $C_{60}$ /Polymer-Grenzfläche bilden. Dass dieses zusätzliche freie Volumen seinen positiven Einfluss auf die Permeationseigenschaften nicht ausspielen kann, wird bereits von Sterescu et al. in [213] mit der Bildung lamellarer Agglomerate begründet, die als Diffusionshindernisse den effektiven Diffusionsweg durch die Membran stark vergrößern. Auch diese Interpretation deckt sich mit den Schlussfolgerungen aus den PALS-Ergebnissen, wenngleich letztgenannte keine Rückschlüsse auf die Form der Agglomerate erlauben.

### 4.5.3 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen

Die Modifikation des PPOs durch kovalent angebundene C<sub>60</sub>-Moleküle hat sich als vielversprechender Weg zu leistungsfähigen Membranen erwiesen. Eine weitere Erhöhung des C<sub>60</sub>-Gehalts war im Rahmen der bisher durchgeführten Versuche nicht möglich, da das Polymer schwer lösbar und mechanisch schwer zu handhaben wurde.

Ein interessanter ähnlicher Ansatz von Cong et al. [234], Membranen durch Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) auch mechanisch zu stabilisieren, wurde bereits oben kurz erwähnt. Sollte die Azid-Ankopplung an C<sub>60</sub> nach Hawker [218] auch mit CNTs funktionieren, so könnte auch in PPO-CNT-Nanokompositen die Agglomeration der CNTs verhindert werden. Möglich wären auch mehrere Azidkopplungen an einer CNT. Die resultierende Vernetzung allerdings würde die Prozessierbarkeit durch Verarbeitung in Lösung einschränken.

Auf der anderen Seite könnten die Untersuchungen auf weitere Matrixpolymere ausgedehnt werden, die bereits gute Membraneigenschaften aufweisen. Geeignet sollten alle Polymere sein, die eine vergleichbare Azidfunktionalisierung zulassen und sich in kompatiblen Lösemitteln lösen lassen.



# 5 Polyphenylenoxid-Boltorn H40 Nanokompositmembranen

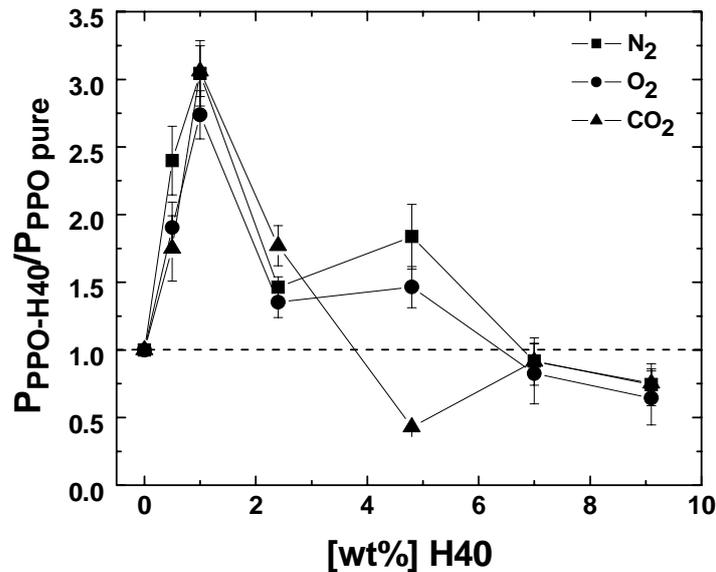
Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden die Ergebnisse von Untersuchungen an Polyphenylenoxid mit  $C_{60}$ -Molekülen vorgestellt. War das  $C_{60}$  aufgrund der kovalenten Ankopplung an die Polymerketten fein verteilt, so ergab sich ein Zugewinn an Permeabilität; die lediglich dispergierten  $C_{60}$ -Moleküle wirkten sich aufgrund ihrer Tendenz zur Agglomeration wie klassische Füllpartikel (vgl. Abschnitt 2.5.2) aus und reduzierten die Permeabilitäten.

In diesem Kapitel werden wiederum Untersuchungen an PPO-basierten Nanokompositmembranen vorgestellt. Anstatt der starren, rein aus Kohlenstoff bestehenden  $C_{60}$ -Moleküle wurden starkverzweigte Polymermoleküle (*hyperbranched polymers*) vom Typ Boltorn H40 in die Polymermatrix eingesetzt. Zwar können auch diese Moleküle als annähernd kugelförmig angesehen werden, jedoch lässt die verzweigte Polyesterstruktur der verwendeten Moleküle eine stark verschiedene Interaktion zwischen Füllpartikeln und PPO-Matrix erwarten.

Dendrimere und starkverzweigte Polymere haben in der Forschung in den letzten Jahren viel Beachtung gefunden. Neben den Untersuchungen zu grundlegenden Themen wie Synthese und Charakterisierung werden auch viele Vorschläge zu potentiellen Anwendungen beschrieben, so zum Beispiel in selbstorganisierenden Systemen, Sensoren, leitfähigen Polymeren sowie in pharmazeutischen Anwendungen [250]. Weitere Übersichtsartikel sind z. B. in [251–253] zu finden.

An den Kompositmembranen aus PPO und Boltorn H40 wurden Permeabilitätsmessungen von  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  vom Kooperationspartner an der Universität Twente durchgeführt. Untersucht wurden Membranen aus reinem PPO und solche mit 0,5 wt%, 1,0 wt%, 2,4 wt%, 4,8 wt%, 7,0 wt% und 9,1 wt% Boltorn H40-Anteil. Die auf die Ergebnisse des reinen PPOs normierten Werte sind in Abbildung 5.1 aufgetragen, die Darstellung entstammt der gemeinsamen Veröffentlichung der Forschungsergebnisse [254]. Bei 0,5 wt% sind die Permeabilitäten ungefähr doppelt so groß wie beim reinen PPO, die Membranen mit 1 wt% erreichen etwa einen Faktor 3. Die Selektivität ist dabei im Rahmen der Fehlergrenzen unbeeinflusst, folgt also nicht der klassischen Permeabilitäts-Selektivitäts-Wechselbeziehung (vgl. Abschnitt 2.5.1.3).

Mit weiter steigendem Boltorn H40-Gehalt setzt sich diese Permeabilitätssteigerung nicht fort. Die Permeabilitäten bei 2,4 wt% liegen zwar noch höher als die des reinen PPOs, jedoch schon niedriger als beim Komposit mit 0,5 wt%. Bei 4,8 wt% liegen die Messwerte der drei Gase weit auseinander, deutlich stärker als bei allen anderen Konzentrationen; dies könnte ein Anzeichen eines Messartefakts sein. Bei den beiden höchsten untersuchten Konzentrationen setzt sich der Abwärtstrend fort, und bei 9,1 wt% Boltorn H40 liegen alle drei Permeabilitäten signifikant unter den im reinen PPO gemessenen.



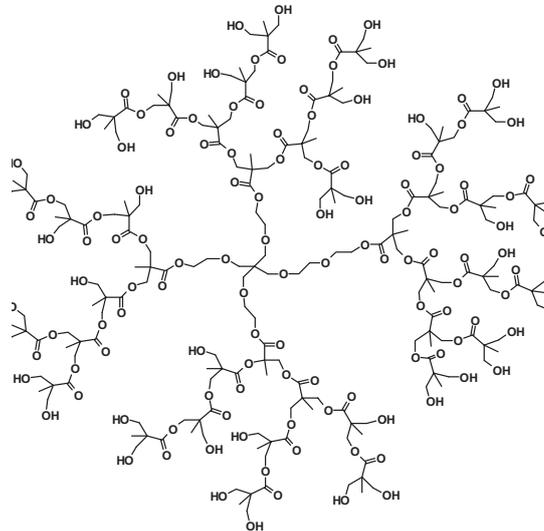
**Abbildung 5.1:** Auftragung der Permeabilitäten von  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  gegen die Füllstoffkonzentration in PPO-Boltorn H40 Nanokompositmembranen, aus [254]. Alle Werte sind auf die im reinen PPO gemessenen normiert. Die Permeabilitäten erreichen ein Maximum bei 1 wt%, bei hohen Konzentrationen sinken die Permeabilitäten unter die des reinen Polymers. Der Zugewinn an Permeabilität wird offenbar nicht von einem Verlust an Selektivität begleitet.

## 5.1 Beschreibung des Probenmaterials

Auch die PPO-H40 Kompositmembranen wurden in Twente hergestellt. Als Matrixmaterial wurde wiederum PPO verwendet, Material und Eigenschaften sind in Abschnitt 4.2 beschrieben. Diesem Polymer beigefügt wurden starkverzweigte Boltorn H40 Moleküle.

BOLTORN<sup>®</sup> ist ein Handelsname der Firma Perstorp Polyols AB. Eine kurze Beschreibung des Materials und der Herstellung ist in der entsprechenden Patentschrift zu finden [255]. Boltorn ist ein hydroxyloffunktionales starkverzweigtes Polyester-molekül basierend auf 2,2-bis-Methylolpropionsäure (bis-MPA) mit einem Kern aus ethoxyliertem Pentaerythrit (PP50). Dendrimere und starkverzweigte Polymere werden durch Anknüpfung an einen Kern synthetisiert, entsprechend der Anzahl von Anknüpfungen und somit Verzweigungen des Moleküls spricht man von Generationen; Boltorn H40 ist ein starkverzweigtes Polymer 4. Generation. Die Struktur von Boltorn-Molekülen ist nicht einheitlich, da bei den Zwischenschritten der Synthese nicht immer alle Hydroxylgruppen verestert werden. Eine Struktur von Boltorn H40 ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Detaillierte Untersuchungen sind z.B. in den Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe um A. Hult in Stockholm zu finden (z. B. [256, 257]). Untersuchungen zum freien Volumen in verschiedenen Generationen von Boltorn-Polymeren sind in der Literatur bekannt, z. B. [258]. Veröffentlichungen zur PALS in starkverzweigten Polymeren und Dendrimern sind bislang relativ wenige erschienen, z. B. [259–261]. Rittinge hat reines Boltorn H40

mit der PALS untersucht und eine o-Ps-Lebensdauer von 1,62 ns mit einer Intensität von 23,9 % gemessen.



**Abbildung 5.2:** Strukturformel des starkverzweigten Moleküls Boltorn H40. Im Kern bildet das ethoxylierte Pentaerythrit vier Zweige, die durch Veresterung mit bis-MPA verzweigt fortgesetzt werden. Nicht alle Methylgruppen werden weiterverestert, weswegen Boltorn H40 kein Dendrimer ist.

Zur Herstellung der Kompositmembranen wurden die Bestandteile gelöst, PPO in Chloroform und Boltorn H40 in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Diese Lösungen wurden vermengt und homogen gerührt, anschließend zu dünnen Filmen abgegossen und getrocknet. Die Details der Probenherstellung sind in [254] angegeben. Für die PALS standen Proben mit 1,0 und 9,1 wt% Boltornanteil zur Verfügung. Ebenfalls wurden Membranen ohne Boltornzugabe, aber unter Verwendung des eingesetzten NMP als Lösemittel vermessen, da bereits im Rahmen der Untersuchungen an PPO-C<sub>60</sub> ein nicht unerheblicher Einfluss der verwendeten Lösemittel erkannt wurde.

## 5.2 Durchführung der Messungen

Die Herstellung der Proben aus den Membranfilmen entsprach der in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Sandwichgeometrie mit gestapelten Filmstücken. Bei einer Filmdicke von 50 µm wurde die verwendete Kaptonfolienquelle von zwei Stapeln von jeweils 16 Filmstücken umgeben. Alle Messungen wurden im Vakuum bei einem Druck  $<10^{-2}$  mbar durchgeführt, um Einflüsse gelöster Gasmoleküle sowie adsorbierter Feuchtigkeit zu vermeiden. Die Temperatur wurde bei den Messungen konstant auf 30 °C gehalten. Unter diesen Bedingungen wurden Spektren mit  $10^7$  Zerfallsereignissen aufgenommen.

Die Auswertung der Spektren kann auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen werden. Die einfachere Variante besteht darin, eine o-Ps-Lebensdauerverteilung für das gesamte

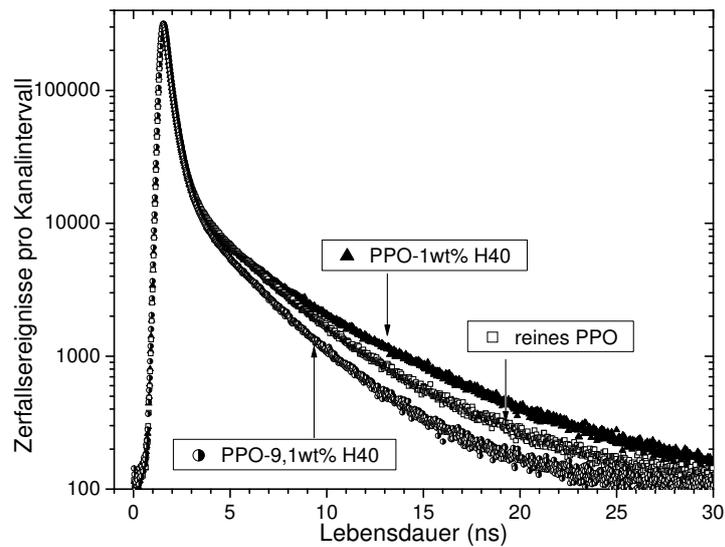
Material anzunehmen. Im Unterschied dazu ermöglicht es LT9.0, eine fixierte Lebensdauerkomponente mit festgelegtem Anteil an der o-Ps-Intensität in die Auswertung einzubeziehen. Auf diese Weise kann der Beitrag des Boltorn H40, dessen Lebensdauer in der Reinform bekannt ist, aus der Berechnung der Lebensdauer im Komposit herausgehalten werden. Dieses Vorgehen setzt allerdings voraus, dass die Positronenlebensdauer in den Molekülen im Komposit die gleiche ist wie im reinen H40. Vergleichende Auswertungen haben ergeben, dass diese zweite Art der Auswertung keinen signifikanten Unterschied in den Ergebnissen liefert. Bei 1 wt% Boltorn H40 ist der Beitrag des H40 zu gering, um die Auswertung nennenswert zu beeinflussen. Bei der höheren Konzentration von 9,1 wt% wäre der einzubeziehende Anteil des H40 ausreichend groß, dennoch liegen die Lebensdauern von H40 und PPO-Matrix offenbar zu nah beieinander, als dass diese Art der Trennung die Ergebnisse der Auswertung bedeutend verändern würde. Somit ist nicht nur eine spekulative Grundannahme zu treffen, auch der Nutzen der Auswertung mit festgelegter o-Ps-Lebensdauer im H40 ist nur gering. Folglich wurden alle Auswertungen ohne explizite Einbeziehung der aus der Literatur bekannten o-Ps-Lebensdauer durchgeführt.

### 5.3 Ergebnisse der PALS an PPO-H40

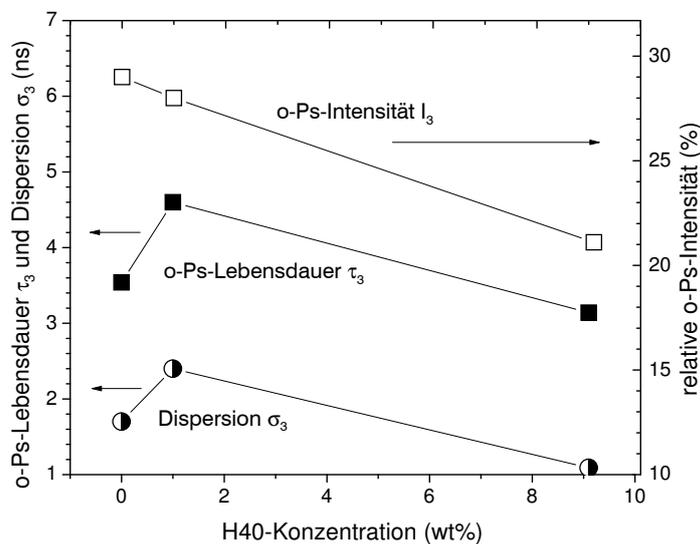
Die Referenzproben reinen PPOs aus einer NMP-haltigen Chloroform-Lösung zeigen im Vergleich mit den im vorigen Kapitel untersuchten Filmen aus reinem PPO keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich Lebensdauer und o-Ps-Intensität. Die Werte entsprechen denen der PPO-Filme aus einer reinen Chloroform-Lösung.

Abbildung 5.3 zeigt Spektren der Messungen an den verschiedenen Proben mit 1 wt% H40, 9,1 wt% H40 sowie einer reinen PPO-Probe, bei deren Herstellung die gleiche Menge NMP verwendet wurde wie bei der Probe mit 9,1 wt% H40. Die Analyse mit LT9.0 ergibt für das reine PPO mit der hohen NMP-Beimischung eine Lebensdauer von 3,54 ns bei einer Dispersion von 1,7 ns, die relative o-Ps-Intensität beträgt 29 %. Bei Zugabe von 1 wt% Boltorn H40 erhöhen sich Lebensdauer und Dispersion deutlich auf 4,6 ns und 2,4 ns. Anders als im vorigen Kapitel, in dem die hohe Dispersion der Spektren von PPO-C<sub>60</sub> eine Anpassung mit vier Lebensdauern nahelegte, ist in diesem Fall anhand der Spektren kein Anlass zur Analyse mit zwei o-Ps-Lebensdauern gegeben. Die o-Ps-Intensität sinkt nur leicht auf 28 %. Die weitere Erhöhung des H40-Gehalts auf 9,1 wt% führt nicht zu einer weiteren Erhöhung der o-Ps-Lebensdauer. Die Lebensdauer  $\tau_3$  beträgt bei dieser hohen Konzentration lediglich noch 3,14 ns, die Dispersion liegt ebenfalls niedriger und erreicht mit 1,09 ns einen deutlich geringeren Wert als die reine PPO-Membran. Die Intensität  $I_3$  zeigt anders als die Lebensdauer keine Trendumkehr, sondern sinkt bei 9,1 wt% weiter ab auf 21,1 %. Alle drei Größen sind in Abbildung 5.4 gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

Insgesamt zeigen die Lebensdauermessungen eine Zunahme der Lebensdauer bei geringen H40-Konzentrationen, während die Lebensdauer bei hohem H40-Gehalt sogar unter die Werte des reinen PPOs sinkt. Die Intensität dagegen nimmt monoton ab, die drei Messwerte liegen näherungsweise auf einer gemeinsamen Geraden.



**Abbildung 5.3:** Positronenlebensdauerspektren von reinem PPO, PPO mit 1 wt% sowie PPO mit 9,1 wt% Boltorn H40. Die Rohdaten lassen anhand der Steigungen bereits erkennen, dass die Lebensdauer im Komposit mit 1 wt% H40 deutlich länger ist. Das Spektrum des Polymers mit 9,1 wt% H40 offenbart eine geringere *o*-Ps-Intensität.



**Abbildung 5.4:** Ergebnisse der Spektrenauswertung von PPO-H40. Die *o*-Ps-Intensität sinkt monoton mit steigendem H40-Gehalt. Die *o*-Ps-Lebensdauer liegt bei 1 wt% deutlich höher als im reinen PPO, bei 9,1 wt% dagegen etwas darunter. Die Dispersion  $\sigma_3$  folgt diesem Trend. Der Verlauf ähnelt deutlich dem der Permeabilitäten (Abbildung 5.1).

## 5.4 Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der Kurven in Abbildung 5.1 und 5.4 zeigt eine deutliche Ähnlichkeit im Verlauf der Permeabilitäten und der Lebensdauern mit steigendem Boltorn H40-Gehalt. Ein signifikanter Unterschied zum C<sub>60</sub>-modifizierten PPO im Abschnitt 4 besteht in der Anzahl der langen Lebensdauern. Im Fall der PPO-C<sub>60</sub>-Membranen wurde eine zusätzliche lange Lebensdauer von über 9 ns festgestellt, die mangels Ps-Bildung im C<sub>60</sub>-Molekül dem beeinflussten Polymer nahe der Grenzfläche zugeordnet wurde. Eine solche lange Lebensdauerkomponente wurde bei den PPO-H40-Membranen nicht beobachtet. Dies impliziert, dass die weniger starre Struktur des H40-Moleküls die Anordnung des PPOs in seiner Nähe weit weniger beeinflusst und kein derart großes lokales freies Volumen erzeugt.

Bereits im Abschnitt über die Versuchsdurchführung und Datenauswertung wurde die Möglichkeit erläutert, die bekannten PALS-Parameter von reinen Boltorn H40-Filmen in die Auswertung einfließen zu lassen. Auch mit einer solchen erweiterten Auswertung wäre der allgemeine Trend der Parameter in Abbildung 5.4 qualitativ identisch. Eine direkte Erklärung für den beobachteten Rückgang in der o-Ps-Intensität kann in solch einer Auswertung ebenfalls nicht gefunden werden. Die o-Ps-Intensität liegt mit ca. 21 % deutlich unter der des reinen PPO wie auch unter der des reinen H40. Ein Ps-Inhibitionseffekt erscheint angesichts der Intensitäten in den beiden Komponenten ebenfalls wenig wahrscheinlich. Unter diesen Voraussetzungen besteht, anders als im vorangegangenen Kapitel über PPO-C<sub>60</sub>-Membranen, die Möglichkeit, dass die o-Ps-Bildung tatsächlich durch die Konzentration ausreichend großer Löcher des freien Volumens in der Membran bestimmt wird.

### 5.4.1 Freies Volumen in PPO-H40-Membranen

Die starke Ähnlichkeit der Verläufe der Permeabilitäten und der Lebensdauer  $\tau_3$  mit dem steigenden Boltorn H40-Anteil unterstützt die Deutung, dass die o-Ps-Lebensdauer das freie Volumen reflektiert. Im reinen PPO ergäbe sich anhand der gemessenen Lebensdauer und der Formel von Tao und Eldrup (s. Seite 31) ein Lochradius von 0,4 nm bzw. ein Lochvolumen von 0,27 nm<sup>3</sup>. Durch die Zugabe von 1 wt% H40 haben sich diese Werte in der Kompositmembran auf 0,46 nm bzw. 0,4 nm<sup>3</sup> erhöht. Der Abfall bei 9,1 wt% erreicht noch 0,37 nm oder 0,21 nm<sup>3</sup>.

Die Inkorporation der Boltorn H40-Moleküle stört die Polymerkettenanordnung des PPO und erzeugt somit ein höheres freies Volumen. Diese Erklärung passt sehr gut zum Datenpunkt bei 1 wt% H40, würde jedoch in erster Näherung einen weiteren Anstieg mit weiter zunehmendem H40-Gehalt nahelegen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, wie die Messungen bei 9,1 wt% H40 zeigen. Eine mögliche Erklärung kann sein, dass einerseits größere Löcher „instabil“ sind; das hieße, dass solche Löcher, die nochmal größer sind als die bei ca. 1 wt% – hier liegt auch das Maximum in den Permeabilitätsmessungen – ausreichend Platz bieten, um wiederum eine Windung der Polymerkette oder gar ein H40-Molekül aufzunehmen. Beim hohen H40-Gehalt von 9,1 wt% hat sich offenbar ein Mischungsverhältnis eingestellt, bei dem die Mischung von PPO-Matrix und H40-

Molekülen gemessen am reinen PPO kein zusätzliches freies Volumen aufweist. Der Rückgang des freien Volumens auf einen Wert deutlich unterhalb dessen im reinen PPO kann sogar eine Reduzierung des erreichbaren freien Volumens, also eine deutlich verringerte Bildung großer Löcher bedeuten.

### 5.4.2 Vergleich mit Ergebnissen anderer Methoden

Sollte aus den Ergebnissen der PALS ein Ergebnis der Permeationsmessungen vorhergesagt werden, so ergäbe sich – für die untersuchten Konzentrationen – qualitativ der experimentell bestimmte Verlauf. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Modelle zur Relation von freiem Volumen und Permeabilitäten in der Regel auf der Annahme homogener Materialien basieren. Bereits im vorigen Kapitel 4 wurde anhand der PPO-Membranen mit dispergiertem C<sub>60</sub> gezeigt, dass trotz zusätzlichen freien Volumens die Permeabilitäten absinken können, wenn undurchdringliche Agglomerate in der Membran die Diffusionswege blockieren bzw. verlängern. Eine Aussage zur Funktion der H40-Moleküle und ggf. Agglomerate dieser bezüglich der Permeabilität kann anhand der bisherigen Experimente nicht gemacht werden; allerdings verwenden Lange et al. Boltorn H40 als Grundlage für eine Permeationsbarriere und berichten von stark verringerter O<sub>2</sub>-Permeabilität [262]. Darüberhinaus wird das Problem der Diffusionsmessung in inhomogenen Kompositmembranen als nicht allgemein lösbar beschrieben [263].

Zusammen mit den Permeabilitäten und den PALS-Ergebnissen wurden in [254] auch Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop veröffentlicht. Aus diesen geht hervor, dass bei dem hohen H40-Gehalt von 9,1 wt% Phasenseparation eingetreten ist. Dies ist offenbar ein Grund für die verringerte Permeabilität in den Membranen, würde jedoch nicht den starken Rückgang der o-Ps-Lebensdauer deutlich unter den Wert des reinen PPOs erklären. Trotz der Phasenseparation beeinflusst das vorhandene H40 das PPO in solcher Weise, dass das freie Volumen sich zu geringeren Lochgrößen verlagert.

In den begleitenden Röntgenbeugungsmessungen wurde weiterhin festgestellt, dass die verschiedenen H40-Konzentrationen unterschiedliche Reflexintensitäten in den Beugungsbildern erzeugen. Offenbar beeinflussen die H40-Moleküle die Kristallisationsneigung des PPOs und somit die Mikrostruktur über die Inkorporation der starkverzweigten Moleküle hinaus. Unter der Annahme, dass in der kristallinen Phase des Polymers deutlich kürzere Lebensdauern auftreten und auch die Ps-Bildung geringer ist [190], kann auch dies zur Erklärung der sinkenden Intensitäten und zumindest des Rückgangs bei hoher H40-Konzentration beitragen.

### 5.4.3 Ausblick auf mögliche Folgeuntersuchungen

Boltorn H40 ist nur eine Variante der Boltorn-Familie von starkverzweigten Polymeren. In der unter Einbeziehung der obenstehend präsentierten Ergebnisse entstandenen Publikation [254] wurden ebenfalls Permeationsmessungen an PPO-Boltorn H20-Kompositmembranen vorgestellt. Diese zeigen eine qualitativ gleiche Konzentrationsabhängigkeit der Permeabilitäten. PALS-Untersuchungen an diesem System wurden noch nicht durchgeführt.

Die Beimischung der H40-Moleküle hat solange einen positiven Effekt auf das freie Volumen und die Permeabilitäten ausgeübt, wie die Konzentration gering genug war, um nicht zur Agglomeration zu führen. Anstelle der Boltorn-Moleküle könnten andere Dendrimere oder starkverzweigte Polymere verwendet werden, die eine homogene Mischbarkeit auch bei größeren Konzentrationen erlauben. Marek et al. haben Dendrimere auf Polyphenylenbasis mit der PALS untersucht [264] und präsentieren Lebensdauern im Bereich von etwa 2,5 ns bis 3 ns. Aufgrund der dem PPO ähnlicheren chemischen Struktur könnte eine größere Menge solcher Moleküle im PPO verteilt werden, ohne dass es zur Agglomeration käme. Andererseits wird zu untersuchen sein, ob bei größerer Kompatibilität in gleichem Maße zusätzliches freies Volumen in der Kompositstruktur entsteht.

In Anbetracht der Ergebnisse aus Kapitel 4 erscheint auch eine chemische Anbindung der Dendrimere an die Polymerkette vielversprechend. Sollte eine geeignete Funktionalisierung möglich sein, so könnte dies wie im Fall der kovalent angebundenen C<sub>60</sub>-Moleküle eine homogene Verteilung der Moleküle in der Polymermatrix gewährleisten.

# 6 Teflon AF-Membranen

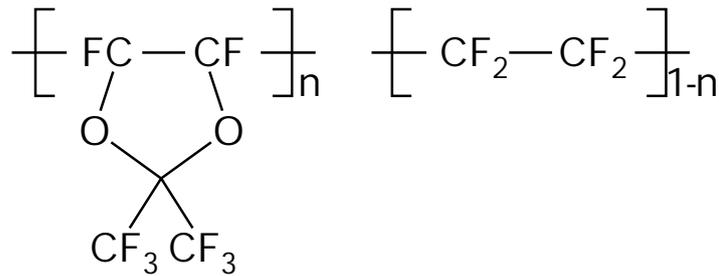
In diesem Kapitel werden PALS-Messungen an Teflon AF Copolymeren vorgestellt. Einerseits wird das Teflon AF stellvertretend für die *high free volume*-Polymere im Hinblick auf die Form der Lebensdauer- und folglich Lochgrößenverteilung untersucht, andererseits wird die Temperaturabhängigkeit der PALS-Parameter in den Polymeren Teflon AF 1600 und AF2400 diskutiert.

Alle PALS-Experimente wurden von Michael Rudel im Rahmen seiner Diplomarbeit am Lehrstuhl für Materialverbunde durchgeführt. Die Untersuchungen waren eingebettet in eine internationale Kooperation. Prof. Yuri P. Yampol'skii aus Moskau hat die untersuchten Proben für die PALS-Analyse bereitgestellt. Die Auswertung der vielen gemessenen Spektren wurde in enger Zusammenarbeit mit Prof. Günther Dlubek aus Halle vorgenommen, der besonders seine Erfahrung auf dem Gebiet der Bewertung von Lebensdauerverteilungen eingebracht hat. Die Diskussion der Ergebnisse wurde weiterhin von Prof. Viktor P. Shantarovich aus Moskau intensiv begleitet.

## 6.1 Motivation der Untersuchungen an Teflon AF

Teflon AF ist ein von DuPont entwickeltes und vermarktetes Copolymer, in dem neben den klassischen PTFE-Wiederholeinheiten (Tetrafluorethen, TFE) außerdem 2,2-Bistrifluormethyl-4,5-Difluor-1,3-Dioxol (BDD) vorkommt. Die Verteilung der Monomere ist zufällig. Eine schematische Darstellung der Strukturformeln ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Teflon AF kombiniert die Eigenschaften amorpher Polymere, wie optische Transparenz und Löslichkeit in organischen Lösemitteln, mit denen perfluorierter Polymere, also beispielsweise hohe thermische Stabilität, herausragende chemische Beständigkeit und niedrige Oberflächenenergie. Darüberhinaus besitzt Teflon AF die niedrigste Dielektrizitätskonstante (1,9 für Teflon AF 2400) sowie den niedrigsten Brechungsindex (1,29 für Teflon AF 2400) im Vergleich mit anderen festen organischen Polymeren [265]. Da Teflon AF ein statistisches Copolymer ist, kann das Verhältnis von TFE- und BDD-Monomeren theoretisch frei eingestellt werden [266]. DuPont vermarktet ein Copolymer mit 66 mol% BDD als Teflon AF 1600 und eines mit 87 mol% BDD als Teflon AF 2400. Die Bezeichnung orientiert sich offenbar an den jeweiligen Glasübergangstemperaturen von 160 °C und 240 °C.

Im Bereich der Membrananwendung zeigt Teflon AF sehr große Permeabilitäten für Gase [267]. Eine Auswahl bekannter Messwerte für die Permeabilitäten von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) in Teflon AF 1600 und AF 2400 ist in Tabelle 6.1 angegeben, ebenso die entsprechenden Selektivitäten  $\alpha_{O_2/N_2}$ . Die Übersicht zeigt, dass die Werte für Teflon AF 2400 um zwei Größenordnungen höher sind als die Permeabilitäten dieser Gase in dem in den Abschnitten 4 und 5 untersuchten PPO, das in reiner Form eine Sauerstoffpermeabilität von lediglich 11,7 Barrer aufwies [213]. Wenngleich die Permeabilitäten sehr



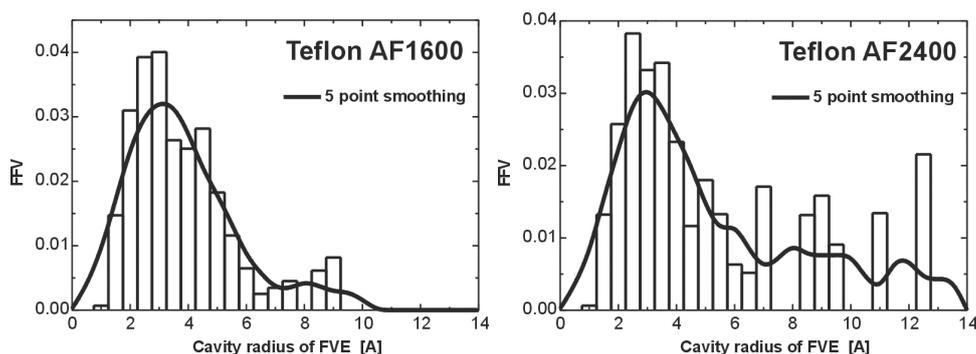
**Abbildung 6.1:** Strukturformeln der Bestandteile des Copolymers Teflon AF. Links die Wiederholeinheiten des Monomers 2,2-Bis(trifluormethyl)-4,5-Difluor-1,3-Dioxol (BDD), rechts daneben das herkömmliche Polytetrafluorethylen (PTFE). Teflon AF ist ein statistisches Copolymer, der Monomeranteil des BDD  $n$  beträgt 0.65 (AF 1600) bzw. 0.87 (AF 2400). Die voluminöse Ringstruktur des BDD verhindert sehr effektiv die Kristallisation des Copolymeren.

**Tabelle 6.1:** Eine Auswahl in der Literatur bekannter Permeabilitäten für Sauerstoff und Stickstoff in Teflon AF 1600 und AF 2400. Die Unterschiede liegen unter anderem in der Membranherstellung begründet, die teilweise aus einer Lösung, teilweise aus der Schmelze hergestellt wurden (vgl. [269]).

Material	$P_{\text{O}_2}$ (Barrer)	$P_{\text{N}_2}$ (Barrer)	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	Quelle
AF 1600	170	55	3,1	Alentiev et al. [201]
	600	—	—	Shantarovich et al. [160]
	270	110	2,4	Merkel et al. [270]
	340	130	2,6	DuPont [271]
AF 2400	1600	780	2,1	Pinnau und Toy [272]
	1140	554	2,1	Alentiev et al. [201]
	1600	—	—	Shantarovich et al. [160]
	1300	—	1,7	Nunes und Peinemann [10]
	960	480	2	Merkel et al. [269]
	990	490	2	DuPont [271]

hoch sind und die von Teflon AF 2400 lediglich noch durch PTSMP übertroffen werden, unterliegen die Membranen weiterhin der in Abschnitt 2.5.1.3 erläuterten Wechselbeziehung zwischen Permeabilität und Selektivität. Das Wertepaar von Permeabilität und Selektivität kann die Robeson-Grenze nicht überschreiten. Die in der Tabelle angegebene Liste von Publikationen ist bei weitem nicht vollständig, detailliertere Untersuchungen werden z. B. von Polyakov et al. beschrieben [268]. Weiterhin sind häufig Daten zu weiteren Gasen, Diffusionskonstanten und Sorptionsparametern verfügbar.

Aufgrund der hohen Permeabilitäten und der potentiellen Einsatzmöglichkeiten als Membranmaterial wurden Messungen des freien Volumens in Teflon AF bereits in zahlrei-



**Abbildung 6.2:** Histogramme der Lochgrößenwahrscheinlichkeitsdichte in Teflon AF nach Hofmann et al., aus [54, figure 7]. Die Größen wurden nach dem  $R_{\text{max}}$ -Verfahren mit einem Testradius von  $1,1 \text{ \AA}$  ermittelt.

chen Publikationen und anhand verschiedener Methoden vorgestellt. Der makroskopische relative freie Volumenanteil in AF 2400 wurde von Pinnau und Toy [272] durch Dichtemessungen und Berechnungen nach der Gruppenbeitragsmethode ermittelt (vgl. Gleichung (2.3)), der Wert von 0,327 gilt als außergewöhnlich hoch. Alentiev et al. berechnen mit der gleichen Methode 0,32 (AF 1600) und 0,374 (AF 2400) [201].

Die Auswertung von  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Messungen erlaubt die Berechnung des mittleren Radius freier Volumenelemente. Golemme et al. geben für AF 1600 Radien von  $6,66 \text{ \AA}$  (kugelförmige Löcher) bzw.  $4,43 \text{ \AA}$  (zylindrische Löcher) an, für AF 2400 in Pulverform  $8,04 \text{ \AA}$  bzw.  $5,12 \text{ \AA}$  und als Film  $7,83 \text{ \AA}$  bzw.  $5,02 \text{ \AA}$  [223]. Eine Hohlraumgrößenabschätzung erlaubt auch die inverse Gaschromatographie (IGC). Bondar et al. zeigen ein Minimum der Mischungsenthalpie von  $n$ -Alkanen mit Teflon AF 2400 bei  $660 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [49], was bei kugelförmigen freien Volumenelementen einem Radius von  $6,4 \text{ \AA}$  entspräche. In Teflon AF 1600 ergab die IGC nach Yampol'skii et al. [273] einen Lochradius von  $5,8 \text{ \AA}$ .

Ausführliche Untersuchungen des freien Volumens in Teflon AF anhand von molekulardynamischen Simulationen haben Hofmann et al. durchgeführt [54]. Angegeben werden die erreichbaren freien Volumenanteile für verschiedene kugelförmige Testkörper. Bei dem von den Autoren angegebenen Radius eines ortho-Positroniums von  $1,1 \text{ \AA}$  ergibt sich ein erreichbarer freier Volumenanteil von 0,062 (AF 1600) bzw. 0,104 (AF 2400). Weiterhin werden Histogramme der Lochgrößenwahrscheinlichkeitsdichte gezeigt, eine Reproduktion ist hier in Abbildung 6.2 gezeigt. Hofmann et al. schließen aus diesen Ergebnissen, dass von der PALS eine bimodale Verteilung der o-Ps-Lebensdauer zu erwarten sei, mit einer schmalen kürzeren und einer breiteren längeren Lebensdauerverteilung. Wang et al. präsentieren Simulationsergebnisse [55], die mit dem gleichen Kraftfeld (COMPASS) erstellt wurden, verwenden jedoch eine andere Art der Auswertung. Anstatt eines geometrischen Verfahrens mit festem Testradius wurde ein energetisches Verfahren verwendet [56], als Ergebnis wird ebenfalls ein Histogramm der Lochgrößenwahrscheinlichkeitsdichte gezeigt. Eine Aussage zur Frage, ob eine bimodale Lochgrößenverteilung vorliegt, treffen die Autoren nicht explizit.

**Tabelle 6.2:** Eine Übersicht über bisher in der Literatur bekannt ortho-Positroniumslebenszeiten in Teflon AF. Alle bekannten Daten wurden lediglich im Glaszustand gemessen und sind mangels Vakuum möglicherweise durch sorbierte Gasmoleküle beeinflusst.

Material	$\tau_3$ (ns)	$\tau_4$ (ns)	Temp. (°C)	Atmosphäre	Quelle
	ca. 1,1–1,9	5,25–6,07	30–150	Luft	[274]
AF 1600	0,68	4,73	RT	Luft	[201]
	1,03*	4,92	RT	Luft	[160]
	1,06*	5,29	RT	N <sub>2</sub>	[160]
	1,71	5,96	RT	Luft	[201]
AF 2400	1,26	5,75	RT	Luft	[160]
	1,82	8,04	RT	N <sub>2</sub>	[160]
	1,7	7,75	RT	N <sub>2</sub>	[89]

\* Parameter ohne weitere Erläuterung fixiert

Schließlich existieren auch bereits einige Untersuchungen mit der PALS an Teflon AF und verwandten Polymeren. Davies und Pethrick [274] haben Teflon AF 1600 mit der PALS im Temperaturbereich 30 °C bis 150 °C untersucht, also ausschließlich im glasartigen Zustand. Die Autoren verwenden eine Auswertung mit 4 diskreten Lebensdauern unter Hinweis den niedrigeren  $\Phi_{\min}/f$ -Wert dieser Auswertung. Beide langen Lebensdauern zeigen einen linearen Anstieg mit der Temperatur, angegeben sind Werte im Bereich 1–2 ns ( $\tau_3$ ) sowie 5–6 ns ( $\tau_4$ ). Alentiev et al. [201] haben AF 1600 und AF 2400 bei Raumtemperatur gemessen, später auch eine Auswertung mit CONTIN veröffentlicht [275]. Weiterhin sind Messungen von Singh et al. bekannt [276]. Shantarovich et al. haben in verschiedenen Publikationen beide Copolymere mit der PALS untersucht [160, 202, 277], bei Raumtemperatur in Luft und in Stickstoff. Merkel et al. stellen PALS-Messungen an Nanokompositen aus Teflon AF 2400 und Quarzglaspartikeln vor [89]. Eine Übersicht über die Ergebnisse der oben genannten Untersuchungen ist in Tabelle 6.2 angegeben.

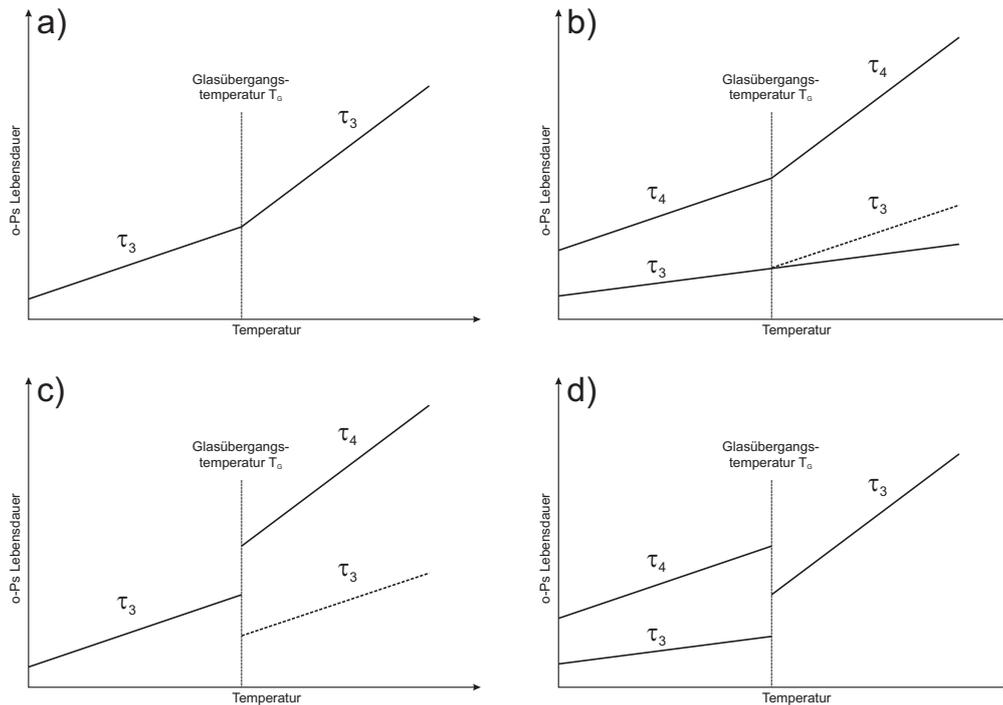
Allen genannten Arbeiten gemeinsam ist die Auswertung mit zwei o-Ps-Lebensdauerkomponenten. Begründet wurde diese Auswertung entweder mit der Güte der Anpassung durch vier diskrete Lebensdauern oder anhand der Ausgabe von CONTIN oder MELT. Die Auswertung mit nur einer diskreten o-Ps-Lebensdauer ist verständlicherweise ungenügend, da die freien Volumenelemente in amorphen Polymeren per Definition einer Verteilung mit endlicher Breite unterliegen; die Simulationsergebnisse [54, 55] zeigen jeweils breite Verteilungen. Die Auswertungen mit CONTIN und MELT wurden von Dlubek et al. in ihrer Bedeutung relativiert [184, 189–191].

Darüberhinaus fällt in der Übersicht auf, dass einerseits alle bekannten Untersuchungen in Luft oder Stickstoffatmosphäre stattfanden. Shantarovich et al. haben anhand des Vergleichs die lebenszeitverkürzende Wirkung sorbierter Sauerstoffmoleküle gezeigt (vgl. Abschnitt 3.1.5), jedoch nicht weiter ausgeführt, inwiefern der Stickstoff die Mes-

sung beeinflussen kann. Andererseits wurden alle bekannten Messungen unterhalb der Glasübergangstemperatur durchgeführt.

Angesichts der bisherigen Publikationen zu PALS-Ergebnissen in Teflon AF entstanden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Fragestellungen, die Anlass zu einer erneuten Studie mit der PALS gaben. Ein Punkt war dabei die Möglichkeit, mit den Messapparaturen am Lehrstuhl für Materialverbunde im Ultrahochvakuum bei einem Druck von unter  $10^{-6}$  mbar zu messen und somit den Einfluss jeglicher sorbierter Gasmoleküle bzw. -atome zu minimieren, welche zu den in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen Artefakten führen könnten. Darüberhinaus sollten folgende Aspekte untersucht werden:

- Kann anhand der Spektrenanalyse mit LT9.0 eine Aussage über die Lebensdauer-erverteilung in Teflon AF getroffen werden? Ein Vergleich verschiedener Auswerteparameter (Anzahl der Lebensdauerkomponenten, diskrete Lebensdauern oder Lebensdauer-erverteilungen) soll Hinweise liefern, ob eine monomodale oder eine bimodale Lebensdauer-erverteilung als plausibler anzusehen ist. Zum Vergleich mit der existierenden Literatur wird dieser Vergleich auf der Grundlage eines Spektrums mit besonders großer Anzahl an Koinzidenzereignissen bei 30 °C durchgeführt.
- Wie ändert sich die Lebensdauer-erverteilung am Glasübergang? Teflon AF besitzt trotz des hohen freien Volumens eine Glasübergangstemperatur weit unter der thermischen Zersetzung. Die zusätzliche Kettenbeweglichkeit im Polymer oberhalb der Glasübergangstemperatur könnte eine Um-erverteilung des freien Volumens begünstigen. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit vier verschiedene Szenarien postuliert, wie die o-Ps-Lebensdauer bzw. die o-Ps-Lebensdauern mit der Temperatur verlaufen. Abbildung 6.3 zeigt schematisch die vier zur Diskussion stehenden Verläufe der Lebensdauern mit der Temperatur. Für alle Szenarien wurde vereinfachend angenommen, dass das generelle Verhalten dem klassischen Verlauf des freien Volumens folgt, also lineares Verhalten mit einer Steigungsänderung am Glasübergang aufweist. Szenario a) beschreibt den Fall, der in vielen „normalen“ Polymeren beschrieben wurde; eine einzige o-Ps-Lebensdauer tritt in allen Temperaturbereichen auf. Im Szenario b) bestände im gesamten Temperaturintervall eine bimodale Lebensdauer-erverteilung; eine Steigungsänderung von  $\tau_3$  ist nicht zwingend zu erwarten (vgl. [39]). Das Szenario c) impliziert einen Wechsel von einer monomodalen Verteilung im Glaszustand zu einer bimodalen Verteilung oberhalb der Glasübergangstemperatur. Diese könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die erhöhte Kettenbeweglichkeit eine neue Sorte von erreichbaren freien Volumenelementen ermöglicht. Das Gegenteil wäre schließlich im Szenario d) der Fall, wenn eine bimodale Verteilung im Glas durch die einsetzende Kettenbeweglichkeit zu einer einzigen breiten Verteilung verschmilzt. Die beiden letztgenannten Szenarien sind in der Schemazeichnung in Abbildung 6.3 stark vereinfacht ohne Übergangsbereich dargestellt. In der Realität, sofern zutreffend, wäre ein Übergangsbereich endlicher Breite zu erwarten; darüberhinaus würde auch die begrenzte instrumentelle Auflösung dazu führen, dass ein weniger abrupter Übergang beobachtet würde.



**Abbildung 6.3:** Verschiedene Szenarien für die Entwicklung der Lebensdauerkomponenten am Glasübergang. In allen Fällen wurde angenommen, dass die mittlere *o*-Ps-Lebensdauer linear mit der Temperatur ansteigt und am Glasübergangspunkt einen Steigungswechsel aufweist. (a) und (b) stellen die Fälle durchgehend monomodaler bzw. bimodaler Verteilungen dar. Die Szenarien (c) und (d) implizieren eine substantielle Umverteilung des freien Volumens am Glasübergang, wobei ein scharfer Übergang wie in der Schemazeichnung weder zu erwarten wäre noch experimentell aufgelöst werden könnte.

- Im letzten Punkt wurde pauschal ein konventioneller Verlauf der *o*-Ps-Lebensdauer vorausgesetzt, also ein näherungsweise linearer Anstieg der Lebensdauer mit steigender Temperatur mit einem Knick am Glasübergangspunkt. Dieses Verhalten wurde 1960 von Brandt et al. in Glycerin beobachtet [278] und in einer Vielzahl von Polymeren nachgewiesen, unter anderem auch in Teflon und verwandten Fluorpolymeren [38, 39]. In PTMSP allerdings fanden Consolati et al. [180] kaum eine Temperaturabhängigkeit der *o*-Ps-Lebensdauern im Bereich 297–376 K. Auch in diesem Zusammenhang besteht die Fragestellung, ob Teflon AF als Polymer mit sehr hohem freien Volumen unkonventionelles Verhalten aufweisen würde. Messungen über einen weiten Temperaturbereich wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt und werden später präsentiert.

## 6.2 Durchführung der Messungen

Aus den beiden Copolymeren Teflon AF 1600 (35 mol% TFE) und AF 2400 (13 mol% TFE) wurden im Labor von Prof. Yampol'skii in Moskau Membranen mit einer Dicke von ca. 60  $\mu\text{m}$  hergestellt. Dazu wurden die Polymere in Perfluortoluol aufgelöst, die Lösung wurde in eine Petrischale abgegossen. Die entstandenen Filme wurden getrocknet und daraufhin zur Untersuchung mit der PALS nach Kiel geschickt.

Eine DSC-Untersuchung der Membranfilme wurde von Dr. Pionteck am IPF Dresden durchgeführt. Da die Lochgrößenverteilung im Polymer am Glasübergang einen Teilaspekt der vorliegenden Untersuchung darstellt, wurden diese Untersuchungen durchgeführt, um zu bestätigen, dass die kalorische Glasübergangstemperatur in den Filmen tatsächlich bei den nominellen Werten von 160 °C (AF 1600) bzw. 240 °C (AF 2400) liegt [265]. Geringere Messwerte im ersten Heizlauf konnten mit dem Vorhandensein restlicher Lösemittel erklärt werden. Nach weiterem Trocknen im Vakuumofen wurden die Glasübergänge bei 160 °C und 237 °C gefunden [185].

Die Positronenquelle ( $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung) wurde in allen Fällen direkt auf ein Filmstück aufgetropft und eingetrocknet. Ein Verkleben der Filmstücke nach längerem Tempern oberhalb der Glasübergangstemperatur konnte nicht ausgeschlossen werden, so dass die Wiederverwendbarkeit einer Kaptonfolienquelle nicht gewährleistet gewesen wäre. Außerdem sollten hier direkte Vergleiche nur an verschiedenen Temperaturen ein und derselben Probe durchgeführt werden. Um das betroffene Filmstück herum wurde ein Stapel entsprechend Abschnitt 3.3.1 gebildet.

Alle Messungen wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt. Aufgrund der Fragestellung konnte auf den Einsatz des stickstoffgekühlten Probenhalters verzichtet werden. Teflon AF 1600 wurde im Temperaturbereich von 30 °C bis 230 °C untersucht. Die Schrittweite betrug in der Regel 20 °C, nur im Bereich der kalorischen Glasübergangstemperatur wurde beim Abkühlen eine Schrittweite von 5 °C verwendet. Beim Teflon AF 2400 wurde der Temperaturbereich bis auf 260 °C ausgedehnt, um ausreichend Messpunkte oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erhalten. Die Spektrengröße beträgt jeweils bis zu  $10^7$  Koinzidenzereignisse, die über einen Zeitraum von ca. 12 Stunden registriert wurden.

## 6.3 Anzahl und Verteilung von o-Ps-Lebensdauern

Wie bereits dargestellt wurde, basieren viele Argumentationen bezüglich der Anzahl von o-Ps-Lebensdauerkomponenten auf der Minimierung des  $\Phi_{\text{min}}/f$ -Wertes, wie er u. a. von PATFIT ausgegeben wird. In Zusammenarbeit mit Prof. Dlubek wurde eine Übersicht erstellt, die systematisch verschiedene Eingangsparameter umfasst und deren  $\Phi_{\text{min}}/f$ -Werte vergleichbar macht. Die erstellte Tabelle wurde in [185] veröffentlicht und ist hier in Tabelle 6.3 reproduziert. Der Vergleich zeigt, dass die Auswertung mit drei diskreten Lebensdauern (also der Funktionsweise von PATFIT mit drei Lebensdauerkomponenten nachempfunden) einen deutlich zu großen Fehler liefert und somit offenbar ungeeignet ist. Die Auswertung mit 4 diskreten Komponenten zeigt zwar einen  $\Phi_{\text{min}}/f$ -Wert, der nahe beim Idealwert von 1 liegt. Es fällt jedoch auf, dass diese Art der Auswertung, ohne

**Tabelle 6.3:** Übersicht über verschiedene Modelle zur Auswertung eines PAL-Spektrums von Teflon AF 2400 bei 30 °C. Die Tabelle wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dlubek erstellt und in [185] veröffentlicht.

Größe	$\Phi_{\min}/f$	$\tau_1$	$\sigma_1$	$\tau_2$	$\sigma_2$	$\tau_{31}$	$\sigma_{31}$	$\tau_3$	$\tau_{32}$	$\sigma_3$	$\sigma_{32}$	$P$	$F_1$	$F_{31}$	$F_3$	$F_{32}$
Einheit		(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(ns)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
a	2.783	0.0927	0	0.3929	0	0	0	6.841	0	22.48	0	22.48	25f	0	0	75f
b	1.469	0.0911	0	0.3848	0	0	0	7.069	3.624	24.22	24.22	24.22	25f	0	0	75f
c	0.996	0.1082	0	0.3960	0.1050	0	0	7.276	2.753	22.61	22.61	22.61	25f	0	0	75f
c-free	0.995	0.1063	0.0003	0.3960	0.1045	0	0	7.275	2.755	22.63	25.04	22.63	25.04	0	0	74.96
d	0.991	0.1078	0	0.3934	0.0978	2.04	0.002	7.437	2.477	23.08	25f	23.08	25f	4.50	4.50	70.50
d-free	0.991	0.1094	0.01	0.3937	0.0948	1.87	0.026	7.421	2.496	23.55	26.12	23.55	26.12	4.43	4.43	69.45
e-discr	1.018	0.173	0	0.422	0	2.97	0	8.06	0	35.9	51.0	35.9	51.0	12.1	12.1	36.9
error $\pm^a)$		0.005	0	0.003	0.002	0	0	0.01	0.01	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0
error $\pm^b)$		0.01	0	0.01	0.005	0.5	$\sim 1$	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0	1	1	1

Hierbei werden im Falle zweier o-Ps-Lebensdauern diese als  $\tau_{31}$  und  $\tau_{32}$  bezeichnet. Sofern nicht anders angegeben, wurde  $\sigma_1 = 0$  gesetzt und  $I_1/I_3 = 1/3$ . Auswertemodi und Abkürzungen:

a – 3 Komponenten, weitere Randbedingungen:  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$  (diskrete dreikomponentige Analyse)

b – 3 Komponenten, weitere Randbedingungen:  $\sigma_2 = 0$

c – 3 Komponenten, keine weiteren Randbedingungen

d – 4 Komponenten, hier  $I_1/(I_{31} + I_{32}) = 1/3$

c-free und d-free bezeichnen die jeweiligen Auswertungen c und d ganz ohne Randbedingungen

e-discr – keine Intensitätsrandbedingungen,  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = 0$

$P$  gibt die relative Ps-Bildung an, also  $P = I_1 + I_3$  bzw.  $P = I_1 + I_{31} + I_{32}$ .  $F_i$  bezeichnet den Anteil der Ps-Lebensdauern an der Ps-Bildung, also  $F_i = I_i/P$ . 25f bzw. 75f bezeichnet fixierte Anteile nach Intensitätsrandbedingungen.

Fehler: a) statistische Fehler der Auswertung „c“, b) statistische Fehler der Auswertung „d“

Randbedingungen für die Intensität, statt des zu erwartenden Anteils von p-Ps an der Ps-Bildung von 25 % einen p-Ps-Anteil von über 50 % liefert. Somit ist auch diese Art der Auswertung nicht als geeignet anzusehen, die Lebensdauerverteilung im Teflon AF 2400 korrekt wiederzugeben.

Kaum ein Unterschied ergibt sich zwischen den Auswertungen mit drei oder vier Komponenten, die alle auf Lebensdauerverteilungen beruhen. Auch ohne Intensitätsrandbedingungen ergeben sich p-Ps-Anteile an der Ps-Bildung nahe bei 25 %. Aufgrund der niedrigen  $\Phi_{\min}/f$ -Werte beider Auswertevarianten kann hier keine Präferenz für eines der Modelle abgeleitet werden. Angesichts dieser Ergebnisse legt das Ockhamsche Sparprinzips eine Auswertung mit drei Lebensdauerkomponenten nahe. Im folgenden Teil werden die beiden Auswertungen bei jeweils drei Temperaturen verglichen: bei 30 °C, am kalorischen Glasübergang (160 °C bzw. 240 °C), sowie bei der höchsten gemessenen Temperatur.

### 6.3.1 Teflon AF 1600

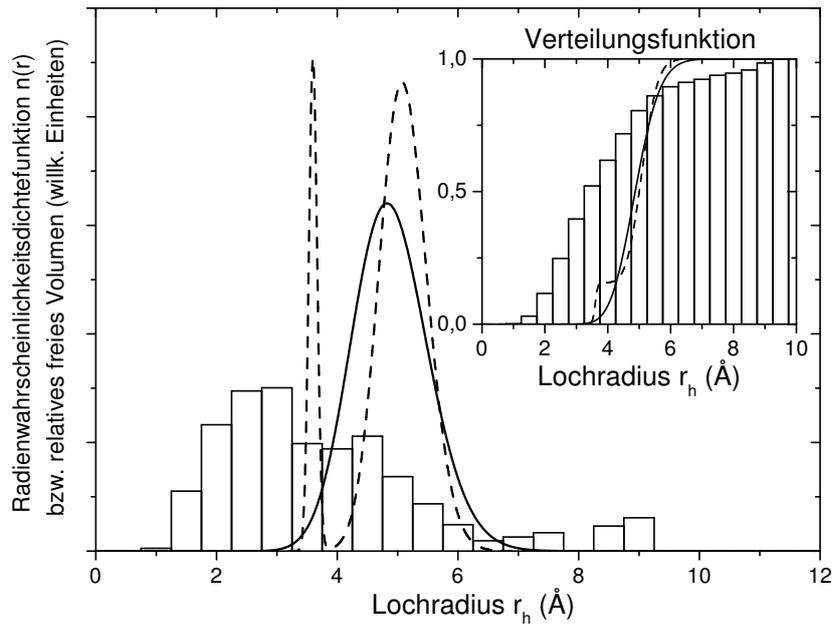
Von den Messungen an Teflon AF 1600 werden die Analyseergebnisse der Spektren bei 30 °C, 160 °C und 230 °C in Tabelle 6.4 zum Vergleich gegenübergestellt. Bei allen Auswertungen wurde das Intensitätsverhältnis  $I_3/I_1 = 3$  fixiert, um dem Modell Freiheitsgrade zu entziehen. Weiterhin sind die o-Ps-Lebensdauern für die vierkomponentige Analyse diskret gesetzt worden, da die Auswertung im Fall zweier o-Ps-Lebensdauerverteilungen stark von den Startwerten abhängt und somit keine reproduzierbar eindeutigen Ergebnisse liefert.

Bei allen drei Temperaturen ist die Güte der Anpassung ungefähr gleich. Mit beiden Modellen lassen sich p-Ps-Lebensdauern nahe dem Vakuumswert von 125 ps finden, die erfolgreiche Auswertung mit Intensitätsrandbedingung deutet darauf hin, dass kein ausgeprägtes chemisches Quenching vorliegt. Im Fall der dreikomponentigen Auswertung mit einer o-Ps-Lebensdauerverteilung ist das Verhältnis  $\sigma_3/\tau_3$  stets deutlich geringer als 0,5 und somit kein Indikator für eine bimodale Lebensdauerverteilung.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dlubek wurde darüberhinaus der in Abbildung 6.4 gezeigte Vergleich von PALS-Ergebnissen mit den Resultaten der Simulationsrechnungen von Hofmann et al. angestellt. Die Balken zeigen den volumengewichteten Beitrag der Löcher mit Radien im jeweiligen Radientintervall zum freien Volumen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Achsen geeignet skaliert. Die Linien zeigen die Radienwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der dreikomponentigen Analyse (durchgezogene Linie) sowie einer exemplarisch durchgeführten Auswertung mit zwei o-Ps-Lebensdauerverteilungen. Keine der beiden Auswertemethoden erscheint im Vergleich mit den Simulationsergebnissen zu bevorzugen zu sein. Die kumulative Verteilungsfunktion im eingesetzten Diagramm verdeutlicht, wie gering der Einfluss der meist nur mit geringer Intensität behafteten o-Ps-Lebensdauerkomponente ist, die Lochradien unter 4 Å repräsentiert.

**Tabelle 6.4:** Ergebnisse der Analyse dreier PAL-Spektren von Teflon AF 1600 bei 30 °C, 240 °C und 260 °C mit LT9.0. Verglichen wird das Modell einer einzelnen *o*-Ps-Lebensdauerverteilung mit dem zweier diskreter *o*-Ps-Lebensdauern.

#LT	$\Phi_{\min}/f$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\sigma_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$\tau_4$ (ns)	$I_4$
30 °C									
3	1,048	0,128	0,400	0,101	5,5	1,69	18,4	—	—
4	1,033	0,126	0,398	0,093	2,85	—	4,47	6,04	14,2
160 °C									
3	1,078	0,127	0,396	0,101	6,08	2,4	19,1	—	—
4	1,048	0,127	0,393	0,092	2,79	—	5,04	7,07	14,3
200 °C									
3	1,101	0,127	0,395	0,114	7,85	3,21	21,5	—	—
4	1,029	0,128	0,39	0,116	2,63	—	3,8	8,08	18



**Abbildung 6.4:** Vergleich der Radienwahrscheinlichkeitsdichten von Teflon AF 1600 nach der Analyse mit LT9.0 für mono- und bimodale Auswertung mit Ergebnissen von molekulardynamischen Simulationen. Die Simulationsdaten wurden von Prof. Hofmann zur Verfügung gestellt und entstammen [54]. Im eingesetzten Diagramm sind die kumulativen Verteilungsfunktionen zu sehen.

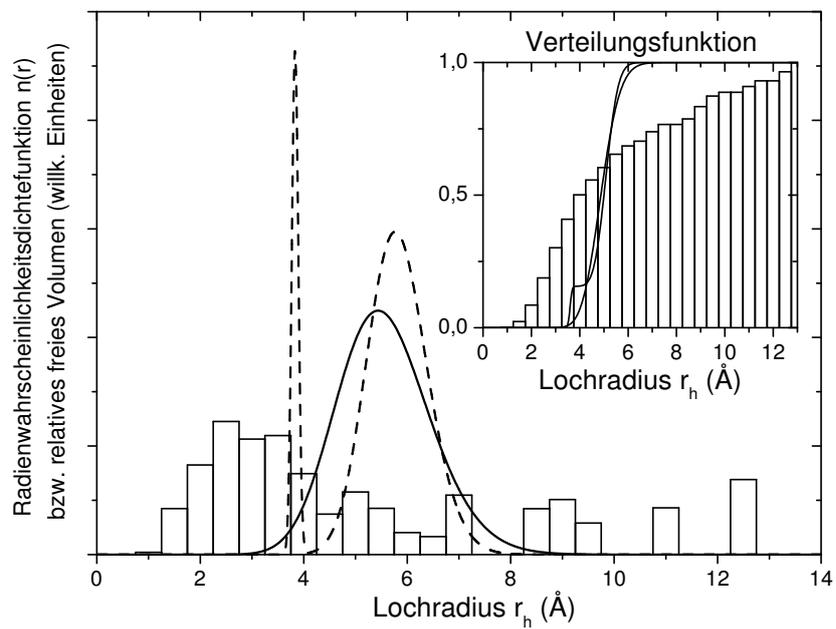
**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Analyse dreier PAL-Spektren von Teflon AF 2400 bei 30°C, 240°C und 260°C mit LT9.0. Die Auswertungen mit einer einzelnen o-Ps-Lebensdauer-Verteilung unterscheiden sich im  $\Phi_{\min}/f$ -Wert kaum von denen mit zwei diskreten o-Ps-Lebensdauern.

#LT	$\Phi_{\min}/f$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\sigma_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$\tau_4$ (ns)	$I_4$
30 °C									
3	1,009	0,127	0,4	0,094	7,266	2,823	17,2	—	—
4	1,009	0,123	0,398	0,88	3,6	—	5	8,34	12,3
240 °C									
3	1,096	0,123	0,385	0,105	7,76	2,8	18,8	—	—
4	1,057	0,129	0,379	0,083	2,7	—	3,73	8,31	15,8
260 °C									
3	1,005	0,124	0,378	0,120	8,03	2,74	18,9	—	—
4	0,982	0,124	0,379	0,095	3,18	—	3,75	8,66	15,8

### 6.3.2 Teflon AF 2400

Die vergleichende Auswertung der Spektren von Teflon AF 2400 wurde bei den Temperaturen 30 °C, 240 °C und 260 °C durchgeführt, die Daten sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Ansonsten entspricht die Auswertung der im vorigen Abschnitt an Teflon AF 1600 vorgenommenen. Wiederum ergeben beide Modelle ähnlich gute  $\Phi_{\min}/f$ -Werte, auch hier ist aus der Anpassungsgüte keine Präferenz für eines der Modelle abzuleiten. Auch bei Teflon AF 2400 ist eine Anpassung mit Intensitätsrandbedingungen und einer p-Ps-Lebensdauer nahe 125 ps bei allen drei untersuchten Temperaturen problemlos möglich. Wie auch bei Teflon AF 1600 beobachtet wurde, unterliegt die Auswertung mit zwei o-Ps-Lebensdauer-Verteilungen einer sehr starken Streuung und kann somit nicht zuverlässig ausgewertet werden.

Weiterhin standen auch für Teflon AF 2400 die Ergebnisse der Simulationsrechnungen von Prof. Hofmann zur Verfügung. Abbildung 6.5 zeigt analog zu Abbildung 6.4 die Radialwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der dreikomponentigen Auswertung und einer vierkomponentigen Auswertung mit o-Ps-Lebensdauer-Verteilungen. Im Unterschied zu den Simulationsergebnissen bei Teflon AF 1600 fallen vor allem die Beiträge besonders großer Löcher mit Radien  $>8 \text{ \AA}$  auf. Besonders deutlich ist der Einfluss dieser bei der Auftragung der kumulativen Verteilungsfunktionen. Auch in diesem Fall würde eine Übereinstimmung erfordern, dass im Fall einer bimodalen o-Ps-Lebensdauer-Verteilung die niedrigere Komponente den dominanten Anteil der Intensität besitzen müsste. Offensichtlich sind auch im Fall von Teflon AF 2400 die Ergebnisse von PALS und Simulationsrechnungen aufgrund methodischer Unterschiede nicht direkt vergleichbar.



**Abbildung 6.5:** Vergleich der Radialwahrscheinlichkeitsdichten von Teflon AF 2400 nach der Analyse mit LT9.0 für mono- und bimodale Auswertung mit Ergebnissen von molekulardynamischen Simulationen. Die Simulationsdaten wurden von Prof. Hofmann zur Verfügung gestellt und entstammen [54]. Im eingesetzten Diagramm sind die kumulativen Verteilungsfunktionen zu sehen.

## 6.4 Temperaturabhängigkeit der PAL-Spektren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, dass die PAL-Spektren von sowohl Teflon AF 1600 als auch AF 2400 mit einer einzelnen o-Ps-Lebensdauer-Verteilung ausgewertet werden können. Folglich konzentriert sich die Präsentation und Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern auf diese Auswertemethode. Die temperaturabhängigen Auswertungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dlubek durchgeführt und in [185] veröffentlicht.

### 6.4.1 Teflon AF 1600

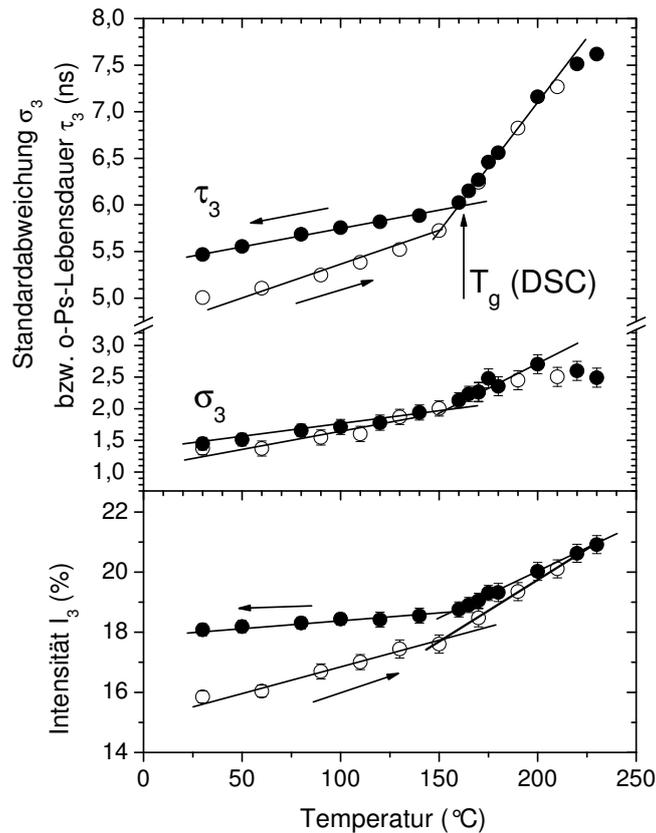
Die Auswertung der Temperaturrampe für Teflon AF 1600, dargestellt in Abbildung 6.6, zeigt das klassische Verhalten zweier linear ansteigender Bereiche mit einem Knick im Bereich des Glasübergangs. An der Kurve für die Lebensdauer  $\tau_3$  ist die Lage der kalorischen Glasübergangstemperatur ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) eingezeichnet. Die Hilfslinien im Diagramm sind als Leitlinie zur Verdeutlichung der linearen Bereiche hinzugefügt worden.

Eingezeichnet sind in dem Diagramm die Datenpunkte eines Aufheiz- (offene Symbole) und eines Abkühlzyklus (ausgefüllte Symbole). Die Probe war vor Beginn der Temperaturrampe frisch aus einem Membranfilm hergestellt worden. Entsprechend ist zu vermuten, dass der Film nach dem Abgießen aus der Lösung möglicherweise noch nicht frei von Lösemittel und nicht relaxiert war, wodurch die versetzte Lage der Datenpunkte zu erklären wäre.

Die Lebensdauer  $\tau_3$  liegt im Aufheizzyklus niedriger als nach der Temperaturrampe und zeigt eine Steigungsänderung deutlich unterhalb der kalorischen Glasübergangstemperatur. Oberhalb des Glasübergangs laufen die Datenpunkte von Aufheiz- und Abkühlphase auf einer gemeinsamen Linie. Dies stützt die These, dass das Polymer erst oberhalb des Glasübergangs getempert werden musste, um einen relaxierten Zustand einzunehmen. In der Abkühlphase liegen nicht nur die Datenpunkte deutlich höher ( $\Delta\tau_3 \approx 0,2\text{ ns}$  bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ), auch die Steigung ist etwas geringer.

Die Dispersion  $\sigma_3$  zeigt einen ähnlichen Verlauf. Auch hier liegen die Werte der Aufheizphase unter denen der Abkühlphase. Eine Steigungsänderung im Bereich um  $160\text{ }^\circ\text{C}$  ist zwar sichtbar, aufgrund der größeren Streuung und der Fehlergrenzen aber nicht sicher zu bestimmen. Die Dispersion weist oberhalb von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  keine weitere Zunahme mehr auf. Dies kann bereits ein Hinweis darauf sein, dass die lokale Kettenbeweglichkeit die Zeitskala der Ps-Lebensdauer erreicht und somit keine quasistatische Lochgröße mehr vorliegt (vgl. [200]).

Die Intensität  $I_3$  der o-Ps-Lebensdauerkomponente zeigt ebenfalls das Standardverhalten mit linearen Bereichen unterhalb und oberhalb des Glasübergangs. Anders als bei der Lebensdauer und ihrer Dispersion liegen die Werte der Aufheizphase hier im gesamten Temperaturbereich unterhalb derer der Abkühlphase.

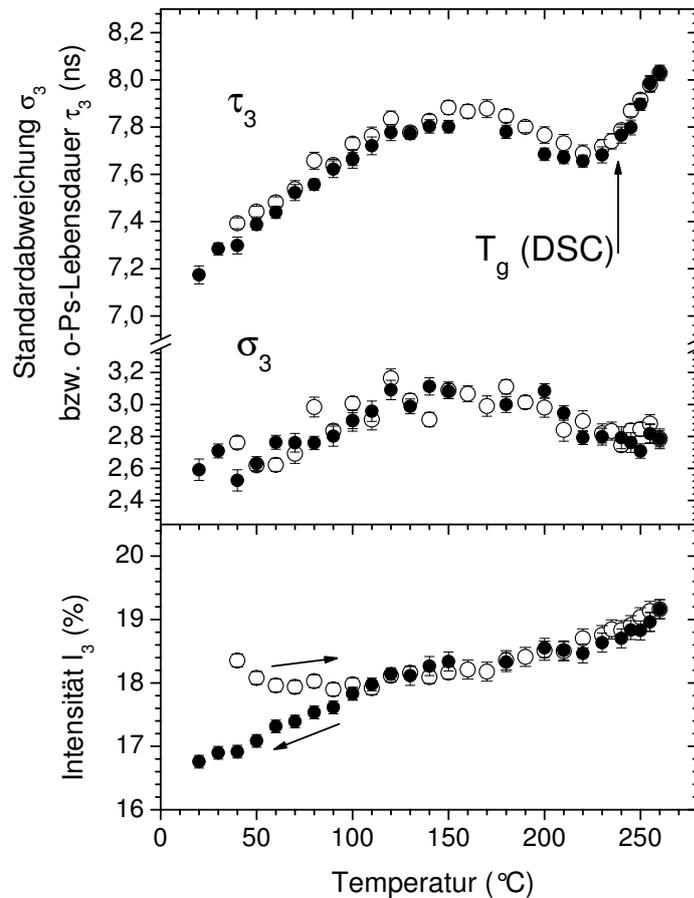


**Abbildung 6.6:** Abhängigkeit der *o*-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$ , deren Dispersion  $\sigma_3$  sowie der *o*-Ps-Intensität in Teflon AF 1600 von der Temperatur. Aufgetragen sind die Daten einer Aufheiz- ( $\circ$ ) und einer Abkühlphase ( $\bullet$ ). Die Hilfslinien wurden in die Kurvenverläufe gelegt, um lineare Bereiche zu kennzeichnen.  $T_g$  bezeichnet die kalorische Glasübergangstemperatur; in deren Bereich weist auch die Lebensdauer  $\tau_3$  eine Steigungsänderung auf.

### 6.4.2 Teflon AF 2400

Die Ergebnisse der Temperaturrampe an Teflon AF 2400 sind in Abbildung 6.7 aufgetragen. Die Daten umfassen die Aufheizphase (offene Symbole) und die direkt folgende Abkühlphase (ausgefüllte Symbole). Am auffälligsten ist in dieser Abbildung, dass keine der Kurven konventionell in zwei lineare Bereiche einteilbar ist. Folglich wurde in dieser Abbildung auf Hilfslinien verzichtet.

Die Lebensdauer  $\tau_3$  weist im unteren Temperaturbereich bis hinauf zu ca. 120 °C einen annähernd linearen Anstieg mit der Temperatur auf. Bei weiter steigenden Temperaturen flacht die Kurve ab, durchschreitet ein Maximum im Bereich um  $\sim 150$  °C. Nach einem lokalen Minimum bei 220 °C steigt die Lebensdauer wieder stark an, ein linearer Anstieg ist aufgrund der Streuung und der vergleichsweise wenigen Datenpunkte nicht sicher festzustellen. Zum Vergleich wurde auch hier die kalorische Glasübergangstemperatur mit einem Pfeil markiert.



**Abbildung 6.7:** Abhängigkeit der *o*-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$ , deren Dispersion  $\sigma_3$  sowie der *o*-Ps-Intensität in Teflon AF 2400 von der Temperatur. Aufgetragen sind die Daten einer Aufheiz- ( $\circ$ ) und einer Abkühlphase ( $\bullet$ ). Einen Unterschied zwischen Aufheizphase und Abkühlphase zeigt die Intensität bei niedrigen Temperaturen. Bemerkenswert ist das lokale Minimum in der Lebensdauer  $\tau_3$  knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur.

Die Dispersion  $\sigma_3$  zeigt ebenfalls einen ungefähr linearen Anstieg bis  $120^\circ\text{C}$ , der Verlauf unterliegt allerdings einer ausgeprägten Streuung. Oberhalb dieser Temperatur sinkt die Verteilungsbreite mit weiter steigender Temperatur. Nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur scheint der Rückgang gestoppt zu sein, ein Anstieg ist auch hier aufgrund der Streuung nur spekulativ zu finden.

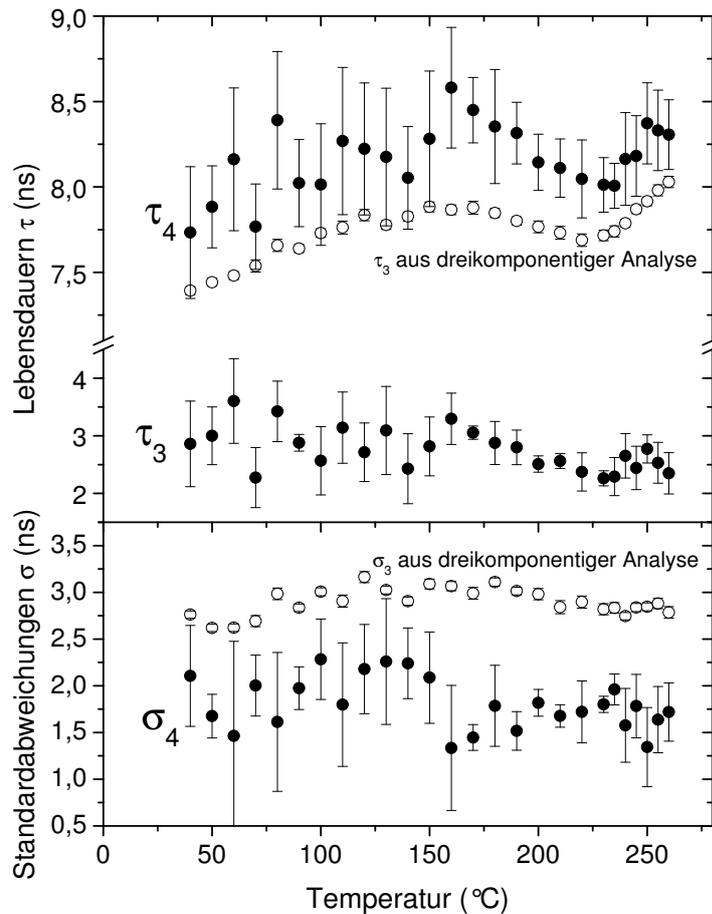
Die Intensität  $I_3$  der *o*-Ps-Lebensdauerkomponente zeigt als einzige einen deutlichen Unterschied im Verlauf der Datenpunkte von Aufheiz- und Abkühlphase. Beim Aufheizen sinkt die Intensität von einem Anfangsmaximum bei  $40^\circ\text{C}$  vorerst ab, während die Abkühlkurve im Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  einen linearen Anstieg mit steigender Temperatur zeigt. Ab  $100^\circ\text{C}$  verlaufen die zwei Kurven im Rahmen der Streuung und der Fehlergrenzen aufeinander. Oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  steigt die Intensität

zwar weiterhin monoton mit steigender Temperatur an, jedoch mit verringerter Steigung. Ab 250 °C zeichnet sich wiederum ein stärkerer Anstieg ab.

Bei einem derart ungewöhnlichen Verlauf der Lebensdauer mit der Temperatur wird zu diskutieren sein, ob die Beobachtung ein Artefakt infolge der Annahme einer einzelnen o-Ps-Lebensdauervertelung sein kann. Dazu ist zu überprüfen, ob eine Auswertung mit zwei o-Ps-Lebensdauern einen entsprechenden Verlauf aufweist oder ob die Beobachtung auf eine Umverteilung innerhalb der zwei zu bestimmenden o-Ps-Lebensdauern hinausläuft. Zu diesem Zweck wurde eine vierkomponentige Auswertung mit zwei o-Ps-Lebensdauervertelungen zum Vergleich durchgeführt.

Die gemeinsame Darstellung der Ergebnisse dieser vierkomponentigen Auswertung mit den bereits gezeigten Daten der dreikomponentigen Auswertung befindet sich in Abbildung 6.8. Wie bereits in Abschnitt 6.3 erwähnt wurde, ist die vierkomponentige Analyse mit zwei o-Ps-Lebensdauervertelungen mathematisch instabil und erzeugt große Schwankungen je nach Startwerten der Anpassung. Dies ist allen drei Werten  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  und  $\sigma_4$  deutlich anzusehen, besonders im Vergleich mit den Ergebnissen der dreikomponentigen Analyse, bei der die Fehlergrenzen kaum über die Symbolgröße herausragen. In der in [185] gezeigten Version dieses Diagramms sind weiterhin noch die  $\Phi_{\min}/f$ -Werte (dort wiederum als  $\chi^2/df$  bezeichnet) eingetragen; da diese jedoch alle nah am Idealwert von 1 liegen, sind diese Daten nicht in Abbildung 6.8 enthalten.

Deutlich zu sehen ist im Diagramm, dass beide o-Ps-Lebensdauerkomponenten der vierkomponentigen Analyse zwischen 150 °C und 220 °C einen Rückgang mit steigender Temperatur aufweisen. Die Dispersion  $\sigma_4$  verhält sich in diesem Bereich unter großer Streuung annähernd konstant. Das Verhalten der dreikomponentigen Auswertung ist somit kein Artefakt der Grundannahme einer monomodalen o-Ps-Lebensdauervertelung.



**Abbildung 6.8:** Vergleich der dreikomponentigen Auswertung (offene Symbole,  $\circ$ ) mit einer vierkomponentigen Analyse (ausgefüllte Symbole,  $\bullet$ ). Die weiten Fehlergrenzen bei der vierkomponentigen Auswertung zeigen die mathematische Unbestimmtheit dieser Auswertung, darüberhinaus ist eine deutliche Streuung der Wert sichtbar. Im Fall der vierkomponentigen Auswertung weisen beide *o*-Ps-Lebensdauern  $\tau_3$  und  $\tau_4$  im Bereich zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$  einen Rückgang mit steigender Temperatur auf.

## 6.5 Deutung der Temperaturabhängigkeiten

Im vorigen Abschnitt 6.4 wurde die ungewöhnliche Abhängigkeit der *o*-Ps-Lebensdauer von der Temperatur in Teflon AF 2400 vorgestellt. Besonders bemerkenswert ist, dass das aus den gleichen Monomeren (in anderer Gewichtung) aufgebaute Teflon AF 1600 ein „konventionelles“ Verhalten aufweist, also einen linearen Anstieg der *o*-Ps-Lebensdauer mit steigender Temperatur bis zum Glasübergang, anschließend ein weiterer linearer Anstieg mit größerer Steigung. Artefakte der temperaturabhängigen *o*-Ps-Lebensdauer messung am Glasübergang sind von Hristov et al. beschrieben worden [279], beinhalten aber keinen Verlauf ähnlich dem in Teflon AF 2400. Untersuchungen am verwandten Polymer CYTOP

wurden mittlerweile von Dlubek et al. [280] vorgestellt, zeigen aber kein unkonventionelles Verhalten wie Teflon AF 2400.

Somit sind Artefakte durch die besondere Wechselwirkung von Positron und Positronium mit der chemischen Struktur des Polymers als Erklärung sehr unwahrscheinlich. Auch die Abwesenheit besonderer Auffälligkeiten im *o*-Ps-Intensitätsverlauf spricht gegen chemisches Quenching. Eine mögliche Erklärung wurde bereits in der aus diesen Untersuchungen entstandenen Publikation [185] vorgestellt. Tokarev, Bondarenko und der an dieser Kooperation beteiligte Yampol'skii haben die Struktur von Oligomeren mit der Zusammensetzung von Teflon AF anhand quantenchemischer Simulationsrechnungen untersucht [281]. Demnach kann der Ring des 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxols zwei verschiedene Konformationen einnehmen, deren Energieniveaus sich um lediglich 10 kJ/mol unterscheiden. Unterschiedliche Konformationen der Hauptkette dagegen weisen eine Energiebarriere von etwa 60 kJ/mol zwischen zwei BDD-Ringen auf, so dass Konformationsübergänge dieser Art bei ca. 200 °C weniger wahrscheinlich sind. Temperaturinduzierte Konformationsänderungen des BDD-Rings und somit Änderungen dessen räumlicher Ausrichtung könnten die Größe freier Volumenelemente messbar beeinflussen. Oberhalb der Glasübergangstemperatur würde dieser Effekt wiederum von der thermischen Ausdehnung und der lokalen Kettenbeweglichkeit überdeckt.

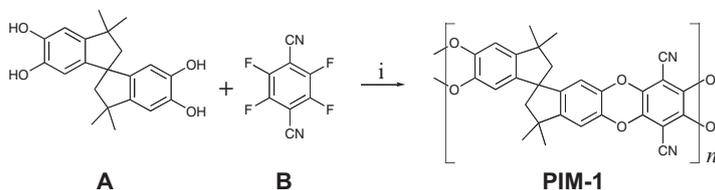
### 6.5.1 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen

Besonders interessant ist an den Ergebnissen, dass sehr unterschiedliche Ergebnisse an zwei Copolymeren gefunden wurden, die sich nur durch ihre anteilige Zusammensetzung unterscheiden. DuPont vertreibt nur diese beiden Copolymere mit 66 % BDD (AF 1600) und 87 % BDD (AF 2400). Interessant wäre eine systematische Untersuchung verschiedener Zusammensetzungen, besonders mit BDD-Anteilen zwischen 66 % und 87 %. Möglicherweise könnte ab einem bestimmten BDD-Anteil ein Plateau bzw. ein lokales Minimum in der Auftragung der Lebensdauer gegen die Temperatur beobachtet werden, das dann mit weiter steigendem BDD-Anteil immer stärkere Ausprägung aufweist.

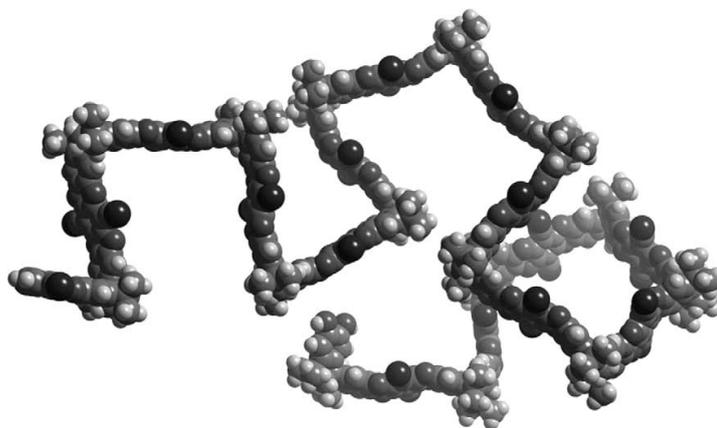
# 7 Polymers of Intrinsic Microporosity PIM

Eine noch relativ junge Entwicklung im Bereich der Membranpolymere sind die *Polymers of Intrinsic Microporosity* (PIM) [282–284]. Obwohl die Bezeichnung lediglich auf die zu vermutende Existenz großer freier Volumenelemente schließen lässt, wurde der Name von den Entwicklern an eine Klasse von Polymeren mit bestimmten strukturellen Eigenschaften vergeben. Die bestimmenden Eigenschaften sind die starre Leiterstruktur ganzer Kettensegmente, die kaum Torsion und Biegung zulässt, sowie die Verbindung solcher Segmente über sogenannte *Spirozentren*. Diese Spirozentren bestehen aus einem tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatom, welches in zwei Molekülringe gleichzeitig eingesetzt ist. Werden diese Ringe wiederum zu Leiterstrukturen erweitert, so ergibt sich effektiv ein 90°-Winkel zwischen den beiden Leiterstrukturen. Durch die Kombination dieser zwei Grundbausteine Leiter und Spirozentrum entsteht ein Makromolekül, das überhaupt keine freien Rotationsmöglichkeiten besitzt. Die Polymerverknäuelung entsteht somit ausschließlich durch die zufällig ausgerichteten, begrenzt flexiblen Spirozentrumswinkel und die ebenfalls geringe Biegung und Torsion der Leiterstrukturen.

Abbildung 7.1 zeigt, wie die aus den beiden kommerziell erhältlichen Monomeren 3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1''-Spirobisindan-5,5',6,6'-Tetrol (Monomer **A**) und 2,3,5,6-Tetrafluorphthalonitril (Monomer **B**) gebildete Struktur von PIM-1 entsteht. Deutlicher zu erkennen ist die durch die Spirozentren erzeugte Struktur in 3D-Darstellungen. Eine solche ist in Form eines Kugelmodells in Abbildung 7.2 gezeigt (Quelle: [282]). Solche Modelle wurden unter anderem auch von Heuchel et al. in MD-Simulationen erzeugt und berechnet. Im Gegensatz zum in Modell in Abbildung 7.2, das ein Molekülsegment bei geringem Druck darstellt, ist offenbar die Möglichkeit zur Biegung und Torsion der Moleküle im lösemittelfreien Festkörper bei regulären hydrostatischen Druckverhältnissen noch etwas größer [285]. Dennoch bleiben auch in solchen Simulationszellen große Bereiche unbesetzt, die das hohe freie Volumen in diesen Polymeren bilden.



**Abbildung 7.1:** Struktur des Polymers PIM-1, übernommen aus [20]. Das Monomer A beinhaltet das Spirozentrum, welches einen 90°-Winkel in die Struktur einfügt. Durch die Reaktion mit Monomer B entsteht ein unvernetztes Makromolekül ohne freie Rotationszentren.



**Abbildung 7.2:** Visualisierung der Struktur von PIM-1, übernommen aus [282]. Deutlich zu erkennen sind die zufällig ausgerichteten Winkel der Spirozentren sowie die geringe Flexibilität des Moleküls.

Das unverzweigte und nicht vernetzte Polymer ist in verschiedenen organischen Lösemitteln lösbar. Somit können Membranen durch Abgießen aus der Lösung hergestellt werden. Das trockene Polymer ist hochgradig amorph und bleibt bis zur thermischen Zersetzung oberhalb 350 °C glasartig.

Die Kombination von steifen Kettenbausteinen mit relativ großem Abstand zwischen den benachbarten Ketten entspricht der von Freeman [85] formulierten Anforderung an ein Polymer mit guten Eigenschaften sowohl bezüglich Permeabilität als auch Selektivität. Diese Voraussage trifft offenbar zu, Budd et al. haben gezeigt [282], dass z. B. die Gasgemische O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mit dem Datenpaar Permeabilität/Selektivität signifikant oberhalb der Robeson-Grenze [15] liegen. Die Sauerstoffpermeabilität von PIM-1 beträgt 370 Barrer, gegenüber Stickstoff wird eine Permselectivität von 4,0 erreicht; weitere Gase sind in [282] tabelliert.

Die beschriebenen Eigenschaften machen PIM zu einem vielversprechenden Kandidaten für verschiedene technische Anwendungen. Vorgeschlagen werden zum Beispiel Gasseparationsverfahren, aber auch heterogene Katalyse sowie Anwendungen in der Wasserstoffspeicherung [286].

Während diverse Charakterisierungen bezüglich der Membraneigenschaften von PIM bereits bekannt sind [282], gibt es bisher keine Peer-Review-Publikationen, die PALS-Messungen an PIM beinhalten. Somit besteht im Rahmen dieser Untersuchung die Möglichkeit, erstmals PALS-Daten über diese neue Klasse von Polymeren mit hohem freien Volumen zu veröffentlichen. Entsprechend sollen in diesem Kapitel folgende Fragestellungen untersucht werden:

- In Analogie zur Fragestellung bei Teflon AF wird auch bei PIM zu untersuchen sein, ob die o-Ps-Lebensdauer-Verteilung durch eine monomodale Verteilung repräsentiert werden kann oder ob mindestens vier Lebensdauern nötig sind, um das PALS-Spektrum zu beschreiben.

- Amorphe Polymere mit geringem freiem Volumen weisen im Glas in der Regel einen leichten, meist linearen Anstieg der o-Ps-Lebensdauer mit steigender Temperatur auf. Die zur Verfügung stehenden Polymere PIM-1 und PIM-7 sind bis zur thermischen Zersetzung glasartig. Temperaturabhängige Messungen sollen aufzeigen, ob ein solches lineares Verhalten auch bei PIM mit extrem hohem freiem Volumen auftritt, eventuelle Abweichungen sind zu diskutieren.

## 7.1 Proben und Versuchsführung

Alle untersuchten Proben wurden von Prof. Peter M. Budd von der University of Manchester zur Verfügung gestellt. Zusätzlich zum bereits oben beschriebenen PIM-1 wurde ein ähnliches Polymer mit der Bezeichnung PIM-7 untersucht. PIM-7 ähnelt PIM-1 strukturell stark, unterscheidet sich allerdings leicht bezüglich der verwendeten Monomere, die Strukturformel ist unter anderem in [287] angegeben. Die verwendeten Chemikalien und Reaktionsbedingungen zur Herstellung von PIM-1 sind in [20] nachzulesen; die Synthese von PIM-7 entspricht der Darstellung in [282, Figure 1], außer dass Triethylenglykoldimethylether statt [18]Krone-6 zur Unterstützung der Lösbarkeit bei der Polymerisation verwendet wurde. Die Herstellung von Membranen durch Abgießen aus einer Lösung wurde durch Dr. D. Fritsch am Institut für Chemie im GKSS Forschungszentrum Geesthacht durchgeführt.

Untersuchungen mit der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der Differentiellen Leistungskalorimetrie (DSC) wurden von Rodrigo Lima de Miranda im Rahmen seiner Masterthesis am Lehrstuhl für Materialverbunde neben den Positronenlebensdauer-messungen durchgeführt [288]. Die TGA zeigte in Argon-Atmosphäre bis 300 °C keinen Gewichtsverlust, welcher auf eine Zersetzung der Probe hinweisen würde. Die DSC wurde eingesetzt, um eventuelle Phasenübergänge oder kinetische Phänomene wie z. B. einen Glasübergang aufzuzeigen. Auch die DSC-Ergebnisse zeigten keine Auffälligkeiten.

Die Proben lagen als Film mit einer Dicke von ca. 100 µm vor. Eine weitere Probe PIM-1 wurde vor der Weiterverarbeitung 24 Stunden in Methanol eingelegt, um eine definierte Vorgeschichte der Polymerstruktur einzustellen [289]. Anschließend wurden die Filme im Vakuumofen getrocknet, um das Methanol und ggf. weitere Lösemittelreste aus dem Polymer zu entfernen. Wie üblich wurden quadratische Filmstücke ausgeschnitten und beidseitig um eine Kaptonfolienquelle gestapelt. Der mit Aluminiumfolie umwickelte Probenstapel wurde in den Messstand mit Ultrahochvakuumausrüstung und Flüssigstickstoffkühlung eingesetzt.

Positronenlebensdauerspektren mit einem Umfang von  $10^7$  Ereignissen wurden mit einer Schrittweite von 10 K bzw. 20 K im Temperaturbereich von  $-150$  °C bis 250 °C aufgenommen. Die Messung an PIM-1 wurde mit steigender Temperatur durchgeführt, nachdem die Probe bereits vorher einmal auf 250 °C erwärmt worden war und seitdem ohne Unterbrechung im Vakuum gelagert worden war. Die beiden anderen Versuchsreihen, PIM-7 und das in Methanol eingelegte PIM-1 (im weiteren Verlauf als PIM-1-CH<sub>3</sub>OH bezeichnet), wurden nach Erwärmen auf 250 °C mit sinkender Temperatur durchgeführt.

Anhand der Probe PIM-1-CH<sub>3</sub>OH wurde darüberhinaus der Einfluss der Kühlrate auf die Lebensdauer bei tiefen Temperaturen untersucht. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, hängt bei Polymeren mit Glasübergang die Menge des eingeschreckten zusätzlichen Lochvolumens von der Kühlrate beim Durchschreiten des Glasübergangs ab. Nachdem im ersten regulären Versuchslauf die Temperatur schrittweise um 10 K mit einer Kühlrate von ca. 2-3 K/min abgesenkt wurde, wurde in zwei zusätzlichen Experimenten die Proben temperatur kontinuierlich nach Tempern bei 250 °C rasch abgesenkt. Im ersten Lauf wurde mit einer Rate von durchschnittlich 17 K/min auf -180 °C abgekühlt. Im zweiten Lauf wurde nach einer Modifikation der Messapparatur, die eine zusätzliche externe Kühlung ermöglichte, eine Kühlrate von durchschnittlich 66 K/min mit einem Spitzenwert von 100 K/min erreicht, die Messung wurde daraufhin bei -140 °C durchgeführt.

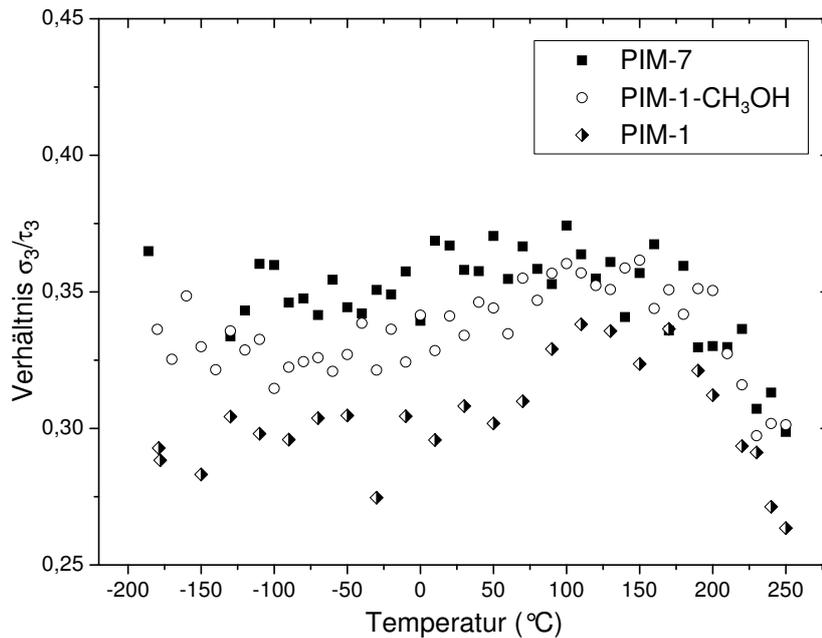
Weiterhin wurden Messungen zur thermischen Längenausdehnung im Hochvakuum durch Dr. E. Wappler, wsk Mess- und Datentechnik GmbH Hanau, im Bereich von 40 °C bis 200 °C durchgeführt. Gemessen wurde die Ausdehnung senkrecht sowie parallel zur Filmebene. Die Messung senkrecht zur Filmebene allerdings ist nicht verwertbar, da hauptsächlich eine Wellung des Films „glattgebügelt“ wurde, welche jegliche thermische Ausdehnung überlagert.

## 7.2 Lebensdauerverteilung in PIM

Die PAL-Spektren aller drei Versuchsreihen konnten jeweils im gesamten Temperaturbereich mit drei Lebensdauerkomponenten unter Annahme von Lebensdauerverteilungen auf der zweiten und dritten Komponente ausgewertet werden. Eine Erweiterung um eine zweite o-Ps-Lebensdauerverteilung ist bei der Verwendung von LT9.0 nicht hilfreich, da der Algorithmus offenbar instabil wird und je nach Startwerten stark unterschiedliche Ergebnisse liefert. Werden die beiden o-Ps-Lebensdauern als diskret angenommen, so teilt sich die Verteilung in zwei Komponenten bei ca. 2,6 ns – 3,4 ns und 4,8 ns – 5,8 ns. Ein Vergleich der Parameter von PIM-1 bei den Temperaturen -178 °C, 30 °C und 250 °C ist

**Tabelle 7.1:** Vergleich der Ergebnisse der Spektrenanalyse mit LT9.0 für PIM-1 bei -178 °C, 30 °C und 250 °C. In der oberen Zeile ist jeweils die Auswertung mit einer o-Ps-Lebensdauer samt Dispersion angegeben, in der unteren eine mit zwei diskreten o-Ps-Lebensdauern.

Temperatur	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$\tau_4$ (ns)	$I_4$ (%)	$\Phi_{\min}/f$
-179 °C	4,65	1,36	14,3	—	—	1,023176
	3,39	—	7,0	5,82	7,3	1,022601
30 °C	5,11	1,57	16,2	—	—	0,985276
	2,87	—	4,64	5,78	11,8	0,977521
250 °C	4,13	1,09	19,5	—	—	1,034368
	2,63	1,36	6,51	4,75	13,2	1,030464

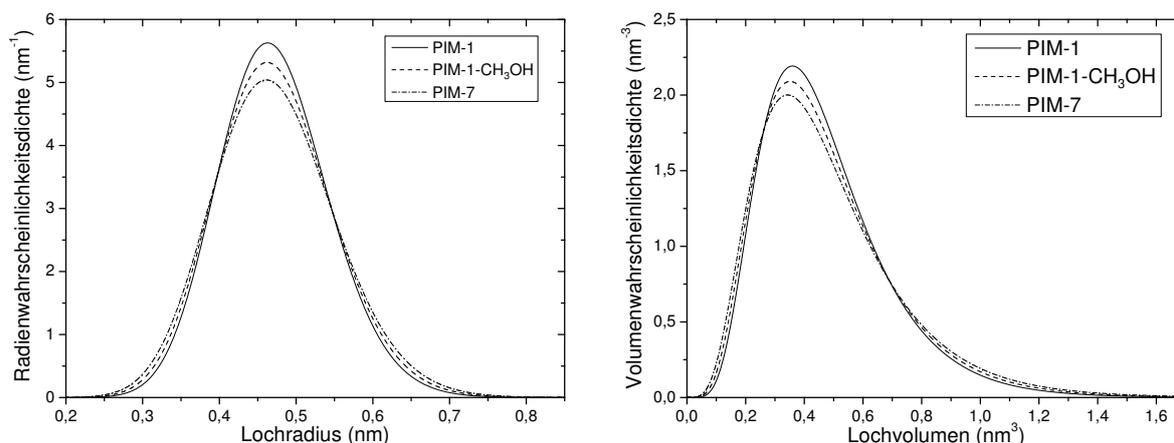


**Abbildung 7.3:** Verhältnisse  $\sigma_3/\tau_3$  in allen drei Versuchsreihen mit PIM. Das Verhältnis bleibt im gesamten Temperaturbereich unter 0,4 und ist somit ausreichend gering, um eine einzelne o-Ps-Lebensdauerverteilung als Auswertemodell zu erlauben.

in Tabelle 7.1 angegeben. Die Güte der Anpassung, repräsentiert durch den Wert  $\Phi_{\min}/f$ , ist für beide Auswerteparameter jeweils ungefähr gleich und liefert somit wiederum kein Argument für die Bevorzugung einer Auswertung. Deshalb wurde auch in dieser Versuchsreihe das einfachere Modell mit nur einer Lebensdauer gewählt. Die Dispersionen der o-Ps-Lebensdauern sind weiterhin ausreichend gering für diese Annahme, bei allen Messpunkten wurde ein Verhältnis  $\sigma_3/\tau_3 < 0,4$  festgestellt, siehe Abbildung 7.3. In Kapitel 4 dagegen wurde  $\sigma_3/\tau_3 > 1$  als Indiz für die unzureichende Beschreibung durch drei Lebensdauerkomponenten gewertet.

## 7.3 Lochgrößen in PIM

Anhand der gemessenen o-Ps-Lebensdauern in den jeweiligen Versuchsreihen kann eine mittlere Lochgröße nach dem Modell von Tao und Eldrup mit der entsprechenden Formel (3.7) berechnet werden. Bei 30 °C weisen alle drei Versuchsreihen eine o-Ps-Lebensdauer von  $\tau_3 \approx 5,1$  ns auf, dies ergibt einen Radius von ca. 0,48 nm und entsprechend ein Hohlraumvolumen von 0,46 nm<sup>3</sup>. Die zugehörigen Dispersionen der o-Ps-Lebensdauerverteilungen liegen bei ca. 1,6 ns (PIM-1), 1,7 ns (PIM-1-CH<sub>3</sub>OH) und 1,8 ns (PIM-7). Mit diesen Daten wurden die in Abbildung 7.4 gezeigten Radienwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen berechnet (vgl. Anhang A). Ebenfalls gezeigt ist die resultierende Lochgrößenverteilung. Es sollte an dieser Stelle noch einmal explizit darauf

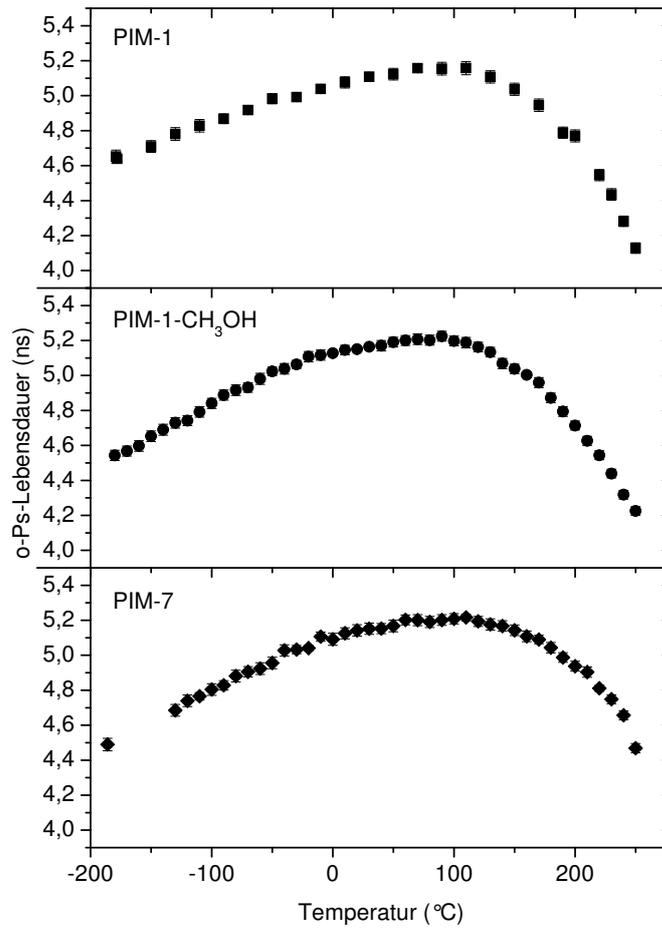


**Abbildung 7.4:** Verteilungen der Lochradien- und der Lochvolumenwahrscheinlichkeitsdichte in PIM bei 30 °C. Die Form der Verteilung entspricht dem mathematischen Modell von LT9.0, das die Lebensdauern als logarithmische Normalverteilung beinhaltet. Die unterschiedlichen Verteilungsbreiten ergeben sich durch die gemessenen Dispersionen der *o*-Ps-Lebensdaueranteile.

hingewiesen werden, dass diese Berechnung anhand des Tao-Eldrup-Modells auf der vereinfachenden Annahme kugelförmiger Löcher basiert. Besonders im Hinblick auf die Kettenstruktur von PIM ist eine deutliche Abweichung der Löcher von der Kugelform zu erwarten, da das starre Polymer kaum in der Lage ist, die interne Lochoberfläche durch lokale Flexibilität zu minimieren.

## 7.4 Temperaturabhängigkeiten der PALS in PIM

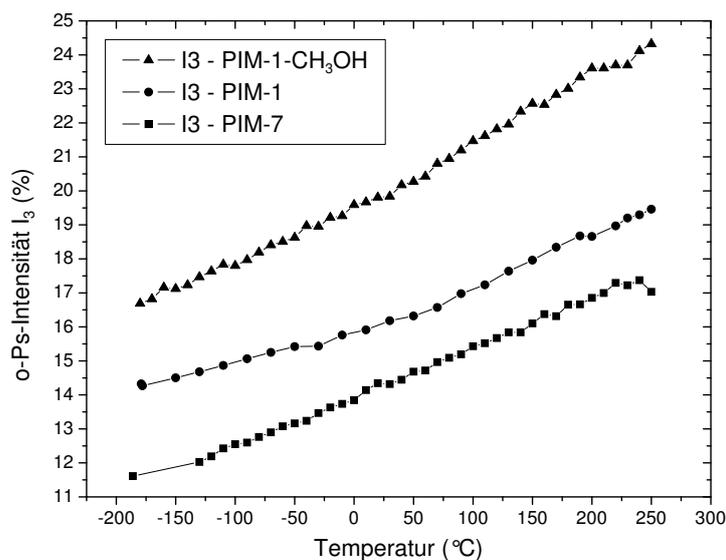
Alle Auftragungen der Lebensdauer  $\tau_3$  gegen die Temperatur zeigen einen unkonventionellen Verlauf, dargestellt in Abbildung 7.5. Im tiefen Temperaturbereich bis hinauf zu 0 °C verlaufen die *o*-Ps-Lebensdauern annähernd linear mit der Temperatur. Oberhalb von 0 °C flachen die Kurven ab und erreichen bei ca. 90 °C (PIM-1/PIM-1-CH<sub>3</sub>OH) bzw. 110 °C (PIM-7) ein Maximum. Mit weiter steigenden Temperaturen sinkt die *o*-Ps-Lebensdauer stark ab und liegt in allen drei Fällen bei 250 °C sogar niedriger als bei der geringsten Temperatur. Die *o*-Ps-Lebensdauern bei ausgewählten Temperaturen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.



**Abbildung 7.5:** Temperaturabhängigkeit der *o*-Ps-Lebensdauer in PIM-1, PIM-1-CH<sub>3</sub>OH und PIM-7. Bis ca. 0 °C steigen die Lebensdauern annähernd linear an, dann flacht die Kurve ab. Nach einem Maximum bei etwa 90 °C (PIM-1) bzw. 110 °C sinkt die *o*-Ps-Lebensdauer stark ab.

**Tabelle 7.2:** Übersicht über die *o*-Ps-Lebensdauern in den Versuchsreihen PIM-1, PIM-1-CH<sub>3</sub>OH und PIM-7 bei verschiedenen Temperaturen. Ausgewählt wurden die niedrigste Temperatur, 30 °C, die Temperatur mit der höchsten *o*-Ps-Lebensdauer sowie die maximale Temperatur.

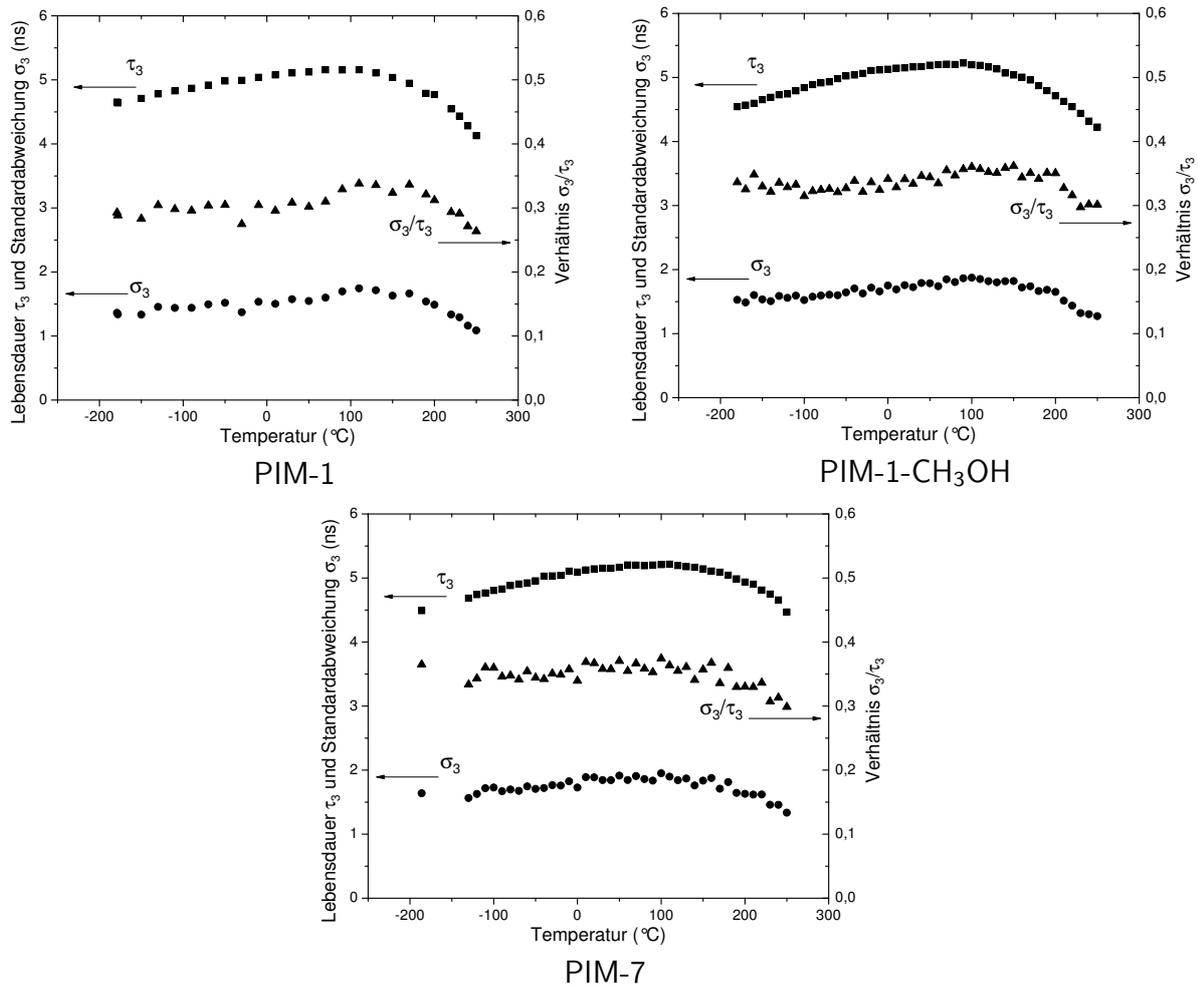
PIM-1			PIM-1-CH <sub>3</sub> OH			PIM-7		
Temp.	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)	Temp.	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)	Temp.	$\tau_3$ (ns)	$\sigma_3$ (ns)
-179 °C	4,65	1,36	-180 °C	4,54	1,53	-186 °C	4,49	1,64
30 °C	5,11	1,57	30 °C	5,16	1,72	30 °C	5,15	1,84
90 °C	5,16	1,74	90 °C	5,22	1,86	110 °C	5,22	1,9
250 °C	4,13	1,09	250 °C	4,22	1,27	250 °C	4,47	1,33



**Abbildung 7.6:** Temperaturabhängigkeit der o-Ps-Intensitäten in PIM-1, PIM-1-CH<sub>3</sub>OH und PIM-7. Die Intensitäten in allen drei Proben steigen monoton und annähernd linear mit der Temperatur an.

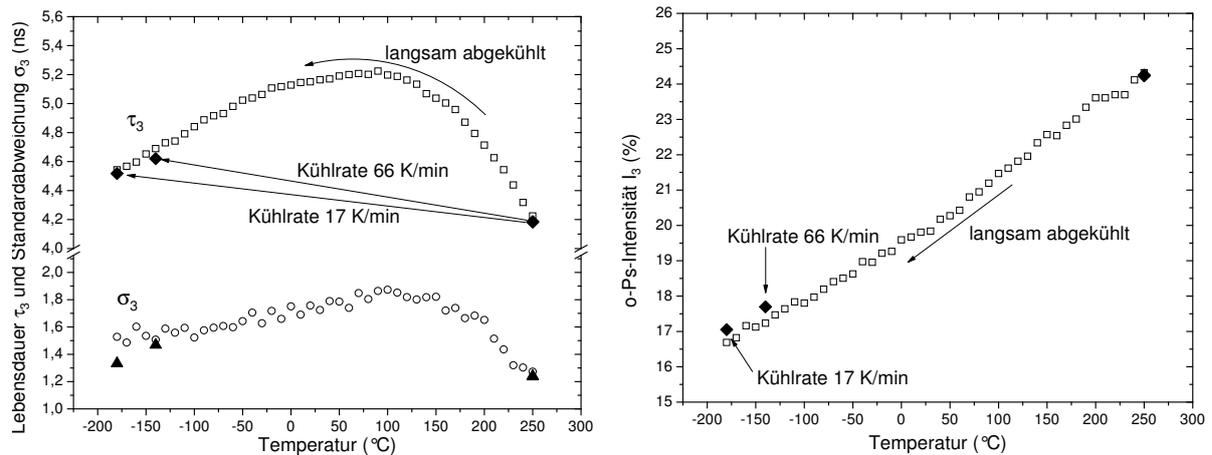
Während bei den o-Ps-Lebensdauern die oben beschriebene unkonventionelle Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde, weisen die o-Ps-Intensitäten einen annähernd linearen Verlauf mit der Temperatur auf. Die Darstellung der Intensitäten in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Die Unterschiede in den Absolutwerten der Intensitäten sind möglicherweise artefaktbehaftet. Das Probenmaterial war teilweise sehr spröde, so dass im Verlauf der Probenherstellung und des Einsetzens in die Messapparatur Brüche in den Filmstücken aufgetreten sein können. In der Konsequenz kann dies dazu geführt haben, dass ein unterschiedlich großer Teil der Positronen nicht im Polymer zerstrahlt, sondern bis ins dahinterliegende Probenhaltermaterial eingedrungen ist, so dass die in diesem Fall registrierte Positroniumsbildung verringert wäre.

Der dritte relevante Parameter der o-Ps-Lebensdauer ist die Dispersion der Lebensdauererwartung  $\sigma_3$ . Wie bereits in Unterabschnitt 7.2 erwähnt wurde, liegen die Dispersionen der o-Ps-Lebensdauererwartungen deutlich niedriger als die zugehörigen Erwartungswerte  $\tau_3$ . Es ist zu erwarten, dass mit steigender mittlerer Lochgröße in einem Polymer, in diesem Fall durch thermische Ausdehnung, auch die Dispersion der Verteilung zunimmt. Die Verläufe der Dispersionen mit der Temperatur in allen drei Versuchsreihen sind in Abbildung 7.7 zusammen mit dem Erwartungswert  $\tau_3$  aufgetragen. In allen drei Fällen zeigt der Verlauf ein ähnliches Verhalten wie bei den Lebensdauern. Nach einem leichten, annähernd linearen Anstieg mit der Temperatur bis ca. 100 °C erreichen alle drei Kurven ein Maximum und sinken dann bei hohen Temperaturen deutlich ab. Für den idealen Fall, dass die Dispersion proportional mit dem Erwartungswert zunimmt, müsste das Verhältnis  $\sigma_3/\tau_3$  einen konstanten Wert annehmen. Entsprechend wurde der Quotient über das gesamte Temperaturintervall berechnet und ebenfalls in Abbildung 7.7 aufgetragen. Wie die Dispersionen unterliegen auch die Daten des Quotienten  $\sigma_3/\tau_3$  einer



**Abbildung 7.7:** Temperaturabhängigkeit der Dispersionen  $\sigma_3$  der *o*-Ps-Lebensdauer in PIM-1, PIM-1-CH<sub>3</sub>OH und PIM-7. Analog zu den Lebensdauern sinken auch deren  $\sigma_3$ -Werte mit steigender Temperatur oberhalb ca. 100 °C. Die Lebensdauern  $\tau_3$  wurden zum Vergleich aus der vorangegangenen Abbildung 7.5 übernommen. Der Quotient  $\sigma_3/\tau_3$  zeigt, dass  $\sigma_3$  vergleichsweise stärker abnimmt als  $\tau_3$ .

stärkeren Streuung als die Lebensdauern. In den beiden PIM-1-Versuchsreihen ist bis ca. 150 °C allenfalls ein geringer Anstieg in  $\sigma_3/\tau_3$  sichtbar, bei PIM-7 reicht dieser nur bis ca. 100 °C. Oberhalb dieser Temperaturen ist ein deutlicher Rückgang in  $\sigma_3/\tau_3$  zu beobachten, das heißt, dass sich die Verteilungsbreite bei hohen Temperaturen stärker verschmälert als der Erwartungswert sinkt.



**Abbildung 7.8:** Vergleich der PALS-Parameter in der Probe PIM-1-CH<sub>3</sub>OH bei Verwendung verschiedener Kühlraten. Alle drei Parameter Lebensdauer, Dispersion (links) und relative Intensität (rechts) zeigen kaum eine Abhängigkeit von der Kühlrate. Die offenen Symbole sind identisch mit denen in Abbildung 7.7 bzw. 7.6 und zeigen den reversiblen Verlauf der Werte bei sehr geringen Kühlraten.

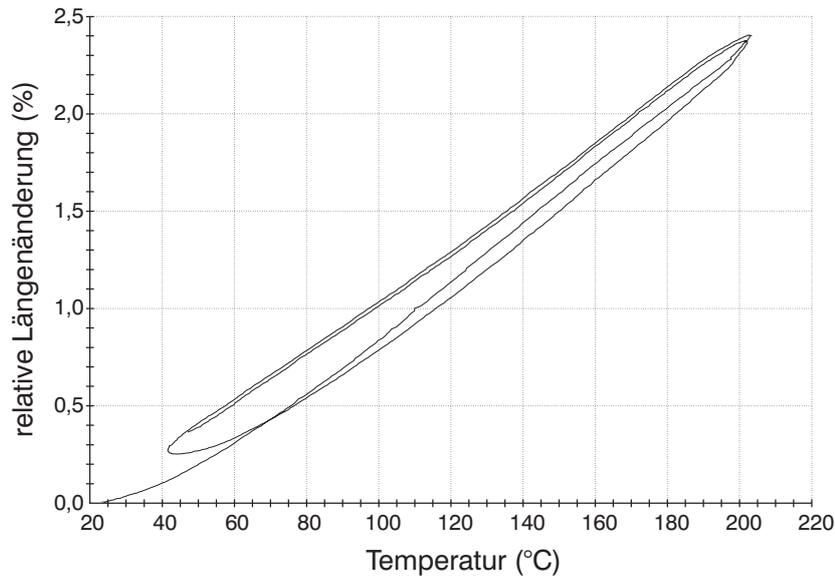
## 7.5 Kühlratenabhängigkeit der PALS-Parameter in PIM-1-CH<sub>3</sub>OH

Die Lebensdauern  $\tau_3$ , Dispersionen  $\sigma_3$  und Intensitäten  $I_3$ , die nach dem direkten Abschrecken von 250 °C auf -180 °C (mit 17 K/min) bzw. -140 °C (66 K/min) gemessen wurden, sind in Abbildung 7.8 im Vergleich mit den bereits in den Abbildungen 7.6 und 7.7 gezeigten Verläufen aufgetragen. Die Lebensdauerwerte beider Abschreckversuche liegen nur unwesentlich niedriger als die durch langsames Abkühlen erzielten. Die Dispersion der Lebensdauervertellung liegt besonders bei -180 °C leicht niedriger als nach langsamem Abkühlen. Allerdings ist hier die Streuung der Datenpunkte der langsamen Abkühlrampe relativ ausgeprägt, und der Datenpunkt bei -140 °C, welcher nach einer viel größeren Kühlrate gemessen wurde, weicht nur sehr gering vom Verlauf der anderen Datenpunkte ab.

Ebenfalls keine nennenswerte Abweichung ist bei der relativen Intensität  $I_3$  festzustellen. Beide nach Abschrecken registrierten Spektren weisen eine geringfügig höhere Intensität  $I_3$  auf, ein Trend in Abhängigkeit der Abschreckgeschwindigkeit ist wiederum nicht feststellbar.

## 7.6 Thermische Längenausdehnung in PIM-7

Stellvertretend für alle drei Versuchsreihen wurde die thermische Längenausdehnung von PIM-7 gemessen. Die Messungen wurden von Dr. E. Wappler von der Firma WSK Mess- und Datentechnik GmbH in Hanau durchgeführt. Verwendet wurde ein Dilatometer



**Abbildung 7.9:** Thermische Längenausdehnung in PIM-7. Abgesehen von einer geringen Hysterese verläuft die thermische Ausdehnung im gesamten untersuchten Temperaturbereich linear.

in vertikalem Aufbau vom Typ TMA 600 mit speziellen Klemmen für dünne Filme. Gemessen wurde bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar mit einer Heizrate von 10 K/min, die Messgenauigkeit ist mit  $\Delta T = 2$  K und  $\Delta l = 20$  nm angegeben.

Die Dilatometerkurve der Messung in der Filmebene ist in Abbildung 7.9 aufgetragen. Abgesehen von einer geringen Hysterese, die als Artefakt der Messmethode zu werten ist, zeigt sich ein nahezu ideales lineares Verhalten der thermischen Ausdehnung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann durch Ablesen der Steigung zu ca.  $1,3 \cdot 10^{-4}$  K bestimmt werden.

## 7.7 Interpretation des o-Ps-Lebensdauerungsverlaufs in PIM

In allen drei Versuchsreihen wurde bei Raumtemperatur eine o-Ps-Lebensdauer von ca. 5,1 ns festgestellt. Dieser Wert liegt durchaus im Bereich des zu erwartenden, ungefähr auf gleicher Höhe mit Teflon AF 1600, jedoch deutlich unter Teflon AF 2400 mit über 7 ns bei 30 °C. Auch die Dispersion der Lebensdauerverteilung, die als Indikator für die Breite der Lochgrößenverteilung gilt, ist mit ungefähr 1,5 ns ähnlich der in Teflon AF 1600. Die beobachteten o-Ps-Intensitätsanteile am Zerfallsspektrum sind mit 10–20 % ausreichend groß, um die o-Ps-Lebensdauer verlässlich zu bestimmen; ein Vergleich mit anderen Polymeren ist an dieser Stelle nicht sinnvoll aufgrund der in Abschnitt 3.1.2 erläuterten Einflüsse auf die Effizienz der Positroniumbildung. Die genannten Werte sind Ergebnisse einer Auswertung mit nur einer einzigen logarithmisch normalverteilten

o-Ps-Lebensdauer-Verteilung. Die schmale Verteilung sowie die niedrigen erzielten  $\Phi_{\min}/f$ -Werte legen nahe, dass diese Art der Auswertung zulässig ist. Der exemplarisch anhand der Versuchsreihe PIM-1 angestellte Vergleich mit einer Auswertung mit zwei diskreten o-Ps-Lebensdauern (vgl. Tabelle 7.1) zeigt, dass die Aufspaltung eine nur geringfügig höhere Lebensdauer  $\tau_4$  (5,8 ns) ergibt. Die hinzugekommene Lebensdauerkomponente bei ca. 2,9 ns besitzt nur eine geringe Intensität von unter 5 %.

Während Erwartungswert und Dispersion der o-Ps-Lebensdauer-Verteilung von PIM und Teflon AF 1600 bei 30 °C relativ ähnlich sind, unterscheiden sich die Verläufe dieser Werte in Abhängigkeit der Temperatur deutlich. Teflon AF 1600 weist eine streng monotone Zunahme der Lebensdauer mit steigender Temperatur samt Steigungswechsel am Glasübergangspunkt auf, PIM dagegen zeigt nur bei niedrigen Temperaturen bis ca. 0 °C einen linearen Verlauf auf, danach flacht die Kurve ab und sinkt nach einem Maximum sogar mit weiter steigender Temperatur ab. Eine solche Temperaturabhängigkeit ist bisher in der Literatur nicht bekannt. Lediglich die im Kapitel 6 festgestellte Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer in Teflon AF 2400, welche auch zum ersten Mal im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgezeigt wurde, weist eine begrenzte Ähnlichkeit auf. Der Rückgang in Teflon AF 2400 allerdings ist wesentlich weniger ausgeprägt, erstreckt sich über einen Temperaturbereich von lediglich ca. 60 K und ist offenbar an den Glasübergang gekoppelt.

Negative thermische Ausdehnungskoeffizienten in Polymeren sind in der Literatur nicht unbekannt [290, 291]. Allerdings werden in diesem Zusammenhang anisotrope Effekte aufgeführt; in Polymeren mit Vorzugsorientierung der Ketten (z. B. in teilkristallinen Polymeren) können große positive Ausdehnungskoeffizienten senkrecht zur Kettenrichtung beobachtet werden, die von geringfügig negativen Koeffizienten parallel zur Kettenorientierung begleitet werden. Eine solche Erklärung dürfte im hochgradig amorphen und somit isotropen PIM ausscheiden, zumal da die PALS primär die Volumenausdehnung widerspiegeln sollte. Weiterhin sind die hier untersuchten Filme mit ca. 100  $\mu\text{m}$  Dicke um mehrere Größenordnungen zu dick, um Einflüsse der Grenzflächenentropie zu zeigen (vgl. [291]).

Sollte tatsächlich ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient in PIM vorliegen, so sollte dieser im Dilatometerversuch zu sehen sein. Die entsprechenden Untersuchungen jedoch (vgl. Abbildung 7.9) zeigen in der Filmebene reguläre, annähernd lineare positive thermische Ausdehnung. Diese Erkenntnisse allerdings sind nur als Anhaltspunkt zu werten; es ist nicht auszuschließen, dass die Filmherstellung durch Abgießen eines dünnen Films aus der Lösung eine Anisotropie in den Polymerfilm induziert. Dies wurde z. B. von Russell bei Polyimidfilmen beobachtet, die durch Abgießen einer Polyamidsäure in Lösung mit anschließender Imidisierung hergestellt wurden [292]. Besonders ausgeprägt sind derartige Effekte, wenn dünne Filme durch Aufschleuderbeschichtung hergestellt werden und dabei eine Vorzugsorientierung der Polymerketten erhalten [293]. Die Messung der thermischen Ausdehnung senkrecht zur Filmebene in der vorliegenden Arbeit konnte aufgrund experimenteller Artefakte nicht in die Auswertung einbezogen werden. Ree et al. schlagen ebenfalls in [293] verschiedene weitere Möglichkeiten zur Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_z$  in dünnen Polymerfilmen vor, die in zukünftige Untersuchungen einbezogen werden könnten. Weiterhin können Daten

zur makroskopischen Volumenexpansion durch temperaturabhängige Dichtemessungen gewonnen werden (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Unter der Annahme, dass die thermische Ausdehnung des freistehenden PIM-Films isotrop ist und die Dilatometermessung in der Filmebene somit die Volumenausdehnung korrekt repräsentiert, ist zunächst einmal zu diskutieren, ob die PALS hier einem instrumentellen oder grundlegenden Artefakt unterliegen kann. Das zentrale Argument gegen derartige Artefakte ist in den *o*-Ps-Intensitätsverläufen zu finden. Eine ohnehin unwahrscheinliche Störung der Temperaturregelung des Probenhalters müsste hier einen Abfall der Intensitätskurven bewirken und kann somit ausgeschlossen werden. Komplexer ist die Bewertung eines Artefakts in der Ps-Bildung und Pick-Off-Annihilation. Ein Ps-Inhibitionseffekt ist aufgrund des linearen Intensitätsverlaufs ebenfalls auszuschließen.

Sollte chemisches Quenching den Rückgang der *o*-Ps-Lebensdauer bewirken (vgl. Abschnitt 3.1.5), so müsste dieses angesichts des Temperaturverlaufs thermisch aktiviert sein. Huang et al. haben PMMA mit Quenching-Molekülen bei verschiedenen Temperaturen untersucht [157] und zwar durch die Quencher verminderte Lebensdauern, jedoch immer monoton mit der Temperatur steigende Verläufe beobachtet. Weiterhin sind in der Struktur von PIM keine chemischen Gruppen vorhanden, die z. B. durch Ringöffnungsreaktionen neue Funktionalitäten entwickeln könnten. Nicht zuletzt wurde in vielen Publikationen, in denen Ps-Quenching untersucht wurde, gleichzeitig Inhibition, also eine verminderte *o*-Ps-Intensität festgestellt [139, 157]. Diese Argumente sprechen gegen chemisches Quenching als Ursache für den *o*-Ps-Lebensdauerückgang bei hohen Temperaturen.

Ein weiterer Erklärungsansatz kombiniert Überlegungen zum freien Volumen mit der Wirkungsweise der PALS. Die aus der *o*-Ps-Lebensdauer berechnete Lochgröße ist ein Mittelwert, nachdem das Spektrum durch Registrierung vieler individueller Zerfallsprozesse gebildet wurde. Kleine Löcher unterhalb einer Mindestgröße (minimaler Radius eines kugelförmigen Loches 0,12 nm nach [114]) sind für die PALS nicht „sichtbar“, da in solchen Löchern kein Energieniveau für das Positronium existiert. Würden nun durch thermische Ausdehnung besonders viele kleine Löcher groß genug, um für das Positronium sichtbar zu werden, so flösse deren Lochgröße in die Mittelwertbildung ein und reduzierte den Mittelwert, also auch die *o*-Ps-Lebensdauer, trotz thermischer Ausdehnung. Der Ansatz deckt sich mit der Beobachtung einer zunehmenden *o*-Ps-Intensität, welche unter anderem von der Lochkonzentration abhängt. Träfe dieses Szenario zu, so müsste allerdings im Zerfallsspektrum eine neue, geringere Lebensdauerkomponente hinzukommen bzw. die Breite der Lebensdauervertelung deutlich zunehmen. Das Gegenteil ist der Fall, wie in Abbildung 7.7 zu sehen ist. Auch die Dispersionen  $\sigma_3$  und sogar das Verhältnis  $\sigma_3/\tau_3$  sinken bei hohen Temperaturen mit steigender Temperatur ab, die Lebensdauervertelungen werden also schmaler.

Schließlich bleibt die Theorie, dass lokale Kettenbewegungen auf der Zeitskala der Ps-Existenz die effektive Lochgröße verkleinern. Ein solcher Erklärungsansatz wurde von Brandt und Spirn entwickelt [200], um die Abflachung (Polyethlen und Glycerin) oder gar den Rückgang (PTFE) der Lebensdauern mit steigenden Temperaturen zu deuten. Demnach sind die das Loch begrenzenden Polymermoleküle nicht mehr statisch, sondern unterliegen thermischen Fluktuationen und bewirken dadurch, dass das Loch

kleiner erscheint als im Falle statischer Lochwände. Dieses Modell jedoch bezieht sich auf Temperaturen oberhalb des Glasübergangs und basiert auf der lokalen Kettenbeweglichkeit im viskoelastischen Zustand, es wäre also die Relaxationszeit der Polymermatrix kürzer als die Zeitskala der Pick-Off-Annihilation. PIM befindet sich bis zur thermischen Zersetzung oberhalb von 350 °C im Glaszustand, so dass die Deutung von Brandt und Spirn hier nicht direkt zutreffen kann. Weiterhin wurde in der DSC keine signifikante Änderung der Wärmekapazität festgestellt, wie sie im Fall einer  $\alpha$ -Relaxation aufträte.

Somit bleibt eine Hypothese, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit weder bestätigt noch widerlegt werden konnte. Demnach wären trotz des Glaszustandes schon bei niedrigen Temperaturen Fluktuationen in der Kettenstruktur, z. B. innerhalb eines Leitersegments oder um ein Spirozentrum, vorhanden, vergleichbar einer  $\beta$ -Relaxation. Ab einer gewissen Temperatur würden diese so stark, dass sie den Lebensdaueranstieg durch thermische Ausdehnung des freien Volumens überkompensieren. Alternativ setzten solche Fluktuationen erst bei hohen Temperaturen ein, besäßen allerdings nur eine sehr geringe Wärmekapazität oder eine stark verschmierte Einsatztemperatur dieser, so dass die DSC-Analyse ohne Befund bleibt. Eine Möglichkeit zur Untersuchung dieser Hypothese könnte in der Zuhilfenahme molekulardynamischer Simulationen bestehen. Erste Modelle wurden bereits von Dr. M. Heuchel am Institut für Polymerforschung der GKSS in Teltow erstellt [285]. Temperaturabhängige Simulationsrechnungen allerdings sind aufgrund der großen benötigten Rechenleistung noch nicht vorhanden.

### 7.7.1 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen

Das Synthesekonzept der Polymers of Intrinsic Microporosity erlaubt noch viele verschiedene Variationen bezüglich der chemischen Struktur oder z. B. der Länge der Leitersegmente. Auch verzweigte PIMs wurden von Budd et al. bereits erfolgreich synthetisiert. Weitere Untersuchungen mit der Pals könnten möglicherweise bei der Suche nach dem Grund für die nichtmonotone Lebensdauer-Temperatur-Abhängigkeit helfen. Darüberhinaus wird zu untersuchen bleiben, ob weiterentwickelte PIMs noch größeres freies Volumen in der Größenordnung dessen von Teflon AF 2400 erreichen können.

Mit fortschreitender Verbesserung der Rechenleistung von Computern können vielleicht auch bald molekulardynamische Simulationen von PIMs verfügbar sein, welche Einsicht in die Polymerkettendynamik bei hohen Temperaturen bieten. Allerdings sind dazu auch neuartige Kraftfeld-Parametersätze nötig, die eine Temperaturabhängigkeit der Potentiale beinhalten.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

Das ÜbertHEMA der vorliegenden Arbeit ist die Messung des freien Volumens in Membranpolymeren mit besonders hohem freiem Volumen mit Hilfe der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie PALS. Exemplarisch wurden in dieser Arbeit Untersuchungen an vier verschiedenen Systemen mit jeweils verschiedenem Schwerpunkt der Fragestellung vorgestellt. Die beschriebenen Untersuchungen umfassen im einzelnen:

- ein Nanokomposit aus PPO und kugelförmigen  $C_{60}$ -Molekülen, wobei das  $C_{60}$  in einer Versuchsreihe kovalent an das Polymer angekoppelt ist (Kooperation mit der Universität Twente)
- ein Nanokomposit aus PPO und dem stark verzweigten Sternpolymer Boltorn-H40 (Kooperation mit der Universität Twente)
- die Copolymere Teflon AF 1600 und AF 2400, deren Positronenlebensdauern temperaturabhängig unter- und oberhalb des Glasübergangs gemessen wurden (Kooperation mit Prof. Yu. P. Yampol'skii, Prof. V. P. Shantarovich und Prof. G. Dlubek)
- zwei Vertreter der neuartigen Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM), welche erstmals mit der PALS untersucht wurden (Kooperation mit University of Manchester, Cardiff University und GKSS-Forschungszentrum Geesthacht)

Die zentralen Ergebnisse und deren Interpretation sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Zuvor allerdings werden kurz die allgemeinen experimentellen Neuerungen rekapituliert, die zum Erreichen der präsentierten Ergebnisse nötig waren.

Zu Beginn dieser Arbeit verfügte die PALS-Messapparatur über einen praktisch nutzbaren Messbereich von ca. 45 ns. Für die vorangegangenen Arbeiten an Metallen und Polymeren mit „normalem“ freiem Volumen war dies durchgängig ausreichend. Einfache Erweiterungen dieses Messbereichs konnten lediglich durch Vergrößerung der Kanalbreite inklusive entsprechenden Verlusts an Auflösung vorgenommen werden. Bei Positronenlebensdauern deutlich über 5 ns und großen relativen Intensitäten der langen Lebensdauern, wie sie bei den in dieser Arbeit untersuchten Membranpolymeren auftreten, war der Messbereich deutlich zu gering. Er musste erweitert werden, um weiterhin die zuverlässige Bestimmung des Signaluntergrundes im hinteren Bereich des Spektrums zuzulassen. Dies wurde durch Revision und Anpassung des alten PASCAL-Quellcodes erreicht. Die Spektrenauswertung wurde zuvor am Lehrstuhl für Materialverbunde in der Regel mit PATFIT und seltener mit MELT vorgenommen. Diese beiden Programme sind für die Auswertung von PAL-Spektren in Membranpolymeren nur bedingt geeignet. Deshalb wurde das Analyseprogramm LT9.0 als Standardauswertemethode etabliert. LT9.0 erlaubt die Annahme von logarithmisch normalverteilten Lebensdauerkomponenten, welche besonders in amorphen Polymeren mit hohem freiem Volumen als plausible Annahme gelten.

Die Ergebnisse der PALS-Untersuchungen an PPO-C<sub>60</sub>-Nanokompositen konnten erfolgreich mit den Resultaten der Permeabilitätsmessungen korreliert werden. Durch Zugabe von C<sub>60</sub> zum PPO kam in der PALS eine zweite, längere o-Ps-Lebensdauer hinzu. Diese ist das Resultat eines erhöhten freien Volumens im Polymer, dessen Struktur durch die C<sub>60</sub>-Moleküle gestört wird. Der Effekt wurde unabhängig davon beobachtet, ob das C<sub>60</sub> kovalent an das PPO gebunden oder lediglich im Polymer dispergiert ist. C<sub>60</sub> unterbindet effektiv die Positroniumbildung und reduziert somit die relative Intensität der o-Ps-Lebensdauern stark. Hier ergab sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Präparationsmethoden. Der starke Intensitätsabfall mit steigendem C<sub>60</sub>-Gehalt bei kovalenter Ankopplung deutet auf eine feine Verteilung der C<sub>60</sub>-Moleküle hin. In den Kompositmembranen mit dispergiertem C<sub>60</sub> sinkt die o-Ps-Intensität weit weniger stark; dies ist das Resultat einer inhomogenen Verteilung des C<sub>60</sub>, welches offenbar zur Bildung von Agglomeraten tendiert.

Die Zielsetzung der Untersuchungen an Kompositmembranen aus PPO und Boltorn-H40-Molekülen war es, die nichtmonotone Konzentrationsabhängigkeit der Permeabilitäten zu erklären. Bei geringer H40-Konzentration (1 wt%) steigt die o-Ps-Lebensdauer gegenüber dem reinen PPO an, auch die Permeabilitäten steigen deutlich. Bei hoher H40-Konzentration (9,1 wt%) sinkt die o-Ps-Lebensdauer unter den Wert des reinen PPOs, entsprechendes gilt für die Permeabilitäten. Somit wurde festgestellt, dass die H40-Moleküle bei hohen Konzentrationen nicht nur agglomerieren, sondern auch als Agglomerate kein zusätzliches freies Volumen im Polymer schaffen.

Die Untersuchungen an Teflon AF dienten zwei verschiedenen Zielen. Zum einen sollte eine Aussage getroffen werden, ob aus der Positronenlebensdauer auf eine mono- oder bimodale Verteilung des freien Volumens geschlossen werden kann. Diese Frage wurde verneint, da eine Auswertung mit einer einzelnen logarithmisch normalverteilten o-ps-Lebensdauerkomponente zur Beschreibung der Spektren ausreichend ist; zwei o-Ps-Lebensdauerkomponenten allerdings sind ebenso geeignet und konnten als zutreffendes Modell nicht ausgeschlossen werden. Die zweite Fragestellung bezog sich auf die Temperaturabhängigkeit der PALS-Daten in Teflon AF 1600 und AF 2400. Der Lebensdauerungsverlauf in Teflon AF 1600 entspricht qualitativ dem vieler anderer Polymere mit Glasübergang, kann also als konventionell bezeichnet werden. Teflon AF 2400 dagegen weist ein lokales Minimum knapp unterhalb des Glasübergangs auf. Eine temperaturinduzierte Konformationsänderung des Dioxolrings wurde als Ursache dieses ungewöhnlichen Verhaltens diskutiert.

Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM) wurden in dieser Arbeit erstmals mit der PALS untersucht. Erwartungsgemäß wurde ein vergleichsweise großes mittleres Lochvolumen von 0,46 nm<sup>3</sup> gemessen. Neben den absoluten Werten bei Raumtemperatur stand die Temperaturabhängigkeit der o-Ps-Lebensdauer samt des daraus zu berechnenden freien Volumens im Mittelpunkt des Interesses. Beide untersuchten Polymere weisen bei niedrigen Temperaturen einen nahezu linearen o-Ps-Lebensdauerungsverlauf auf und besitzen ein Lebensdauermaximum bei 90 °C (PIM-1) bzw. 110 °C (PIM-7). Oberhalb dieser Temperaturen sinkt die o-Ps-Lebensdauer mit steigender Temperatur stark ab. Messungen der makroskopischen thermischen Längenausdehnung in der Filmebene zeigen allerdings im gesamten Temperaturbereich lineares Verhalten. Als mögliche Erklärung für

---

den Temperaturverlauf wurden Beweglichkeiten vergleichbar einer  $\beta$ -Relaxation entlang des Leitermoleküls und eine temperaturabhängige Flexibilität der Spirozentren diskutiert.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. R. Smith und J. Klosek, *Fuel Processing Technology* 70(2), **2001**, 115–134
- [2] D. Aaron und C. Tsouris, *Separation Science and Technology* 40(1), **2005**, 321–348
- [3] H. P. Hsieh, *Catalysis Reviews* 33(1), **1991**, 1–70
- [4] Y. S. Lin, *Separation and Purification Technology* 25(1-3), **2001**, 39–55
- [5] A. G. Knapton, *Platinum Metals Review* 21(2), **1977**, 44–50
- [6] A. Büttner, *Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktors: Herstellung dünner metallischer Schichten auf porösen keramischen Supporten*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**
- [7] A. F. Ismail und L. I. B. David, *Journal of Membrane Science* 193(1), **2001**, 1–18
- [8] J. W. Phair und S. P. S. Badwal, *Science and Technology of Advanced Materials* 7(8), **2006**, 792–805
- [9] D. R. Paul und Y. P. Yampol'skii (Hg.), *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton FL, **1994**
- [10] S. P. Nunes und K.-V. Peinemann (Hg.), *Membrane Technology in the chemical industry*, Wiley-VCH Weinheim, **2001**
- [11] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, 2 Aufl., **1996**
- [12] R. W. Baker, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(6), **2002**, 1393–1411
- [13] M. Ulbricht, *Polymer* 47(7), **2006**, 2217–2262
- [14] W. J. Koros und G. K. Fleming, *Journal of Membrane Science* 83(1), **1993**, 1–80
- [15] L. M. Robeson, *Journal of membrane science* 62(2), **1991**, 165–185
- [16] M. H. Cohen und D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics* 31(5), **1959**, 1164–1169
- [17] P. E. Mallon, *Principles and Application of Positron & Positronium Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Kap. Application to Polymers, **2003**, S. 253–280
- [18] C. Nagel, *Freies Volumen und Transporteigenschaften in hochselektiven Polymermembranen und metallischen Massivgläsern*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1999**
- [19] J. Kansy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 374(2), **1996**, 235–244

- [20] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall und D. Wang, *Advanced Materials* 16(5), **2004**, 456–459
- [21] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1990**
- [22] A. Echte, *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH, **1993**
- [23] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Amsterdam, **1990**
- [24] Y. H. Kim, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 36(11), **1998**, 1685–1698
- [25] F. E. Karasz und J. M. O'Reilly, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 3(7), **1965**, 561–563
- [26] K. Koziol, K. Dolgner, N. Tsuboi, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, S. Deki und F. Faupel, *Macromolecules* 37(6), **2004**, 2182–2185
- [27] J. Kruse, K. Dolgner, H. Greve, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39(23), **2006**, 5086–5090
- [28] Lennard-Jones, J. E. und Devonshire, A. F., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 163(912), **1937**, 53–70
- [29] R. N. Haward, *Polymer Reviews* 4(2), **1970**, 191–242
- [30] A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* 58(11), **1954**, 929–939
- [31] A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* 68(3), **1964**, 441–451
- [32] A. Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*, Wiley series on the science and technology of materials, John Wiley and Sons, New York, **1968**
- [33] J. H. Hildebrand, *Discuss. Faraday Soc.* 15, **1953**, 9–23
- [34] J. H. Hildebrand und R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, Dover Publications, New York, 3. Aufl., **1964**
- [35] R. N. Haward, *Transactions of the Faraday Society* 62, **1966**, 828–837
- [36] J. Hirschfelder, D. Stevenson und H. Eyring, *The Journal of Chemical Physics* 5(11), **1937**, 896–912
- [37] G. Dlubek, V. Bondarenko, J. Pionteck, M. Supej, A. Wutzler und R. Krause-Rehberg, *Polymer* 44, **2003**, 1921–1926
- [38] G. Dlubek, A. S. Gupta, J. Pionteck, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar und K. H. Lochhaas, *Macromolecules* 37, **2004**, 6606–6618
- [39] G. Dlubek, A. Sen Gupta, J. Pionteck, R. Häßler, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar und K. Lochhaas, *Polymer* 46(16), **2005**, 6075–6089

- 
- [40] G. Dlubek, J. Wawryszczuk, J. Pionteck, T. Goworek, H. Kaspar und K. H. Lochhaas, *Macromolecules* **38**, **2005**, 429–437
- [41] R. Simha und T. Somcynsky, *Macromolecules* **2**(4), **1969**, 342–350
- [42] M. Schmidt und F. H. J. Maurer, *Polymer* **41**(23), **2000**, 8419–8424
- [43] J. F. Kincaid und H. Eyring, *The Journal of Chemical Physics* **6**(10), **1938**, 620–629
- [44] Y. Ujihira, T. Ryuo, Y. Kobayashi und T. Nomizu, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **16**(1), **1978**, 71–74
- [45] C. Dybowski, N. Bansal und T. M. Duncan, *Annual Review of Physical Chemistry* **42**(1), **1991**, 433–464
- [46] B. Nagasaka, T. Eguchi, H. Nakayama, N. Nakamura und Y. Ito, *Radiation Physics and Chemistry* **58**(5-6), **2000**, 581–585
- [47] J. Demarquay und J. Fraissard, *Chemical Physics Letters* **136**(3-4), **1987**, 314–318
- [48] Y. Wang, P. T. Inglefield und A. A. Jones, *Polymer* **43**(6), **2002**, 1867–1872
- [49] V. I. Bondar, B. D. Freeman und Y. P. Yampolskii, *Macromolecules* **32**(19), **1999**, 6163–6171
- [50] E. Schmidtke, *Analyse des unbesetzten Volumens in molekulardynamischen Simulationen verschiedener amorpher Systeme*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2000**
- [51] E. Schmidtke, K. Günther-Schade, D. Hofmann und F. Faupel, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **22**, **2004**, 309–316
- [52] J. Kruse, J. Kanzow, K. Rätzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn und D. Hofmann, *Macromolecules* **38**, **2005**, 9638–9643
- [53] D. Hofmann, M. Heuchel, Y. Yampolskii, V. Khotimskii und V. Shantarovich, *Macromolecules* **35**, **2002**, 2129–2140
- [54] D. Hofmann, M. Entrialgo-Castano, A. Lerbret, M. Heuchel und Y. Yampolskii, *Macromolecules* **36**, **2003**, 8528–8538
- [55] X.-Y. Wang, K. M. Lee, Y. Lu, M. T. Stone, I. C. Sanchez und B. D. Freeman, *Polymer* **45**(11), **2004**, 3907–3912
- [56] P. in't Veld, M. Stone, T. Truskett und I. Sanchez, *Journal of Physical Chemistry B* **104**(50), **2000**, 12028–12034
- [57] M. H. Cohen und G. S. Grest, *Phys. Rev. B* **20**(3), **1979**, 1077–1098
- [58] G. S. Grest und M. H. Cohen, in “Advances in Chemical Physics”, , herausgegeben von I. Prigogine und S. A. Rice, John Wiley & Sons, Bd. 48, **1981**, S. 455–525

- [59] T. Hatakeyama und Z. Liu, *Handbook of thermal analysis*, John Wiley & Sons, **1998**
- [60] R. Simha und R. F. Boyer, *The Journal of Chemical Physics* 37(5), **1962**, 1003–1007
- [61] N. Platé und Y. P. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, Kap. Relationship between structure and transport properties for high free volume polymeric materials, **1994**, S. 155–207
- [62] J. S. Vrentas und J. L. Duda, *Journal of Applied Polymer Science* 22(8), **1978**, 2325–2339
- [63] J. S. Vrentas und J. L. Duda, *AIChE Journal* 25(1), **1979**, 1–24
- [64] J. S. Vrentas und J. L. Duda, *Macromolecules* 9(5), **1976**, 785–790
- [65] R. E. Hoffman, *The Journal of Chemical Physics* 20(10), **1952**, 1567–1570
- [66] A. Einstein, *Annalen der Physik* 17, **1905**, 549–560
- [67] J. A. Hodgdon und F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* 48(1), **1993**, 207–213
- [68] A. K. Doolittle, *Journal of Applied Physics* 22(12), **1951**, 1471–1475
- [69] M. Petschenig (Hg.), *Der kleine Stowasser*, G. Freitag Verlag, **1964**
- [70] W. J. Koros, Y. H. Ma und T. Shimidzu, *Pure and Applied Chemistry* 68(7), **1996**, 1479–1489
- [71] Y. Yampolskii, I. Pinnau und B. Freeman (Hg.), *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, **2006**
- [72] E. R. Hensema, *Advanced Materials* 6(4), **1994**, 269–279
- [73] N. Lakshminarayanaiah, *Chemical Reviews* 65(5), **1965**, 491.–565
- [74] K. Ghosal und B. D. Freeman, *Polymers for Advanced Technologies* 5(11), **1994**, 673–697
- [75] G. Chowdhury, B. Kruczek und T. Matsuura (Hg.), *Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapour and Liquid Separation*, Kluwer Academic Publishing, **2001**
- [76] S. Alexander Stern, *Journal of Membrane Science* 94(1), **1994**, 1–65
- [77] C. E. Powell und G. G. Qiao, *Journal of Membrane Science* 279(1-2), **2006**, 1–49
- [78] P. Pandey und R. S. Chauhan, *Progress in Polymer Science* 26(6), **2001**, 853–893
- [79] T. Graham, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 156, **1866**, 399–439
- [80] A. Fick, *Annalen der Physik und Chemie* 170/94, **1855**, 59–86
- [81] H. L. Frisch und S. A. Stern, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 11(2), **1983**, 123–187

- [82] J. G. Wijmans und R. W. Baker, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Chichester, Kap. The Solution-Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation, **2006**, S. 159–189
- [83] S. V. Wroblewski, *Annalen der Physik* *244*, **1879**, 29–52
- [84] W. J. Koros, M. R. Coleman und D. R. B. Walker, *Annu. Rev. Mater. Sci.* *22*, **1992**, 47–89
- [85] B. Freeman, *Macromolecules* *32*(2), **1999**, 375–380
- [86] A. Y. Alent'ev, Y. P. Yampolskii, M. N. Vidyakin und Y. N. Lazareva, *Polymer Science Series A* *48*(10), **2006**, 1120–1127
- [87] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1873**
- [88] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin und A. J. Hill, *Science* *296*(5567), **2002**, 519–522
- [89] T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin und A. J. Hill, *Macromolecules* *36*, **2003**, 8406–8414
- [90] H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler und Y. Shen, *Separation and Purification Technology* *55*(3), **2007**, 281–291
- [91] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li und S. Kulprathipanja, *Progress in Polymer Science* *32*(4), **2007**, 483–507
- [92] P. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc* *26*, **1930**, 361–375
- [93] A. Rich, *Rev. Mod. Phys.* *53*(1), **1981**, 127–165
- [94] W. Brandt und A. Dupasquier, *Positron solid-state physics*, North-Holland, **1983**
- [95] M. Charlton und J. Humberston, *Positron Physics*, Bd. 11 von *Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics*, Cambridge University Press, **2001**
- [96] O. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, Bd. 58 von *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, **1995**
- [97] Y. C. Jean, R. M. Lambrecht und D. Horváth, *Positrons and positronium : A bibliography 1930-1984*, Bd. 33 von *Physical Sciences Data*, Elsevier, Amsterdam, **1988**
- [98] K. Günther-Schade, *Untersuchung der Änderungen des freien Volumens während der Phasenseparation einer Polymermischung und des mechanischen Mahlens von Polymeren mit Hilfe der Positronenlebensdauerspektroskopie*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2001**
- [99] J. Kanzow, *Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2004**

- [100] F. Faupel, J. Kanzow, K. Gunther-Schade, C. Nagel, P. Sperr und G. Kogel, *Materials Science Forum* 445, **2004**, 219–223
- [101] R. Krause-Rehberg, S. Sachert, G. Brauer, A. Rogov und K. Noack, *Applied Surface Science* 252, **2006**, 3106–3110
- [102] W. Bauer-Kugelmann, *Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlsystem PLEPS*, Dissertation, Universität der Bundeswehr München, **2000**
- [103] M. Doyama, M. Inoue, T. Yoshiie, Y. Hayashi, M. Kiritani und T. Oikawa, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A* 448(3), **2000**, 554–557
- [104] B. Bergersen und E. Pajanne, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 4(1), **1974**, 25–35
- [105] P. J. Schultz und K. G. Lynn, *Reviews of Modern Physics* 60(3), **1988**, 701–779
- [106] A. Perkins und J. P. Carbotte, *Phys. Rev. B* 1(1), **1970**, 101–107
- [107] G. Dlubek, D. Kilburn, V. Bondarenko, J. Pionteck, R. Krause-Rehberg und M. Alam, *Macromolecular Symposia* 210(1), **2004**, 11–20
- [108] W. Brandt und R. Paulin, *Phys. Rev. B* 15(5), **1977**, 2511–2518
- [109] W. Brandt und R. Paulin, *Phys. Rev. B* 5(7), **1972**, 2430–2435
- [110] R. Krause-Rehberg und H. S. Leipner, *Positron annihilation in semiconductors: defect studies*, Bd. 127 von *Springer series in solid-state sciences*, Springer Berlin, **1999**
- [111] O. E. Mogensen, *Hyperfine Interactions* 84(1), **1994**, 377–387
- [112] Y. F. Nicolau und P. Moser, *Synthetic Metals* 47(1), **1992**, 9–20
- [113] A. D. Pogrebnyak, M. F. Kuznetsov und Y. P. Surov, *Physics Letters A* 105(1-2), **1984**, 69–71
- [114] T. Goworek, *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* 1(1), **2000**, 11–13
- [115] H. Nakanishi, Y. C. Jean, E. G. Smith und T. C. Sandreczki, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 27(7), **1989**, 1419–1424
- [116] V. P. Shantarovich und V. I. Goldanskii, *Hyperfine Interactions* 116(1), **1998**, 67–81
- [117] Y. Kobayashi, W. Zheng, E. F. Meyer, J. D. McGervey, A. M. Jamieson und R. Simha, *Macromolecules* 22(5), **1989**, 2302–2306
- [118] J. Liu, Y. C. Jean und H. Yang, *Macromolecules* 28(17), **1995**, 5774–5779
- [119] Y. Y. Wang, H. Nakanishi, Y. C. Jean und T. C. Sandreczki, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28(9), **1990**, 1431–1441
- [120] H. Cao, R. Zhang, J.-P. Yuan, C.-M. Huang, Y. C. Jean, R. Suzuki, T. Ohdaira und B. Nielsen, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10, **1998**, 10429–10442

- 
- [121] C. L. Wang, T. Hirade, F. H. J. Maurer, M. Eldrup und N. J. Pedersen, *The Journal of Chemical Physics* 108(11), **1998**, 4654–4661
- [122] T. Hirade, F. H. J. Maurer und M. Eldrup, *Radiation Physics and Chemistry* 58(5-6), **2000**, 465–471
- [123] B. Levay und O. E. Mogensen, *The Journal of Physical Chemistry* 81(5), **1977**, 373–377
- [124] V. P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He und V. W. Gustov, *Radiation Physics and Chemistry* 67(1), **2003**, 15–23
- [125] Y. Ito, *Materials Science Forum* 175–178, **1995**, 627–627
- [126] O. E. Mogensen und B. Levay, *Journal of Physical Chemistry* 84(10), **1980**, 1296–1298
- [127] S. V. Stepanov und V. M. Byakov, *The Journal of Chemical Physics* 116(14), **2002**, 6178–6195
- [128] C. Dauwe, C. Bas und C. A. Palacio, *Radiation Physics and Chemistry* 76(2), **2007**, 280–284
- [129] S. V. Stepanov und V. M. Byakov, *Principles and Application of Positron & Positronium Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Kap. Physical and Radiation Chemistry of the Positron and Positronium, **2003**, S. 117–149
- [130] W. Brandt, G. Coussot und R. Paulin, *Phys. Rev. Lett.* 23(10), **1969**, 522–524
- [131] O. Mogensen, G. Kvajić, M. Eldrup und M. Milošević-Kvajić, *Phys. Rev. B* 4(1), **1971**, 71–73
- [132] F. Falciglia, G. Iaci, M. Lo Savio und E. Turrisi, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 5(2), **1974**, 179–180
- [133] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109(5), **1958**, 1492–1505
- [134] B. N. Miller, T. Reese und H. Guo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 210(2), **1996**, 343–356
- [135] W. Brandt und R. Paulin, *Phys. Rev. Lett.* 21(4), **1968**, 193–195
- [136] M. Eldrup, A. Vehanen, P. J. Schultz und K. G. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 51(21), **1983**, 2007–2010
- [137] J. Serna, *Physica Status Solidi(a)* 122(2), **1990**, 489–493
- [138] Y. Kobayashi, K. Hirata, Y. Ujihira und K. Itoh, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 210(2), **1996**, 525–531
- [139] K. Hirata, Y. Kobayashi und Y. Ujihira, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92(6), **1996**, 985–988

- [140] K. Süvegh, M. Klapper, A. Domján, S. Mullins und A. Vértes, *Radiation Physics and Chemistry* 58(5-6), **2000**, 539–543
- [141] Z. Yu, J. D. McGervey, A. M. Jamieson und R. Simha, *Macromolecules* 28, **1995**, 6268–6272
- [142] Y. C. Jean, Y. Rhee, Y. Lou, D. Shelby und G. L. Wilkes, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34(17), **1996**, 2979–2985
- [143] M. F. Ferreira Marques, C. Lopes Gil, P. M. Gordo, Z. Kajcsos, A. P. de Lima, D. P. Queiroz und M. N. de Pinho, *Radiation Physics and Chemistry* 68(3-4), **2003**, 573–576
- [144] V. P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He, I. B. Kevdina, V. A. Davankov, A. V. Pastukhov und M. P. Tsyurupa, *High Energy Chemistry* 38(4), **2004**, 274–281
- [145] G. Dlubek, U. De, J. Pionteck, N. Y. Arutyunov, M. Edelmann und R. Krause-Rehberg, *Macromolecular Chemistry and Physics* 206(8), **2005**, 827–840
- [146] D. Bamford, G. Dlubek, G. Dommet, S. Horing, T. Lupke, D. Kilburn und M. Alam, *Polymer* 47(10), **2006**, 3486–3493
- [147] A. Baugher, W. Kossler und K. Petzinger, *Macromolecules* 29(22), **1996**, 7280–7283
- [148] P. A. Vetter und S. J. Freedman, *Phys. Rev. A* 66(5), **2002**, 052505
- [149] Y. C. Jean, P. E. Mallon und D. Schrader (Hg.), *Principles and Application of Positron & Positronium Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2003**
- [150] S. DeBenedetti und R. T. Siegel, *Phys. Rev.* 94(4), **1954**, 955–959
- [151] D. W. Gidley, H.-G. Peng und R. S. Vallery, *Annual Review of Materials Research* 36(1), **2006**, 49–79
- [152] S. J. Tao, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 10(1), **1976**, 67–79
- [153] W. J. Madia, A. L. Nichols und H. J. Ache, *Journal of the American Chemical Society* 97(18), **1975**, 5041–5049
- [154] W. J. Madia, A. L. Nichols und H. J. Ache, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 3(3), **1974**, 189–191
- [155] O. Halpern, *Phys. Rev.* 94(4), **1954**, 904–907
- [156] V. I. Goldanskii und V. P. Shantarovich, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 3(5), **1974**, 335–351
- [157] C.-M. Huang, E. W. Hellmuth und Y. C. Jean, *Journal of Physical Chemistry B* 102(14), **1998**, 2474–2482
- [158] G. Consolati und F. Quasso, *Applied Physics B: Lasers and Optics* V66(3), **1998**, 371–376
- [159] J. Lee und G. J. Celitans, *Journal of Chemical Physics* 44(6), **1966**, 2506–2511

- [160] V. P. Shantarovich, Y. A. Novikov, Z. K. Suptel, I. B. Kevdina, T. Masuda, V. S. Khotimskii und Y. P. Yampolskii, *Radiation Physics and Chemistry* 58(5-6), **2000**, 513–520
- [161] S. J. Tao, *Journal of Chemical Physics* 56, **1972**, 5499–5510
- [162] M. Eldrup, D. Lightbody und J. N. Sherwood, *Chemical Physics* 63, **1981**, 51–58
- [163] M. Rudel, *Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Freien Volumens an Teflon AF1600 und Teflon AF2400 mittels Positronenlebenszeitspektroskopie*, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Materialverbunde, Technische Fakultät der Universität Kiel, **2006**
- [164] Y. C. Jean, *Microchemical Journal* 42, **1990**, 72–102
- [165] J. Kruse, *Freies Volumen in Membranpolymeren: Vergleich von Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie und Auswertungen von molekulardynamischen Simulationen*, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Materialverbunde, Technische Fakultät der Universität Kiel, **2003**
- [166] Y. C. Jean und H. Shi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (Part 2), **1994**, 806–814
- [167] Q. Deng, C. S. Sundar und Y. C. Jean, *Journal of Physical Chemistry* 96(1), **1992**, 492–495
- [168] J. J. Singh und A. Eftekhari, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 63(4), **1992**, 477–483
- [169] Y. C. Jean, T. C. Sandreczki und D. P. Ames, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 24(6), **1986**, 1247–1258
- [170] S. Thraenert, E. Hassan und R. Krause-Rehberg, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 248(2), **2006**, 336–339
- [171] S. McGuire und D. J. Keeble, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(15), **2006**, 3388–3393
- [172] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer und F. Faupel, *Phys. Rev. B* 57(17), **1998**, 10224–10227
- [173] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel und W. Ulfert, *Phys. Rev. B* 60(13), **1999**, 9212–9215
- [174] B. S. S. Daniel, M. Heilmaier, B. Bartusch, J. Kanzow, K. Günther-Schade, K. Rätzke, J. Eckert und F. Faupel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 754, **2003**, CC11.16
- [175] A. Rehmet, K. Günther-Schade, K. Rätzke, U. Geyer und F. Faupel, *physica status solidi (a)* 201(3), **2004**, 467–470
- [176] K. Günther-Schade, H. L. Casticum, H. J. Ziegler, H. Bakker und F. Faupel, *Polymer Engineering and Science* 44(7), **2004**, 1351–1359

- [177] J. Kanzow, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser und W. Possart, *Adhesion - Current research and applications*, Wiley VCH, Weinheim, Kap. Depth-resolved analysis of the aging behavior of epoxy thin films by positron spectroscopy, **2005**, S. 465
- [178] C. Nagel, E. Schmidtke, K. Günther-Schade, D. Hofmann, D. Fritsch, T. Strunskus und F. Faupel, *Macromolecules* **33**, **2000**, 2242–2248
- [179] C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fritsch, T. Strunskus und F. Faupel, *Macromolecules* **35**, **2002**, 2071–2077
- [180] G. Consolati, I. Genco, M. Pegoraro und L. Zanderighi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **34**(2), **1996**, 357–367
- [181] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen und N. J. Pedersen, *Computer Physics Communications* **23**(3), **1981**, 307–335
- [182] A. Shukla, M. Peter und L. Hoffmann, *Nuclear Instruments and Methods A* **335**, **1993**, 310
- [183] A. Shukla, L. Hoffmann, A. Manuel und M. Peter, *Materials Science Forum* **255-257**, **1997**, 233–237
- [184] G. Dlubek und S. Eichler, *Physica Status Solidi A* **168**, **1998**, 333–350
- [185] M. Rudel, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, Y. Yampolskii, V. Shantarovich und G. Dlubek, “Temperature dependence of positron annihilation lifetimes in high permeability polymers: amorphous Teflons AF”, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Macromolecules*, accepted with minor revisions
- [186] L. Hoffmann, A. Shukla, M. Peter, B. Barbiellini und A. A. Manuel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **335**(1-2), **1993**, 276–287
- [187] T. Bayes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **53**, **1763**, 370–418
- [188] N. Wu, *The Maximum Entropy Method*, Bd. 32 von *Springer series in information sciences*, Springer, Berlin, **1997**
- [189] G. Dlubek, C. Hubner und S. Eichler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **142**(1-2), **1998**, 191–202
- [190] G. Dlubek, C. Hübner und S. Eichler, *Physica Status Solidi A* **172**, **1999**, 303–315
- [191] G. Dlubek und S. Eichler, *Physica Status Solidi A* **174**, **1999**, 313–325
- [192] S. W. Provencher, *The Journal of Chemical Physics* **64**(7), **1976**, 2772–2777
- [193] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **27**(3), **1982**, 213–227
- [194] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **27**, **1982**, 229–242

- 
- [195] I. Bronstein, K. Semendjaev, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, **2000**
- [196] Y. C. Jean und Q. Deng, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 30(12), **1992**, 1359–1364
- [197] R. E. Bell und R. L. Graham, *Phys. Rev.* 90(4), **1953**, 644–654
- [198] S. J. Tao und J. H. Green, *Proceedings of the Physical Society* 85(3), **1965**, 463–467
- [199] J. D. McGervey und V. F. Walters, *Phys. Rev. B* 2(7), **1970**, 2421–2428
- [200] W. Brandt und I. Spirn, *Phys. Rev.* 142(1), **1966**, 231–237
- [201] A. Y. Alentiev, Y. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich, S. M. Nemser und N. A. Plate, *Journal of Membrane Science* 126(1), **1997**, 123–132
- [202] V. P. Shantarovich, I. B. Kevdina, Y. P. Yampolskii und A. Y. Alentiev, *Macromolecules* 33, **2000**, 7453–7466
- [203] Y. P. Yampol'skii, V. P. Shantorovich, F. P. Chernyakovskii, A. I. Kornilov und N. A. Plate, *Journal of Applied Polymer Science* 47(1), **1993**, 85–92
- [204] V. P. Shantarovich, Y. P. Yampol'skii, I. B. Kevdina, Z. K. Azamatova und V. S. Khotimskii, *Polymer Science. Series A* 39(3), **1997**, 287–292
- [205] V. P. Shantarovich, Z. K. Azamatova und Y. A. Novikov, *Physics of the Solid State* 40(1), **1998**, 147–149
- [206] P. Winberg, K. DeSitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. Vankelecom und F. Maurer, *Macromolecules* 38(9), **2005**, 3776–3782
- [207] V. P. Shantarovich, Z. K. Azamatova, Y. A. Novikov und Y. P. Yampolskii, *Macromolecules* 31, **1998**, 3963–3966
- [208] R. B. Gregory, *Journal of Applied Physics* 70, **1991**, 4665–4670
- [209] Q. Deng und Y. C. Jean, *Macromolecules* 26(1), **1993**, 30–34
- [210] J. Liu, Q. Deng und Y. C. Jean, *Macromolecules* 26, **1993**, 7149–7155
- [211] Y. Jean, in “Positron Annihilation - ICPA-10”, Trans Tech Publications, **1995**, Bd. 175–178 von *Mat. Sci. For.*, S. 59
- [212] D. M. Sterescu, L. Bolhuis-Versteeg, N. F. A. van der Vegt, D. F. Stamatialis und M. Wessling, *Macromolecular Rapid Communications* 25(19), **2004**, 1674–1678
- [213] D. M. Sterescu, D. F. Stamatialis, E. Mendes, M. Wubbenhorst und M. Wessling, *Macromolecules* 39, **2006**, 9234–9242
- [214] M. Aguilar-Vega und D. R. Paul, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 31(11), **1993**, 1577–1589

- [215] Y. C. Jean, X. Lu, Y. Lou, A. Bharathi, C. S. Sundar, Y. Lyu, P. H. Hor und C. W. Chu, *Physical Review B* 45(20), **1992**, 12126–12129
- [216] S. Goh, J. Zheng und S. Lee, *Polymer* 41(24), **2000**, 8721–8724
- [217] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski und D. Vofsi, *Journal of Applied Polymer Science* 18(7), **1974**, 1969–1986
- [218] C. J. Hawker, *Macromolecules* 27(17), **1994**, 4836–4837
- [219] B. D. Bhide und S. A. Stern, *Journal of membrane science* 62(1), **1991**, 13–35
- [220] P. Zoller und H. H. Hoehn, *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition* 20(8), **1982**, 1385–1397
- [221] P. Zoller und D. Walsh, *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*, CRC Press, **1995**
- [222] O. M. Ilinitch, V. B. Fenelonov, A. A. Lapkin, L. G. Okkel, V. V. Terskikh und K. I. Zamaraev, *Microporous and Mesoporous Materials* 31(1-2), **1999**, 97–110
- [223] G. Golemme, J. Nagy, A. Fonseca, C. Algieri und Y. Yampolskii, *Polymer* 44(17), **2003**, 5039–5045
- [224] K. Hagiwara, T. Ougizawa, T. Inoue, K. Hirata und Y. Kobayashi, *Radiation Physics and Chemistry* 58(5-6), **2000**, 525–530
- [225] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* 318(6042), **1985**, 162–163
- [226] S. Margadonna und K. Prassides, *Journal of Solid State Chemistry* 168(2), **2002**, 639–652
- [227] R. Haddon, *Accounts of Chemical Research* 25(3), **1992**, 127–133
- [228] J. H. Schön, C. Kloc und B. Batlogg, *Nature* 408, **2000**, 549–552
- [229] C. Wang, Z. Guo, S. Fu, W. Wu und D. Zhu, *Progress in Polymer Science* 29(11), **2004**, 1079–1141
- [230] C. Giusca, M. Baibarac, S. Lefrant, O. Chauvet, I. Baltog, A. Devenyi und R. Manaila, *Carbon* 40(9), **2002**, 1565–1574
- [231] G. A. Polotskaya, S. V. Gladchenko und V. N. Zgonnik, *Journal of Applied Polymer Science* 85(14), **2002**, 2946–2951
- [232] G. A. Polotskaya, D. V. Andreeva und G. K. El'yashevich, *Technical Physics Letters* 25(7), **1999**, 555–557
- [233] G. A. Polotskaya, S. V. Gladchenko, A. V. Pen'kova, V. M. Kuznetsov und A. M. Toikka, *Russian Journal of Applied Chemistry* 78(9), **2005**, 1468–1473

- 
- [234] H. Cong, J. Zhang, M. Radosz und Y. Shen, *Journal of Membrane Science* 294(1-2), **2007**, 178–185
- [235] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* 347(6291), **1990**, 354–358
- [236] H.-E. Schaefer, M. Forster, R. Würschum, W. Krätschmer und D. R. Huffman, *Phys. Rev. B* 45(20), **1992**, 12164–12166
- [237] S. Ishibashi, N. Terada, M. Tokumoto, N. Kinoshita und H. Ihara, *Hyperfine Interactions* 84(1), **1994**, 413–419
- [238] Y. Ito, Y. Iwasa, N. M. Tuan und S. Moriyama, *Journal of Chemical Physics* 115(10), **2001**, 4787–4790
- [239] Y. Ito und T. Suzuki, *Physical Review B* 60(23), **1999**, 15636–15638
- [240] M. J. Puska und R. M. Nieminen, *Journal of Physics: Condensed Matter* 4(10), **1992**, L149–L156
- [241] S. Dannefaer, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 61(1), **1995**, 59–63
- [242] C. S. Sundar, A. Bharathi, M. Premila, P. Gopalan und Y. Hariharan, *Materials Science Forum* 255–257, **1997**, 199–203
- [243] C. Brink, L. H. Andersen, P. Hvelplund, D. Mathur und J. D. Voldstad, *Chemical Physics Letters* 233(1-2), **1995**, 52–56
- [244] S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley, *Chemical physics letters* 139(3-4), **1987**, 233–238
- [245] X. Zhang, Q. Li, J. B. Ingels, A. C. Simmonett, S. E. Wheeler, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schafer III und F. A. Cotton, *Chemical communications* 7(7), **2006**, 758–760
- [246] F. Leclercq, P. Damay, M. Foukani, P. Chieux, M. C. Bellissent-Funel, A. Rassat und C. Fabre, *Phys. Rev. B* 48(4), **1993**, 2748–2758
- [247] O. M. Osiele, D. T. Britton, M. Hailing, P. Sperr, M. Topic, S. E. Shaheen und H. M. Branz, *Materials Science Forum* 445, **2004**, 337–339
- [248] O. M. Osiele, D. T. Britton, M. Harting, P. Sperr, M. Topic, S. E. Shaheen und H. M. Branz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338-340, **2004**, 612–616
- [249] P. N. Lavrenko, N. P. Evlampieva, D. M. Volokhova, L. V. Vinogradova, E. Melenevskaya und V. N. Zgonnik, *Polymer science. Series A* 44(2), **2002**, 173–178
- [250] K. Inoue, *Progress in Polymer Science* 25(4), **2000**, 453–571
- [251] C. Gao und D. Yan, *Progress in Polymer Science* 29(3), **2004**, 183–275

- [252] D. K. Smith und F. Diederich, in “Dendrimers II - Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry”, , herausgegeben von F. Vögtle, Springer Berlin / Heidelberg, Bd. 210 von *Topics in Current Chemistry*, Kap. Supramolecular Dendrimer Chemistry: A Journey Through the Branched Architecture, **2000**, S. 183–227
- [253] S. Nummelin, M. Skrifvars und K. Rissanen, in “Dendrimers II - Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry”, , herausgegeben von F. Vögtle, Springer Berlin, Bd. 210, **2000**, S. 1–67
- [254] D. M. Sterescu, D. F. Stamatialis, E. Mendes, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel und M. Wessling, *Macromolecules* **40**, **2007**, 5400–5410
- [255] A. Hult, E. Malmstrom, M. Johansson und K. Sorensen, “Dendritic macromolecule and process for preparation thereof”, **1995**, US Patent 5,418,301
- [256] E. Malmström, M. Johansson und A. Hult, *Macromolecular Chemistry and Physics* **197**(10), **1996**, 3199–3207
- [257] H. Magnusson, E. Malmstrom und A. Hult, *Macromolecules* **33**(8), **2000**, 3099–3104
- [258] M. E. Mackay und G. Carmezini, *Chemistry of Materials* **14**(2), **2002**, 819–825
- [259] R. Rittinge, *Free Volume Characterization of Hyperbranched Polymers*, Bachelor thesis, Lund University, **2002**
- [260] S.-Y. Kwak, C. He, T. Suzuki und S.-H. Lee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **42**(15), **2004**, 3853–3859
- [261] W. Gong, B. Wang, N. Qi, D.-Y. Yan und Y.-Y. Mai, *Macromolecules* **38**(23), **2005**, 9644–9649
- [262] J. Lange, E. Stenroos, M. Johansson und E. Malmstrom, *Polymer* **42**(17), **2001**, 7403–7410
- [263] S. Whitaker, *AIChE Journal* **34**(4), **1988**, 679–683
- [264] T. Marek, K. Suvegh, A. Vertes, A. Ernst, R. Bauer, T. Weil, U. Wiesler, M. Klapper und K. Mullen, *Radiation Physics and Chemistry* **67**(3-4), **2003**, 325–330
- [265] P. Resnick und W. Buck, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, John Wiley & Sons, Cichester, Kap. Teflon AF Amorphous Fluoropolymers, **1997**, S. 397–419
- [266] U. Michel, P. Resnick, B. Kipp und J. M. DeSimone, *Macromolecules* **36**, **2003**, 7107–7113
- [267] S. Nemser und I. Roman, “Perfluorodioxole membranes”, **1991**, US Patent 5,051,114
- [268] A. M. Polyakov, L. E. Starannikova und Y. P. Yampolskii, *Journal of Membrane Science* **216**(1-2), **2003**, 241–256
- [269] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman und Y. P. Yampolskii, *Macromolecules* **32**(25), **1999**, 8427–8440

- [270] T. C. Merkel, I. Pinnau, R. Prabhakar und B. D. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Kap. Gas and Vapor Transport Properties of Perfluoropolymers, **2006**, S. 251–270
- [271] D. Fluoroproducts, “Product Information Teflon AF amorphous fluoropolymers”, **1998**
- [272] I. Pinnau und L. G. Toy, *Journal of Membrane Science* *109*(1), **1996**, 125–133
- [273] Y. P. Yampol’skii, V. G. Berezkin, T. P. Popova, A. P. Korikov, B. D. Freeman, V. I. Bondar und T. C. Merkel, *Polymer Science, Series A* *42*(6), **2000**, 679–688
- [274] W. J. Davies und R. A. Pethrick, *European Polymer Journal* *30*(11), **1994**, 1289–1293
- [275] Y. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman und Y. P. Yampolskii, *Macromolecules* *35*, **2002**, 9513–9522
- [276] A. Singh, V. Bondar, S. Dixon, B. Freeman und A. Hill, *Proceedings of the American Chemical Society Division of Polymeric Materials: Science and Engineering* *77*, **1997**, 316–317
- [277] V. P. Shantarovich, *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* *2*(1-2), **2001**, R23–R26
- [278] W. Brandt, S. Berko und W. W. Walker, *Phys. Rev.* *120*(4), **1960**, 1289–1295
- [279] H. A. Hristov, B. Bolan, A. F. Yee, L. Xie und D. W. Gidley, *Macromolecules* *29*, **1996**, 8507–8516
- [280] G. Dlubek, J. Pionteck, M. Sniegocka, E. M. Hassan und R. Krause-Rehberg, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* *45*(18), **2007**, 2519–2534
- [281] A. V. Tokarev, G. N. Bondarenko und Y. P. Yampol’skii, *Polymer Science, Ser. A* *49*(8), **2007**, 909–920
- [282] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown und D. Fritsch, *Journal of Membrane Science* *251*, **2005**, 263–269
- [283] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds und D. Fritsch, *Chemistry - A European Journal* *11*(9), **2005**, 2610–2620
- [284] P. M. Budd, *Science* *316*(5822), **2007**, 210–211
- [285] M. Heuchel, persönliche Mitteilung
- [286] N. B. McKeown und P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* *35*, **2006**, 675–683
- [287] P. M. Budd, N. B. McKeown und D. Fritsch, *J. Mater. Chem.* *15*, **2005**, 1977–1986
- [288] R. Lima de Miranda, *Temperature Dependence of the Free Volume in Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM)*, Master Thesis, Lehrstuhl für Materialverbunde, Technische Fakultät der Universität Kiel, **2006**

- [289] D. Fritsch, persönliche Mitteilung
- [290] G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron und N. L. Allan, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17(4), **2005**, R217–R252
- [291] M. Mukherjee, M. Bhattacharya, M. K. Sanyal, T. Geue, J. Grenzer und U. Pietsch, *Phys. Rev. E* 66(6), **2002**, 061801
- [292] T. P. Russell, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22(6), **1984**, 1105–1117
- [293] M. Ree, K.-J. Chen, D. P. Kirby, N. Katzenellenbogen und D. Grischkowsky, *Journal of Applied Physics* 72(5), **1992**, 2014–2021
- [294] E. Limpert, W. Stahel und M. Abbt, *BioScience* 51(5), **2001**, 341–352
- [295] G. Dlubek, E. M. Hassan, R. Krause-Rehberg und J. Pionteck, *Physical Review E* 73, **2006**, 031803–1–031803–14
- [296] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, Hoboken NJ, 8 Aufl., **2005**
- [297] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter und A. J. Epstein, *Synthetic Metals* 18(1), **1987**, 285–290
- [298] B. Wessling, *Synthetic Metals* 93(2), **1998**, 143–154

## Publikationen

Folgende bis heute erschienene oder zur Veröffentlichung eingereichte Publikationen enthalten Ergebnisse, die auch in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden:

1. D. M. Sterescu, D. F. Stamatialis, E. Mendes, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel und M. Wessling, „Boltorn-Modified Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Gas Separation Membranes“ *Macromolecules* **40**, **2007**, 5400–5410
2. R. Lima de Miranda, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, D. Fritsch, V. Abetz, P. M. Budd, J. D. Selbie, N. B. McKeown und B. S. Ghanem, „Unusual temperature dependence of the positron lifetime in a polymer of intrinsic microporosity“ *physica status solidi - Rapid Research Letters* **5**, **2007**, 190–192
3. M. Rudel, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, Yu. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich und G. Dlubek, „Temperature dependence of positron annihilation lifetimes in high permeability polymers: amorphous Teflons AF“, *Macromolecules – zur Veröffentlichung akzeptiert*
4. J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, D. M. Sterescu, D. F. Stamatialis und M. Wessling, „Free volume in C<sub>60</sub> modified PPO polymer membranes by positron annihilation lifetime spectroscopy“, *The Journal of Physical Chemistry*, im Druck

Weiterhin sind mit meiner Beteiligung folgende weitere Publikationen am Lehrstuhl für Materialverbunde entstanden, deren Inhalt nicht in die vorliegende Dissertation eingeflossen sind:

5. J. Kruse, K. Dolgner, H. Greve, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**(23), **2006**, 5086–5090
6. J. Kruse, J. Kanzow, K. Rätzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn und D. Hofmann, *Macromolecules* **38**, **2005**, 9638–9643
7. J. Kruse, J. Kanzow, K. Rätzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn und D. Hofmann, *Membrane News* **66**, **2004**, 51
8. K. Koziol, K. Dolgner, N. Tsuboi, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, S. Deki und F. Faupel, *Macromolecules* **37**(6), **2004**, 2182–2185
9. A. Biswas, Z. Márton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Czank und F. Faupel, *Solid State Phenomena* **94**, **2003**, 285
10. S.-J. Ding, V. Zaporojtchenko, J. Kruse, J. Zekonyte und F. Faupel, *Applied Physics A* **76**(5), **2003**, 851–856
11. A. Biswas, Z. Márton, J. Kruse, J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, F. Faupel und T. Strunskus, *Nano Letters* **3**(1), **2003**, 69–73

Darüberhinaus sind unter meiner Beteiligung an der Anleitung folgende Abschlussarbeiten am Lehrstuhl für Materialverbunde entstanden:

- Michael Rudel, Diplomarbeit: „Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Freien Volumens an Teflon AF1600 und Teflon AF2400 mittels Positronenlebenszeitspektroskopie“, Juli 2006
- Rodrigo Lima de Miranda, Master Thesis: „Temperature Dependence of the Free Volume in Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM)“, Juli 2006
- Mutlu Iskender Muglali, Master Thesis: „Positron Annihilation and Free Volume in Miscible Polystyrene (PS) / Polyethyl methacrylate (PEMA) Blends“, April 2007

# A Verteilungsfunktionen: mathematische Grundlagen und Berechnungen

Im Kapitel 3.4 wurde die Option von Programmen zu PAL-Spektrenanalyse erläutert, Zerfallsraten bzw. Lebensdauerkomponenten als logarithmische Normalverteilungen zu betrachten. Dieses Kapitel liefert einen Überblick über die Ansätze und Rechenschritte, die die Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen von Lebensdauer, Zerfallsrate, Lochradius und Lochvolumen erlauben.

In der logarithmischen Normalverteilung ist der Logarithmus einer Zufallsvariablen normalverteilt. Während die reguläre Normalverteilung auf ein additives Zusammenwirken vieler Zufallsgrößen zurückzuführen ist, basiert die logarithmische Normalverteilung auf multiplikativem Zusammenwirken. Anwendungen in der Wissenschaft sind in vielen Bereichen bekannt [294].

## A.1 Die logarithmische Normalverteilung

Im Abschnitt 3.4.1 wurde die Verteilung einer Zerfallsrate im Programm LT9.0 als logarithmische Normalverteilung angegeben. Aufgrund der Asymmetrie der Verteilung ist es für den ungeübten Betrachter nicht immer einfach, sich eine Vorstellung über die Form der Verteilung zu machen, zumal da meist statt der Parameter  $\ln(\frac{1}{\tau_0})$  und  $\sigma_0$  (in mathematischen Nachschlagewerken häufig als  $\mu$  und  $\sigma$  angegeben) der Erwartungswert und die Standardabweichung verwendet werden.

Eine praktische Hilfe bieten in diesem Fall Computerprogramme mit Funktionsdarstellung, auch im Internet lassen sich Applikationen finden, die einfache Plots ausgeben und die logarithmische Normalverteilung bereits als Grundfunktion anbieten. Die überwiegende Zahl dieser Programme wiederum benötigt als Eingabe die „Original-“Parameter der logarithmischen Normalverteilung. Da der griechische Buchstabe  $\sigma$  bereits verwendet wird und in dieser Arbeit für die Dispersion (also die Standardabweichung) der Verteilung steht, werden die Verteilungsparameter im Folgenden mit  $\tilde{\mu}$  und  $\tilde{\sigma}$  bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion lautet folglich

$$\alpha_\lambda(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \tilde{\sigma}} \exp\left(-\frac{(\ln(\lambda) - \tilde{\mu})^2}{2 \tilde{\sigma}^2}\right) \frac{1}{\lambda}. \quad (\text{A.1})$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Vernichtungsraten wird im Algorithmus der Spektrenanpassung verwendet, auch zu Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Lochradien reicht die Kenntnis von  $\alpha_\lambda(\lambda)$  aus. Gerade im Bereich der Interpretation und

Diskussion von Rohdaten allerdings ist statt der Vernichtungsratendichtefunktion  $\alpha_\lambda(\lambda)$  eher die Lebensdauerdichtefunktion  $\alpha_\tau(\tau)$  von Interesse. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Zerfallsrate im Bereich  $\lambda + d\lambda$  liegt, ist gleich derjenigen, dass die Lebensdauer im Bereich  $\tau + d\tau$  liegt. Folglich gilt folgende Beziehung zwischen  $\alpha_\lambda(\lambda)$  und  $\alpha_\tau(\tau)$ :

$$\alpha_\lambda(\lambda)d\lambda = -\alpha_\tau(\tau)d\tau, \quad \text{also} \quad \alpha_\tau(\tau) = -\alpha_\lambda(\lambda)\frac{d\lambda}{d\tau} = \alpha_\lambda(\lambda)\lambda^2 = \alpha_\lambda(\tau(\lambda))\frac{1}{\tau^2} \quad (\text{A.2})$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass  $\alpha_\lambda$  und  $\alpha_\tau$  eben nicht identisch sind, schon die Forderung der Normierung, dass  $\int_0^\infty \alpha_\lambda d\lambda = \int_0^\infty \alpha_\tau d\tau = 1$  sein muss, macht diesen Umstand plausibel. Insbesondere geht aus Gleichung (A.2) hervor, dass auch die Lebensdauerdichtefunktion logarithmisch normalverteilt ist.

Schließlich kann in diesem Zusammenhang weiterhin die Verbindung zwischen  $\lambda_0$  und  $\tau_0$  aufgezeigt werden. Es wurde bereits angegeben, dass bei  $\ln(\frac{1}{\tau_0})$  bzw.  $\ln(\lambda_0)$  das Maximum der Funktion  $\alpha_\lambda(\lambda) \cdot \lambda$  liegt. Für diesen Fall wiederum ergibt sich

$$\alpha_\lambda \cdot \lambda = \alpha_\lambda \cdot \lambda^2 \cdot \tau = \alpha_\tau \cdot \tau, \quad (\text{A.3})$$

so dass bei  $\ln(\tau_0)$  das Maximum von  $\alpha_\tau \cdot \tau$  liegt.

Um nun Plotprogramme nutzen zu können, sind die Ausgabeparameter von LT9.0 zu konvertieren. Die Berechnung des Erwartungswerts der Verteilung wurde bereits in Gleichung (3.14) (Seite 41) vorgestellt. Es gilt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right) = \exp\left(\tilde{\mu} + \frac{\tilde{\sigma}^2}{2}\right). \quad (\text{A.4})$$

Die Standardabweichung, deren Quadrat die Varianz der Verteilung ist, wurde ebenfalls bereits angegeben in Gleichung (3.15):

$$\sigma^2 = \tau^2 (\exp(\sigma_0^2) - 1) = \tau^2 (\exp(\tilde{\sigma}^2) - 1). \quad (\text{A.5})$$

Dieser Ausdruck lässt sich umformen, so dass sich aus den bekannten Werten  $\tau$  und  $\sigma$  der Parameter  $\tilde{\sigma}$  ergibt.

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \tau^2 (\exp(\tilde{\sigma}^2) - 1) \\ \exp(\tilde{\sigma}^2) - 1 &= \frac{\sigma^2}{\tau^2} \\ \exp(\tilde{\sigma}^2) &= \frac{\sigma^2}{\tau^2} + 1 \\ \tilde{\sigma}^2 &= \ln\left(\frac{\sigma^2}{\tau^2} + 1\right) \end{aligned}$$

reines PPO				PPO + C <sub>60</sub>			
$\tau$	$\sigma$	$\tilde{\mu}$	$\tilde{\sigma}$	$\tau$	$\sigma$	$\tilde{\mu}$	$\tilde{\sigma}$
3,1 ns	1,7 ns	1 ln(ns)	0,51	5,4 ns	7,2 ns	1,16 ln(ns)	1,01

**Tabelle A.1:** Vergleich der LT9.0-Ergebnisse und der zugehörigen Parameter der logarithmischen Normalverteilung für zwei experimentell ermittelte Spektren von reinem PPO und PPO mit 1 wt% C<sub>60</sub>.

Also ergibt sich für die Berechnung von  $\tilde{\sigma}$ :

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\ln \left( \frac{\sigma^2}{\tau^2} + 1 \right)} \quad (\text{A.6})$$

Mit dem nun bekannten  $\tilde{\sigma}$  lässt sich auch Gleichung (A.4) so auflösen, dass der Verteilungsparameter  $\tilde{\mu}$  aus den Ausgabewerten von LT9.0 berechnet werden kann:

$$\begin{aligned} \tau &= \exp \left( \tilde{\mu} + \frac{\tilde{\sigma}^2}{2} \right) \\ \ln \tau &= \tilde{\mu} + \frac{\tilde{\sigma}^2}{2} \\ \tilde{\mu} &= \ln \tau - \frac{\tilde{\sigma}^2}{2} \end{aligned}$$

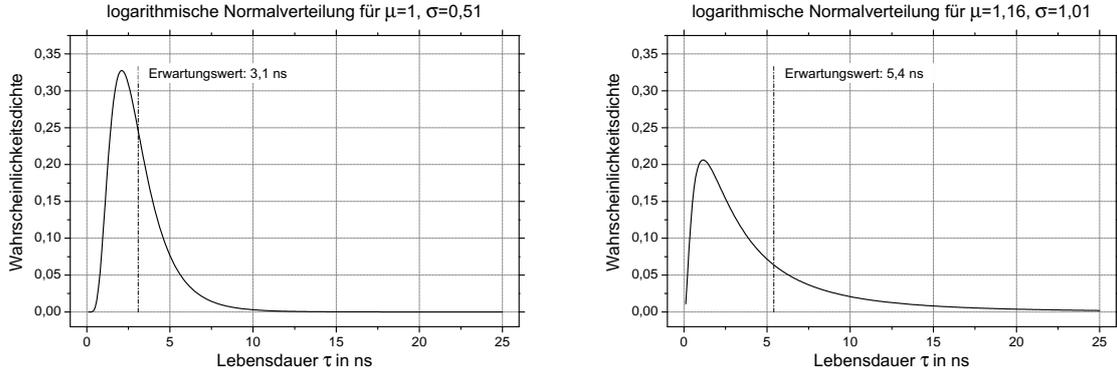
Einsetzen führt zum Ausdruck für den Parameter  $\tilde{\mu}$ :

$$\tilde{\mu} = \ln \tau - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\sigma^2}{\tau^2} + 1 \right) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\mu} = \ln \left( \frac{\tau}{\sqrt{\frac{\sigma^2}{\tau^2} + 1}} \right) \quad (\text{A.7})$$

Aus den Gleichungen (3.13), A.6 und A.7 ergibt sich, dass der Parameter  $\tilde{\mu}$  die Einheit ln(s) trägt,  $\tilde{\sigma}$  hingegen ist einheitslos.

Im Folgenden werden die resultierenden Verteilungsparameter für typische, in der vorliegenden Arbeit aufgetretene Wertepaare  $\tau$  und  $\sigma$  berechnet. Die Auftragung der Verteilung ist damit einfach möglich und kann die Form der Wahrscheinlichkeitsdichte aufzeigen. Als Beispiel für die Visualisierung wurden die Ergebnisse der Analyse von reinem PPO (aus Chlorbenzin, vgl. Abschnitt 4.4.1) und der dreikomponentigen Analyse von PPO mit C<sub>60</sub>-Zugabe (dispergiert, s. Abschnitt 4.4.2). Die LT9.0-Ergebnisse und die berechneten Verteilungsparameter sind in Tabelle A.1 angegeben.

Anhand der erhaltenen Verteilungsparameter lassen sich schließlich die zugehörigen Graphen der Wahrscheinlichkeitsdichte auftragen.



**Abbildung A.1:** Auftragung der Wahrscheinlichkeitsdichten in Abhängigkeit der Lebensdauern. links: reines PPO mit Erwartungswert  $\tau=3,1$  ns und Standardabweichung  $\sigma=1,7$  ns; rechts: PPO mit 1 wt%  $C_{60}$  dispergiert,  $\tau=5,4$  ns und  $\sigma=7,2$  ns

## A.2 Verteilungen von Lochradien

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die mathematischen Grundlagen der Verteilungen von Positronenvernichtungsraten und -lebensdauern diskutiert. Betrachtet wurden die Fälle diskreter sowie logarithmisch normalverteilter Lebensdauervertelungen. Die Berechnung von zugehörigen Lochradien im Falle diskreter Lebensdauern ergibt sich, wie im Abschnitt 3.2 erklärt, nach dem Modell von Tao und Eldrup gemäß Gleichung (3.7) (siehe Seite 31). Dies ist möglich, da aufgrund der unendlich schmalen Verteilungsfunktion die Umskalierung von Lebensdauern zu Radien ohne Auswirkungen auf die Bildung des Erwartungswerts bleibt.

Unter der Voraussetzung logarithmisch normalverteilter Lebensdauervertelungen kann auf der Basis des Tao-Eldrup-Modells eine Radienwahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $\alpha_R(R)$  berechnet werden [38, 40, 196, 208, 210, 295]. Hierzu wird vorausgesetzt, dass wiederum die Wahrscheinlichkeit einer Zerfallsrate im Intervall  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  der Wahrscheinlichkeit entspricht, dass das Positron in einem Loch mit einem Radius im Intervall  $R$  bis  $R + dR$  zerstrahlt [208]. Es gilt folglich:

$$\alpha_R \cdot dR = -\alpha_\lambda \cdot d\lambda, \quad \text{also} \quad \alpha_R = -\alpha_\lambda \cdot \frac{d\lambda}{dR} \quad (\text{A.8})$$

Der Term  $\frac{d\lambda}{dR}$  lässt sich analytisch durch Ableitung der Lösung von Gleichung (3.6) nach dem Radius bestimmen. Die Zerfallsrate  $\lambda$  ergibt sich demnach als Funktion des Radius  $R$  zu

$$\lambda = \frac{2}{\text{ns}} \cdot \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$

Die Differentiation nach  $R$  führt dann zu folgendem Ausdruck für  $d\lambda/dR$ :

$$\frac{d\lambda}{dR} = -2 \frac{\Delta R}{(R + \Delta R)^2} \left[ \cos \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.10})$$

Damit lässt sich die Wahrscheinlichkeitsdichtenverteilungsfunktion  $\alpha_R$  bei bekannten Werten für den Erwartungswert und die Standardabweichung der Lebensdauerverteilung mit Hilfe der Gleichungen (A.9 -  $\lambda(R)$ ), (A.7 -  $\tau_0(\tau, \sigma)$ ) und (A.6 -  $\sigma_0(\tau, \sigma)$ ) berechnen:

$$\alpha_R(R) = \alpha_\lambda(\lambda(R), \tau_0(\tau, \sigma), \sigma_0(\tau, \sigma)) \cdot 2 \frac{\Delta R}{R + \Delta R} \left[ \cos \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.11})$$

Folglich ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass das Positron in einem Loch mit dem Radius  $R$  zerstrahlt, offensichtlich nicht logarithmisch normalverteilt. Abbildung A.2c) zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $\alpha_R(R)$  anhand eines Beispiels mit einem Erwartungswert  $\tau=5$  ns und einer Standardabweichung  $\sigma=1$  ns. Im Gegensatz zu den Verteilungsfunktionen der Zerfallsraten  $\alpha_\lambda$  (a) und Lebensdauern  $\alpha_\tau$  (b) erscheint  $\alpha_R(R)$  beinahe symmetrisch, ähnlich einer regulären Normalverteilung.

## A.3 Verteilungen von Lochvolumina

Häufig wird in der Literatur anstatt eines Lochradius' auch ein Lochvolumen angegeben. Wird die Lebensdauer diskret bestimmt, so ergibt sich ein Lochradius nach Gleichung (3.7) (Tao-Eldrup-Modell), dem ein Kugelvolumen zugeordnet werden kann:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$\text{bzw. } R = \left[ \frac{3}{4\pi} V \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.12})$$

Der Ansatz zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Lochvolumens im Falle logarithmisch normalverteilter Lebensdauerverteilungen folgt dem gleichen Muster, das den bisherigen Berechnungen zugrundelag. In diesem Fall wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein Positron in einem Loch mit Radius im Intervall  $R$  bis  $R + dR$  zerstrahlt, mit der Wahrscheinlichkeit gleichgesetzt, dass es in einem Loch mit Volumen zwischen  $V$  und  $V + dV$  annihiliert. Wiederum folgt

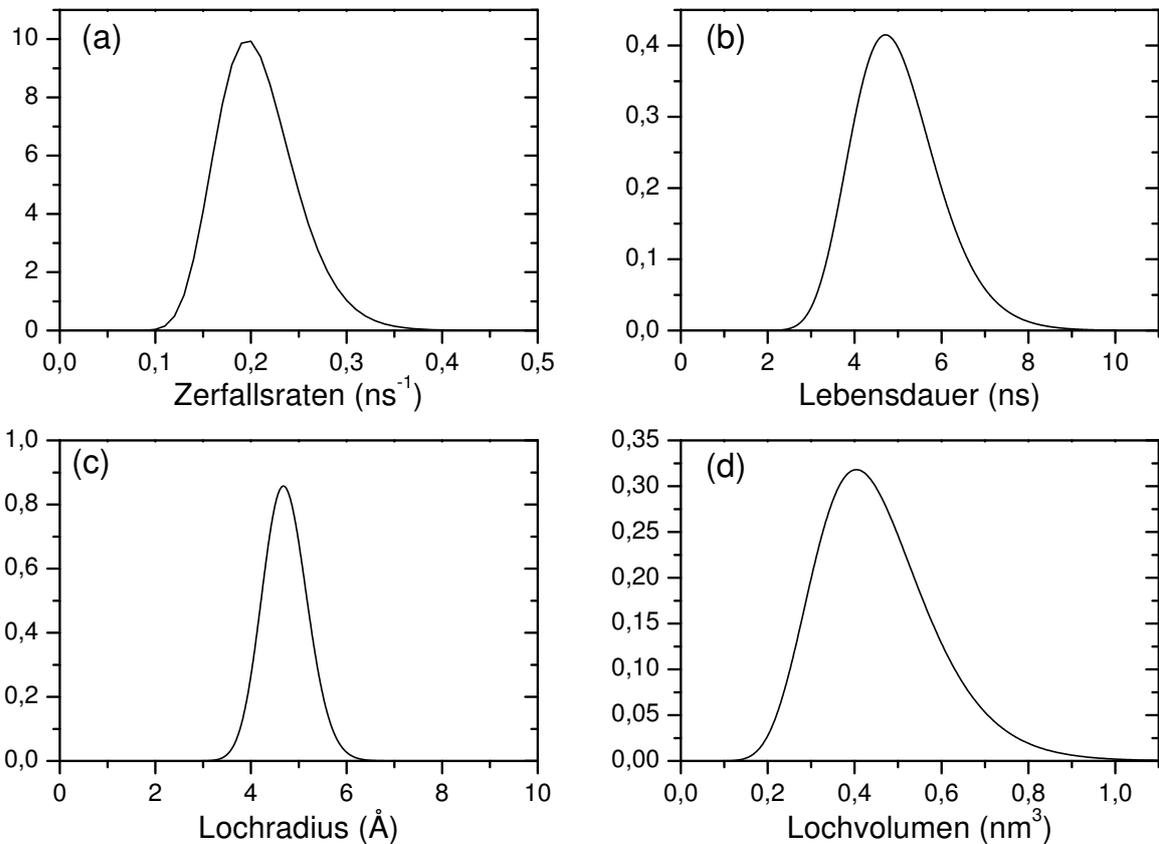
$$\alpha_R \cdot dR = \alpha_V \cdot dV$$

$$\alpha_V = \alpha_R \cdot \frac{dR}{dV} \quad (\text{A.13})$$

Einsetzen von (A.12) ergibt nach Ausführen der Differentiation den Ausdruck

$$\alpha_V(V) = \alpha_R \left( \left[ \frac{3}{4\pi} V \right]^{\frac{1}{3}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{36\pi V^2}} \quad (\text{A.14})$$

### Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen



**Abbildung A.2:** Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten (a) der Zerfallsrate  $\lambda$ , (b) der Lebensdauer  $\tau$ , des nach dem Modell von Tao und Eldrup entsprechenden Radius  $R$  und des daraus resultierenden Lochvolumens  $V$ . Alle Verteilungen basieren auf der beispielhaften Annahme, dass der Erwartungswert der Lebensdauerverteilung 5 ns, die Standardabweichung 1 ns beträgt. Zerfallsrate und Lebensdauer folgen gemäß Annahme einer logarithmischen Normalverteilung. Die Radiendichtefunktion ist annähernd normalverteilt, die Volumendichtefunktion dagegen ist deutlich schief.

Die Verteilungsfunktion erhält durch den Wechsel vom Radius zum Volumen wieder eine ausgeprägte Schiefe, wie in Abbildung A.2d) deutlich erkennbar ist.

## B Berechnung des Molekülabstands in PPO-C<sub>60</sub> Kompositmembranen

Im Abschnitt 4.5 dieser Arbeit wurde der Einfluss kovalent angebundener C<sub>60</sub>-Moleküle auf die Positroniumbildung in PPO-C<sub>60</sub>-Kompositmembranen diskutiert. Bei einem Gehalt von 2 wt% C<sub>60</sub> sinken die Intensitäten  $I_3$  und  $I_4$  der ortho-Positroniumslebensdauern auf 0,6 und 1,1 %, so dass hier von beinahe vollständiger Ps-Inhibition auszugehen ist. Eine Abschätzung des Molekülabstands kann somit Aufschluss darüber geben, auf welcher Längenskala die Ps-Bildung stattfindet.

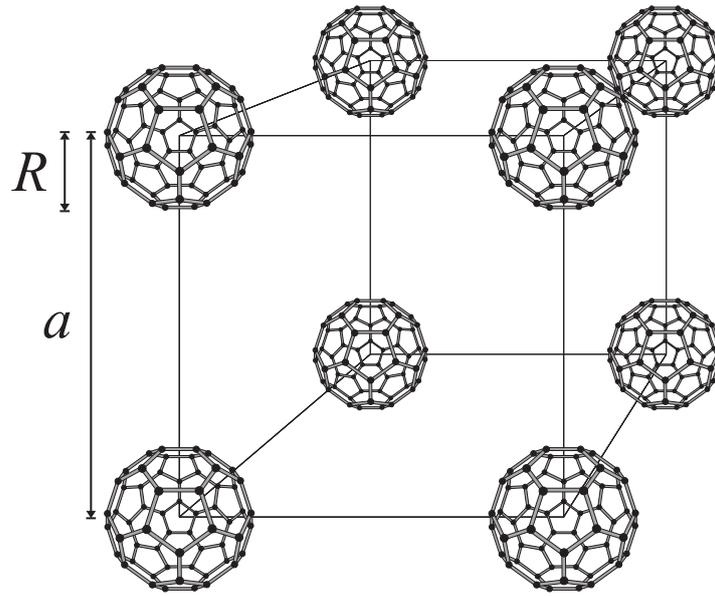
Da alle verwendeten Konzentrationsangaben in Kapitel 4 in Gewichtsprozent ausgedrückt sind, ist zunächst eine Umrechnung in Volumenanteile notwendig. Zur Vereinfachung der Abschätzung sei für geringe Konzentrationen  $M_{C_{60}}/(M_{PPO} + M_{C_{60}}) \approx M_{C_{60}}/M_{PPO}$ . Die Dichte von PPO wird in [232] mit  $1,06 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben, die Dichte von kristallinem C<sub>60</sub> beträgt nach [235]  $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ . Mit diesen Werten ergeben sich folgende Volumenanteile:

$$\frac{V_{C_{60}}}{V_{PPO}} = \frac{M_{C_{60}}}{\rho_{C_{60}}} \times \frac{\rho_{PPO}}{M_{PPO}} = \frac{M_{C_{60}}}{M_{PPO}} \times \frac{\rho_{PPO}}{\rho_{C_{60}}} \approx 0,64 \cdot \frac{M_{C_{60}}}{M_{PPO}} \quad (\text{B.1})$$

Somit ergibt sich in Näherung für das Komposit mit 2 wt% C<sub>60</sub> ein Volumenanteil der C<sub>60</sub>-Moleküle von  $0,02 \cdot 0,64 \approx 0,013$ . Als weitere Vereinfachung sei eine kubisch primitive Anordnung der C<sub>60</sub>-Moleküle im Polymer vorausgesetzt. Somit sind zur Berechnung nur der Radius  $R$  des C<sub>60</sub> und die Kantenlänge  $a$  des Würfels nötig. Abbildung B.1 stellt dieses geometrische Modell schematisch dar. Auch in dieser Betrachtung sei in Anbetracht des geringen Volumenanteils (also voraussichtlich  $R \ll a$ ) zur Vereinfachung  $a^3 - \frac{4}{3}\pi R^3 \approx a^3$  angenommen (es befindet sich  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  Kugel in der Einheitszelle).

Weiterhin wird für die Abschätzung ein Radius für das C<sub>60</sub>-Molekül benötigt. In diesem Falle ist eine Vereinfachung auf den Radius der Atompositionen (3,55 Å nach [236, 246]) nicht sinnvoll, da die Ausdehnung der Kohlenstoffatome auf diesen Positionen nicht berücksichtigt würde. Stattdessen wird der Radius herangezogen, den das Molekül im kubisch flächenzentrierten (fcc) Kristall (also dem entsprechenden C<sub>60</sub>-Fullerit) nach dem Modell aneinander angrenzender harter Kugeln einnimmt (vgl. [296]). Die fcc-Einheitszelle hat nach [215] eine Kantenlänge von 14,2 Å, die Flächendiagonale ergibt sich zu  $4R$ . Somit gilt:

$$\begin{aligned} 4R &= \sqrt{2} \cdot 14,2 \text{ \AA} \\ R &= \frac{14,2}{2\sqrt{2}} \text{ \AA} \approx 5 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$



**Abbildung B.1:** Schematische Darstellung des Volumenanteils von C<sub>60</sub>-Molekülen in einem PPO-C<sub>60</sub>-Komposit. Zur Vereinfachung wurde eine kubisch primitive Anordnung gewählt, anhand derer der Abstand der C<sub>60</sub>-Moleküle voneinander sowie die Größe des Zwischenraums abgeschätzt werden kann.

Somit lässt sich die Kantenlänge des Würfels mit kubisch primitiver Verteilung der C<sub>60</sub>-Moleküle unter Verwendung der oben genannten Näherungen berechnen.

$$\begin{aligned} \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} &= 0,013 \\ a^3 &= \frac{4\pi}{3 \cdot 0,013} R^3 \\ a &= \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3 \cdot 0,013}} R \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Einsetzen des in Gleichung (B.2) bestimmten Wertes von  $R = 5 \text{ \AA}$  ergibt somit für die Kantenlänge  $a$  den Wert

$$a = 6,86 \cdot 5 \text{ \AA} = 34,3 \text{ \AA} \quad (\text{B.4})$$

Nach dieser Abschätzung ergibt sich folglich ein Abstand zwischen den C<sub>60</sub>-Molekülen auf der Würfelkante von 2,5 nm, entlang der Würfeldiagonalen  $\sqrt{3}a - 2R \approx 5 \text{ nm}$ . Unter Berücksichtigung der vielen Vereinfachungen und Näherungen in der obenstehenden Betrachtung sollten diese Werte allerdings lediglich als Anhaltspunkt für die Größenordnung des Abstandes der C<sub>60</sub>-Moleküle voneinander gelten.

Zusammengefasst sei gesagt, dass beim hier betrachteten PPO-C<sub>60</sub>-Komposit mit 2 wt% C<sub>60</sub> die C<sub>60</sub>-Moleküle voneinander einen Abstand von 3-4 nm besitzen. Bei diesem Abstand bleibt offenbar nicht ausreichend Polymervolumen zwischen den C<sub>60</sub>-Molekülen, in dem Positron und Elektron unbeeinflusst Positronium bilden könnten. In Abschnitt 4.2 wurde

---

erläutert, wie die hohe Elektronegativität von  $C_{60}$  die Ps-Bildung durch Immobilisation der freien Elektronen behindern kann. Unter der Annahme, dass die Diffusion von Positron und Elektronen ähnlich groß sei und die Positronen vom  $C_{60}$  unbeeinflusst blieben, hieße dies, dass die Elektronen im Polymer eine Diffusionsstrecke von mehreren Nanometern zurücklegen würden, bevor sie mit einem Positron Positronium bildeten. Dieser Schluss passt nicht ganz zum in Abschnitt 3.1.2 kurz angesprochenen Blob-Modell, nach dem eine ganze Wolke von durch die Thermalisation erzeugten Ladungsträgerpaaren einen Radius von gerade einmal 4 nm besitzt.

Weiterhin ist die Möglichkeit zu betrachten, dass das  $C_{60}$  auch ein Positron immobilisiert, so dass dieses kein Positronium bilden kann. Dies würde wiederum bedeuten, dass das Positron vor der Ps-Bildung eine Diffusionsstrecke von mehreren Nanometern zurücklegt. Cao et al. haben gemessen, wie viele Positronen eines niederenergetischen Positronenstrahls zur Probenoberfläche zurückdiffundieren, und daraus eine Diffusionslänge von  $6,8 \pm 1,1$  nm berechnet [120]. Diese Diffusionslänge würde im vorliegenden Modell bedeuten, dass das Positron mit hoher Wahrscheinlichkeit ein  $C_{60}$ -Molekül antreffen würde. Wahrscheinlicher noch ist es, dass beide Varianten zutreffen und sowohl Elektron als auch Positron in ihrer Diffusion behindert werden, wenn auch in verschiedenem Maße.

Schließlich wurde im Abschnitt 3.1.3 auch eine mögliche Beweglichkeit des Positroniums diskutiert. Es wäre somit denkbar, dass das Ps zu einem  $C_{60}$ -Molekül diffundiert und dort einer Form von Chemical Quenching unterliegt. Dies würde jedoch gegenüber bisherigen Erkenntnissen eine ungewöhnlich hohe Beweglichkeit des Ps bedeuten. Selbst in den experimentellen Arbeiten, die nicht davon ausgehen, dass das Ps nach der Bildung in seinem Loch verbleibt, wird die Diffusionslänge mit ca. 1 nm deutlich geringer angegeben [139].



# C PALS in leitfähigen Polymeren

Thema der vorliegenden Arbeit ist das mit der PALS gemessene freie Volumen in Membranpolymeren. Daneben wurden viele verschiedene weiterte Polymeren aus unterschiedlichen Klassen und Anwendungsbereichen untersucht, deren Ergebnisse nicht in diese Arbeit eingeflossen sind. Eine dieser Untersuchungen soll in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

Bereits in Kapitel 3.1.2 war auf Messungen an Polyanilin hingewiesen worden. Polyanilin ist ein bekanntes leitfähiges Polymer [297] und wurde auch bereits mit der PALS untersucht [112]. Es wird vermutet, dass die Leitfähigkeit in Polyanilinfilmen signifikant mit der Mikrostruktur im Polymer zusammenhängt. Darauf aufbauend sollte in diesen Untersuchungen festgestellt werden, ob das freie Volumen im Polyanilin mit der PALS messbar ist und gegebenenfalls eine Korrelation mit der Leitfähigkeit aufweist.

Polyanilinfilme wurden von der Firma Ormecon im Rahmen einer Forschungskoope-ration mit dem Lehrstuhl für Materialverbunde zur Verfügung gestellt. Ormecon hat eine Methode entwickelt, das unlösliche Polyanilin in Dispersion zu bringen [298], und vertreibt solche Dispersionen erfolgreich kommerziell für verschiedene Anwendungen. Zur Untersuchung standen zwei Polyanilinfilme mit einer nominellen Leitfähigkeit von 80 S/cm und 400 S/cm mit einer Filmdicke von jeweils ca. 100  $\mu\text{m}$  bereit.

## Allgemeine Ergebnisse der PALS an Polyanilin

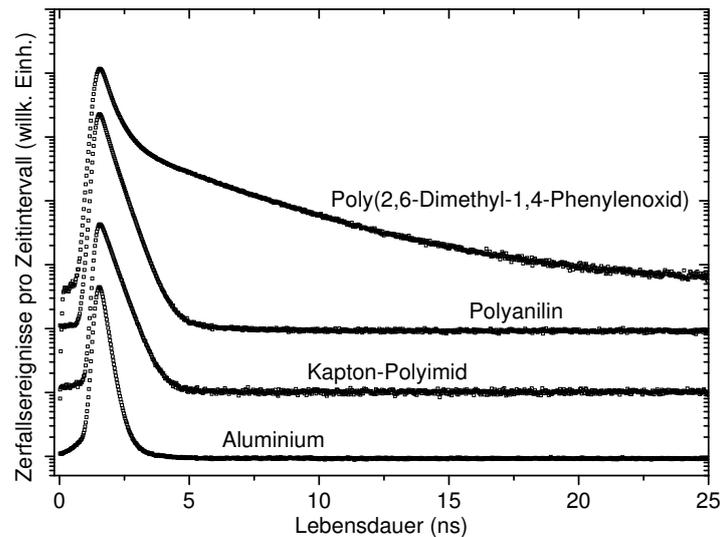
Ein PAL-Spektrum der Polyanilin-Probe mit 400 S/cm ist in Abbildung C.1 im Vergleich mit denen ausgewählter anderer Materialien dargestellt. Ein aus Kapitel 4 übernommenes Spektrum von Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylenoxid) zeigt die für die meisten Polymere typische Spektrenform mit einer langen, flachen Flanke der Pick-Off-Annihilation des ortho-Positroniums.

Das Polyanilin-Spektrum ähnelt von der Form sehr dem des Kapton-Polyimids. Das zum Vergleich ganz unten im Diagramm aufgetragene Spektrum einer Aluminiumprobe weist ebenfalls eine ähnliche Form auf, besitzt aber offensichtlich eine deutlich kürzere Lebensdauer (in der Regel ca. 165 ps). Kapton ist dafür bekannt, dass kein Positronium gebildet wird (vgl. Abschnitt 3.3.1). In Aluminium wird aufgrund des metallischen Charakters kein Positronium gebildet.

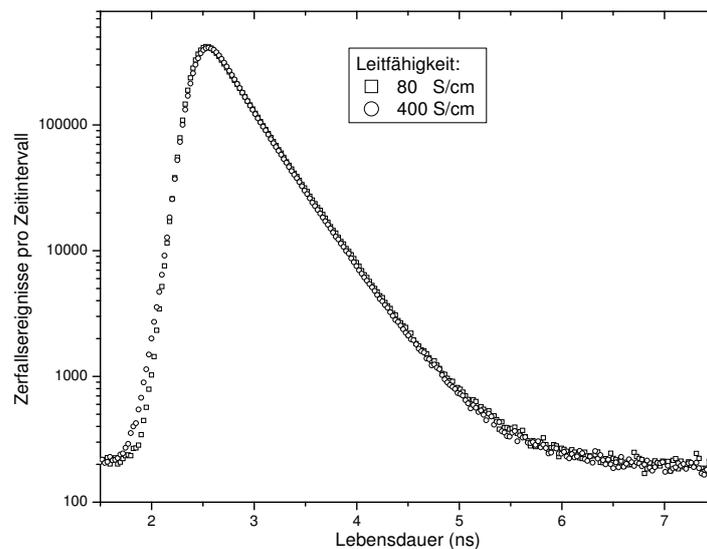
Polyanilin besitzt eine hohe Leitfähigkeit. Diese lässt erwarten, dass wie in Metallen durch Ladungsabschirmung kein Positronium gebildet wird. Dass die Elektronendichte dennoch geringer ist als in Metallen, zeigt die deutlich höhere Lebensdauer.

## Einfluss der Leitfähigkeit

Bei einem Unterschied in der Leitfähigkeit zweier Polyanilinfilme ist davon auszugehen, dass entweder die Ladungsträgerdichte oder deren Beweglichkeit im Film mit der höheren



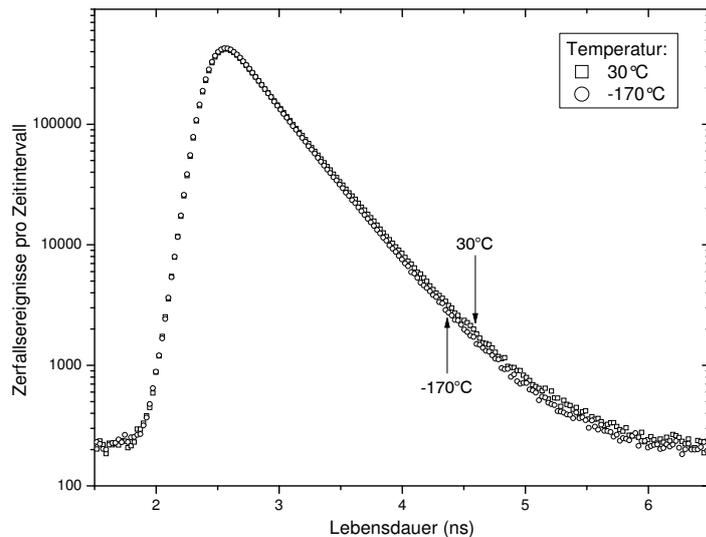
**Abbildung C.1:** PAL-Spektren im Vergleich: oben ein Spektrum des in dieser Arbeit untersuchten PPO-Membranpolymers, dann Polyanilin, darunter Kapton-Polyimid und ein Spektrum einer geglähten Reinstaluminiumprobe. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung C.2:** Vergleich der PAL-Spektren zweier Polyanilinfilme mit verschiedenen Leitfähigkeiten. Die Spektren liegen beinahe exakt aufeinander und erlauben keine Aussage über einen Einfluss der Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit größer ist. Folglich wurde untersucht, ob sich durch die unterschiedliche Leitfähigkeit eine Änderung in den PALs-Spektren zeigt.

Zwei Spektren der Proben mit 80 S/cm und 400 S/cm sind in Abbildung C.2 aufgetragen. Die Spektren liegen beinahe exakt aufeinander; am deutlichsten ist noch anhand der



**Abbildung C.3:** Vergleich der PAL-Spektren von Polyanilin (80 S/cm) bei 30 °C (□) und -170 °C (○). die Probe bei tiefer Temperatur weist offensichtlich eine kürzere Positronenlebensdauer auf; eine lange Lebensdauer größer als 1 ns ist nicht hinzugekommen.

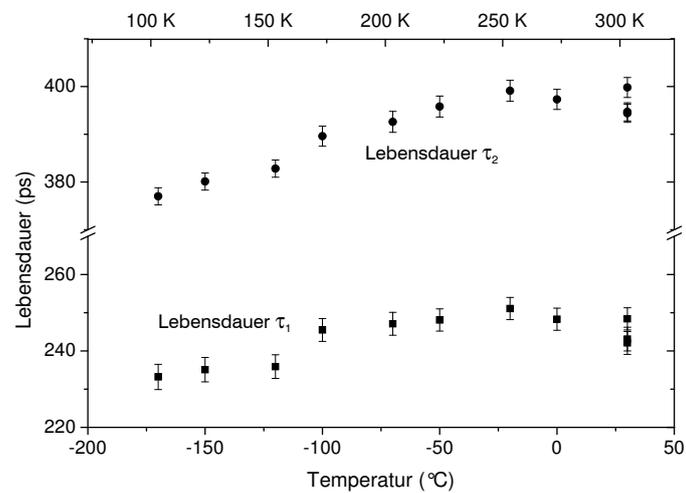
linken Flanke der Spektren zu erkennen, dass die beiden Messungen an verschiedenen Messständen mit einem unterschiedlichen Verhalten bei kürzesten Zeitspannen durchgeführt wurden. Ein Unterschied in den Lebensdauern ist nicht signifikant feststellbar.

## Temperaturabhängigkeit der PALS-Ergebnisse

Da die Leitfähigkeit auf der Leitfähigkeit der konjugierten Polymerkette und Sprungprozessen zwischen den Molekülen beruht, wurde anschließend untersucht, ob die Positronenlebensdauer durch die Temperatur beeinflussbar ist. Ausgehend von der Annahme, dass die Leitfähigkeit des Polyanilin die Bildung von Positronium unterbindet, könnte eine Immobilisierung der Ladungsträger durch Abkühlung dazu führen, dass bei tiefen Temperaturen doch eine lange o-Ps-Lebensdauer im Spektrum erschiene.

Mit Hilfe des Flüssigstickstoffgekühlten Probenhalters, der auch für die Experimente in Kapitel 7 verwendet wurde, wurde eine Probe des Polyanilinfilms mit 80 S/cm bei Temperaturen zwischen -170 °C und 30 °C untersucht. Jeweils ein Spektrum bei diesen beiden Temperaturen ist in Abbildung C.3 gezeigt. Die Abbildung zeigt hier einen sichtbaren Unterschied in der Lebensdauer. Die Lebensdauer bei -170 °C ist allerdings noch kürzer als bei 30 °C, eine lange Lebensdauer ist offenbar nicht hinzugekommen.

Die entsprechende Auftragung der Ergebnisse einer zweikomponentigen Spektrenauswertung ist in Abbildung C.4 gezeigt. Bis -20 °C steigen beide Lebensdauerkomponenten annähernd linear mit der Temperatur an, oberhalb dieser Temperatur flacht die Kurve ab.



**Abbildung C.4:** Auftragung der Positronenlebensdauern in Polyanilin (80 S/cm) in Abhängigkeit der Temperatur. Es wurde eine Spektrenauswertung mit 2 freien Lebensdauerkomponenten durchgeführt, die Fehlergrenzen geben den statistischen Fehler der Spektrenauswertung an.

## Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei meinem Betreuer PD Dr. Klaus Rätzke für die enge Zusammenarbeit, die vielen offenen Diskussionen und die wissenschaftliche Anleitung bedanken. Ebenso danke ich Prof. Dr. Franz Faupel, der als Lehrstuhlinhaber die wissenschaftliche Diskussion eng begleitet hat und durch viele Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Günter Dlubek für die vielen Erläuterungen und Diskussionen zur Interpretation von PAL-Spektren sowie für den großen Beitrag zum gemeinsamen Forschungsprojekt an Teflon AF-Membranen.

Ich danke Dr. Dana M. Sterescu, Prof. Dr. Matthias Wessling und Dr. Dimitrios F. Stamatialis von der Universität Twente für die gemeinsame Arbeit an den PPO-Kompositmembranen und die interessanten Diskussionen über Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Prof. Dr. Yuri P. Yampol'skiı danke ich herzlich für die gemeinsame Arbeit an Teflon AF und den wissenschaftlichen Austausch auch über dieses Projekt hinaus. Ebenso gilt mein Dank in diesem Zusammenhang Prof. Dr. Viktor P. Shantarovich, der besonders zur gemeinsamen Veröffentlichung der Ergebnisse beigetragen hat.

Ein weiterer herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Peter M. Budd, Dr. Detlev Fritsch und Prof. Dr. Volker Abetz für die gemeinsame Arbeit an den Polymers of Intrinsic Microporosity. Prof. Abetz möchte ich dabei besonders für die Finanzierung meiner Arbeit an diesem Thema danken.

Prof. Dr. Dieter Hofmann und Dr. Matthias Heuchel danke ich für die Kooperation und die vielen freundlichen Diskussionen zu Polymersimulationen. Auch über die gemeinsame Publikation hinaus haben sie viele hilfreiche Beiträge zu dieser Arbeit eingebracht.

Ganz besonders möchte ich Dipl.-Ing. Michael Rudel und M.Sc. Rodrigo Lima de Miranda danken, die unter meiner Aufsicht ihre Diplom- bzw. Masterarbeit angefertigt und durch ihre Experimente einen wichtigen Beitrag zu meiner Arbeit geliefert haben.

Ebenso danke ich M.Sc. Mutlu Iskender Muglali, der ebenfalls an einem meiner Forschungsprojekte im Rahmen seiner Masterarbeit mitgearbeitet hat; diese sind allerdings leider nicht in die vorliegende Arbeit eingeflossen. In diesem Zusammenhang danke ich auch PD Dr. Dirk W. Schubert für verschiedene interessante Anregungen und gemeinsame Untersuchungen.

Dr. Jörn Kanzow möchte ich sehr herzlich danken für die Einweisung in die PALS und die freundliche Begleitung auch über seine Zeit am Lehrstuhl für Materialverbunde hinaus. M.Sc. Muhammad Qasim Shaikh wird die Messapparatur von mir übernehmen, ihm danke ich besonders für die vielen Hilfestellungen, die mir beim Fertigstellen dieser Arbeit geholfen haben.

Ich danke Dipl.-Ing. Rainer Kloth für die Betreuung, Zusammenarbeit und Hilfe bei allem, was mit Computern und Elektronik zu tun hat, und besonders für die angenehme Atmosphäre im gemeinsamen Büro. Dipl.-Ing. Stefan Rehders danke ich für die Unterstützung bei allen technischen Fragestellungen.

Dr. Michael Scharnberg und Dipl.-Ing. Alexander Bartsch möchte ich für die gelegentliche Assistenz im Isotopenlabor danken, bei der Probenherstellung wie auch der

Dekontamination. Dr. Scharnberg danke ich darüberhinaus für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für viele Hilfestellungen und Denkanstöße danke ich besonders Prof. Dr. Rainer Adelong, ebenso für die freundliche Schreibtischnachbarschaft.

Allen weiteren nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Materialverbunde, besonders auch im Sekretariat, danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, ausgedehnte gemeinsame Mittagspausen und auch erholsame Aktivitäten über die wissenschaftliche Arbeit hinaus.

Schließlich danke ich meiner Freundin Kerstin für die Unterstützung und für ihre Geduld während der Entstehung dieser Arbeit.