

Durchdringungs- und Adsorptionsverhalten von Stern-Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Markus Wolkenhauer

geboren in

Bad Homburg v.d.H.

Juni 2002

Dicique beatus ante obitum nemo supremaque funera debet.

Ovid, Metamorphoses 3

Dekan:

Erster Gutachter:

Zweiter Gutachter:

Tag der Disputation: 28.08.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Meßmethoden	11
2.1	Streutheorie	11
2.1.1	Grundlagen der Streutheorie	11
2.1.2	Streuung unter streifendem Einfall	14
2.1.3	Distorted Wave Born Approximation	16
2.1.4	Die Intensität in der diffusen Streuung	18
2.1.5	Strukturfaktoren in der diffusen Streuung	19
2.1.6	Multischichtsysteme in der DBWA	20
2.1.7	Spekuläre Streuung	21
2.1.8	Datenauswertung	23
2.2	Neutronenkleinwinkelstreuung	24
2.2.1	Datenauswertung	27
2.2.2	Auflösung der Meßapparatur in Transmissionsgeometrie . .	29
2.3	Dynamische Lichtstreuung	31
2.4	Ellipsometrie	32
2.4.1	Auswertung	34
2.5	Rasterkraft-Mikroskopie	35
2.5.1	Auswertung	38

3	Polymerphysik	41
3.1	Mischungen von Polymeren	41
3.1.1	Entropische Anteile durch Architektur- und Konformations- effekte	43
3.2	Sternförmige Polymere in Lösungen	45
3.2.1	Skalenverhalten	45
3.3	Mischungen linearer und sternförmiger Polymere	50
3.3.1	Energetische Betrachtung	54
3.3.2	Konzentrationsabhängigkeiten	56
3.4	Neutronenkleinwinkelstreuung an Sternpolymeren	57
3.4.1	Guinier- und Zimm-Auswertung	57
3.4.2	Der Formfaktor für Sternpolymere nach Benoit	59
3.4.3	Die generalisierte Kratky-Auftragung	60
3.4.4	Die Dozier-Funktion	61
3.4.5	Die osmotische Kompressibilität	62
3.4.6	Der Strukturfaktor	63
3.4.7	Bestimmung des Wechselwirkungsparameters	66
3.5	Adsorption	67
3.5.1	Adsorptionskinetik	68
3.5.2	Adsorption von Sternpolymeren	70
4	Probensysteme und Instrumentarium	73
4.1	Verwendete Polymere	73
4.1.1	Stern-Polymere	73
4.1.2	Lineare Polymere	74
4.2	Substrat der Adsorptionsexperimente	75
4.2.1	Substratreinigung	75
4.3	Probenpräparation für Neutronenkleinwinkelstreuung	76
4.4	Neutronenstreuung	78

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	5
4.4.1 Beamline SANS-2	78
4.4.2 Meßstrecke D22	79
4.5 Röntgenstreuung	80
4.5.1 Synchrotron-Meßstrecke BW4	80
4.5.2 Reflektometer	81
4.6 Ellipsometrie	82
4.6.1 Null-Ellipsometrie	82
4.6.2 Spektrale Ellipsometrie	83
4.7 Rasterkraft-Mikroskopie	84
4.8 Dynamische Lichtstreuung	84
5 Durchdringungs- und Mischungsverhalten	85
5.1 Mischungen linearer und sternförmiger Polymere	85
5.1.1 Wirkungsquerschnitte	86
5.1.2 Selbstähnlichkeit der Formfaktoren	94
5.1.3 Konzentrationsabhängigkeit der Gyrationenradien	97
5.1.4 Überprüfung der Skalengesetze	105
5.1.5 Temperaturabhängigkeit der Gyrationenradien	109
5.1.6 Stern-Stern Mischungen in variabler Matrix	112
5.1.7 Effektiver Interaktionsparameter	115
6 Experimente zur Adsorption	125
6.1 Adsorption von linearen und sternförmigen Polymeren	125
6.2 Adsorption binärer Sternpolymer-Mischungen	134
7 Zusammenfassung	139
A Anhang	143
A.1 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.1	143
A.2 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.5	148

A.3 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.6	151
A.4 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.7	152
A.5 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 6.2	155
B Danksagung	175
Abbildungsverzeichnis	182
Tabellenverzeichnis	185

Kapitel 1

Einleitung

Änderungen in der Architektur von Polymeren abweichend von einer linearen Kette, beeinflussen deren physikalisch-chemisches Verhalten. So haben verzweigte Polymere ein anderes Verhalten als lineare Ketten gleichen molekularen Gewichtes. Beispielsweise die Viskositäten, wie auch die Viskositäten verdünnter und semiverdünnter Lösungen solcher Moleküle können geringer sein als die linearer Ketten mit gleichem Molekulargewicht. Um die Effekte der Verzweigung in Polymerketten untersuchen zu können und für diese theoretische Modelle und Vorhersagen entwickeln und vergleichen zu können, ist es wünschenswert ein möglichst einfaches System als Modell zu verwenden. Eine solch einfache Möglichkeit der Modell-Moleküle stellen sternförmige Polymere dar. An einem zentralen Molekül als Kern, beispielsweise einem Dendrimerer, sind an dessen Endpunkte lineare Polymerketten kovalent gebunden. Durch diesen Aufbau stehen drei Variablen zur Verfügung das Verhalten des Polymeres einzustellen: die Anzahl der Verzweigungen, das Molekulargewicht der Verzweigungen und das Material des Polymers. Durch Variation der Armanzahl und des Molekulargewichtes der Arme kann das Verhalten eines Sternpolymers zwischen dem einer linearen Kette und dem von Mizellen eingestellt werden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden zwei Problemstellungen behandelt. Zum einen wurde das Verhalten von Sternpolymeren aus Polybutadien in einer Matrix aus linearen Polymeren untersucht. Um enthalpische Effekte auszuschließen, wurde das Material der linearen Ketten gleich dem der Sternpolymere gewählt. Das lineare Polymer kann als ein hochmolekulares Lösungsmittel betrachtet werden. Untersucht wurden diese Mischungen aus linearen Ketten und Sternpolymeren mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Zur Einstellung des nötigen Kontrast waren die linearen Polymere deuteriert. Es wurden zwei lineare Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewicht verwendet. Die Molekulargewichte wurden so gewählt, daß eines ein kleineres und das zweite ein größeres Molekulargewicht hat, als der leichteste bzw. schwerste Arm der verwendeten Sternpolymere. Neben den Parametern Armanzahl und -gewicht wurden diese Untersuchungen konzentrations- und temperaturabhängig durchgeführt. Die aus diesen Messungen extrahierten Parameter werden mit den theoretischen Vorhersagen bezüglich des Skalenverhaltens von Sternpolymeren in derartigen Mischungen verglichen. Dies ermöglicht die Charakterisierung der Wechselwirkungen in diesen Systemen.

Die zweite untersuchte Fragestellung betraf das Adsorptionsverhalten von Sternpolymeren im Vergleich mit linearen Polymeren. Aufgrund der molekularen Architektur sind die Wechselwirkungen zwischen Sternpolymeren und Substrat anders als die von linearen Polymeren und adsorbierender Oberfläche. Dabei wurde die Kinetik der Adsorption mittels Ellipsometrie, als auch die Strukturbildung des Adsorbates auf dem Substrat mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Es wurden Lösungen aus den Sternpolymeren bzw. linearen Ketten und dem guten Lösemittel Cyclohexan hergestellt. Als Substrat wurden Silizium-Wafern mit ihrer natürlichen Oxidschicht verwendet. Die Molekulargewichte der linearen Ketten sind so gewählt, daß sie in der Größenordnung der Molekulargewichte der Sternpolymere liegen.

Um die Arm-Arm-Wechselwirkung bei Sternpolymeren auf die Strukturbildung zu untersuchen, wurden binäre Lösungen von zwei Sternpolymeren hergestellt. Die Polymerschichten wurden dann mittels Rasterkraftmikroskopie und Streuung unter streifendem Einfall untersucht. Zur Kontrastierung der Proben für die Streuung unter streifendem Einfall wurden zwei verschiedene deuterierte Sternpolymer benutzt, welche sich nur in der Armanzahl, 64 und 128 Arme, unterschieden.

Kapitel 2

Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit benutzten Meßmethoden beschrieben. Zunächst wird ein Abriß der Theorie der Streuung sowohl für Röntgen-, als auch für Neutronenstreuung in einer einheitlichen Notation gegeben. Anschließend werden die Spezialfälle der Kleinwinkelstreuung und der Streuung unter streifendem Einfall behandelt. Im weiteren Verlauf werden die Grundzüge der Dynamischen Lichtstreuung, Ellipsometrie und der Rasterkraft-Mikroskopie dargestellt.

2.1 Streutheorie

2.1.1 Grundlagen der Streutheorie

Die Streutheorie basiert auf dem Welle-Teilchen-Dualismus, durch den Elementarteilchen wie Elektronen, Photonen und Neutronen sowohl Wellen-, als auch Teilchencharakter zugeschrieben werden können. Verknüpft wird die Wellenlänge λ mit dem Teilchenimpuls \underline{p} mittels des Planckschen Wirkungsquantums h

$$\lambda = \frac{h}{\underline{p}}. \quad (2.1)$$

Damit ist die kinetische Energie E_{kin} eines Teilchens mit der Masse m gegeben durch

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (2.2)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ und der Wellenzahl $k_0^2 = 2\pi/\lambda$. Streuungsprozesse sind gekennzeichnet durch eine Impulsänderung, die innerhalb der Streutheorie durch den Streuvektor \underline{q} charakterisiert wird

$$\underline{q} = \frac{\Delta \underline{r}}{\hbar} = \underline{k}_i - \underline{k}_f \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \underline{q}^2 &= (\underline{k}_i - \underline{k}_f)^2 = 2k^2(1 - \cos(\alpha)) = 4k^2 \sin^2(\alpha/2) \\ \implies |q| &= 2k \sin(\alpha/2) = (4\pi/\lambda) \sin(\alpha/2) \end{aligned} \quad (2.4)$$

und der den, auf das Plancksche Wirkungsquantum normierten Impulsübertrag darstellt, dabei sind \underline{k}_i und \underline{k}_f die Wellenvektoren der einlaufenden bzw. auslaufenden Welle.

Während elektromagnetische Wellen $\Psi(\underline{r}) = \Psi_0(\underline{r})e^{i(\underline{k}\underline{r}) - \omega t}$ und ihre Ausbreitung im Raum, der durch den Brechungsindex $n(\underline{r})$ charakterisiert ist, durch die sogenannte Helmholtz-Gleichung

$$\nabla^2 \Psi(\underline{r}) + k^2 n^2 \Psi(\underline{r}) = 0 \quad (2.5)$$

beschrieben werden, geschieht dies für Teilchen wie Neutronen durch die Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \Psi_{\sigma_N}(\underline{r}) = E \Psi_{\sigma_N}(\underline{r}) \quad (2.6)$$

mit der Wellenfunktion $\Psi_{\sigma_N}(\underline{r})$ eines Neutrons mit Spin σ_N . Um beide Strahlungsarten mit dem gleichen Formalismus behandeln zu können kann Gleichung (2.6) in die zu Gleichung (2.5) homologe Form

$$(\nabla^2 + n^2(\underline{r})k^2) \Psi_{\sigma_N}(\underline{r}) = 0 \quad (2.7)$$

mit dem Brechungsindex für Neutronen

$$n^2(\underline{r}) = 1 - \frac{V(\underline{r})}{E} \quad (2.8)$$

wobei $n(\underline{r})$ gegeben ist durch

$$n(\underline{r}) = 1 - \delta_N + i\beta_N. \quad (2.9)$$

überführt werden.

Der Brechungsindex besteht aus dem Dispersionsanteil δ_N und dem Adsorptionsanteil β_N . Während der Adsorptionsanteil für Polymere in guter Näherung $\beta_N \approx 0$ ist, setzt sich der Dispersionsanteil δ_N zum einen aus der Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen und zum anderen dem magnetischen Moment der Atome zusammen. Damit ist δ_N gegeben durch

$$\delta_N = \frac{\lambda^2}{2\pi} (N_n \langle b_c \rangle \pm N_m \langle b_m \rangle) \quad (2.10)$$

mit N_n der Anzahl der Atomkerne mit der durchschnittlichen Kern-Streulängendichte $\langle b_n \rangle$ und N_m der Anzahl der Atomkerne mit der magnetischen Streulängendichte $\langle b_m \rangle$. Da die in dieser Arbeit verwandten Polymere kein magnetisches Moment besitzen, vereinfacht sich der Dispersionsanteil zu

$$\delta_N = \frac{\lambda^2}{2\pi} N_n \langle b_c \rangle. \quad (2.11)$$

Analog zum Brechungsindex für Neutronen ist der ortsabhängige Brechungsindex $n(\underline{r})$ für harte Röntgenstrahlung wie folgt definiert

$$n_x(\underline{r}) = 1 - \delta_x + i\beta_x \quad (2.12)$$

mit δ_x als Dispersionsanteil

$$\delta_x(\underline{q}, \lambda) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \cdot \varrho \cdot \frac{\sum [f_k^0(\underline{q}, \lambda)] + f_k'(\lambda)}{\sum M_k} \quad (2.13)$$

und β_x als Adsorptionsanteil

$$\beta_x(\lambda) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \cdot \varrho \cdot \frac{\sum [f_k^0(\underline{q}, \lambda)] + f_k''(\lambda)}{\sum M_k} \quad (2.14)$$

mit der Wellenlänge λ , der Massendichte ϱ , der Atommasse des k -ten Atoms in der Elementarzelle M_k , der Ruhemasse des Elektrons m_e , der Elementarladung e , der

Lichtgeschwindigkeit c und der Dielektrizitätsverteilung ϵ_0 , wobei über eine ganze Elementarzelle Z_k summiert wird. $f'_k(\lambda)$ und $f''_k(\lambda)$ sind die Dispersionskorrekturen in der Dipolnäherung des Atomformfaktors. Im Falle kleiner Streuvektoren \underline{q} , respektive Einfallswinkel kann $f_k^0(\underline{q}, \lambda)$ durch die Anzahl der Elektronen des k -ten Atoms angenähert werden.

Die Brechungsindizes für Neutronen- und Röntgenstrahlung sind kleiner als Eins, sodaß Totalreflektion beim Übergang vom Vakuum in einen dünnen Polymerfilm in einem bestimmten Winkelbereich auftritt. Der kritische Winkel α_c ist gegeben durch

$$2\delta = \sin^2(\alpha_c) \implies \alpha_c \approx \sqrt{(2\delta)}; \quad (2.15)$$

Ein für die in dieser Arbeit für die verwandten Wellenlängen und Materialien typischer Wert liegt um 0.2° .

Neutronen- und Röntgenstreuung können mit dem gleichen Formalismus behandelt werden, wobei der Übergang durch die Verwendung des entsprechenden Brechungsindex geschieht. Da die Wechselwirkung von Neutronen- und Röntgenstrahlung mit Materie auf unterschiedlichen Prozessen basiert, hat man zwei unterschiedliche Meß-Sonden zur Verfügung die für unterschiedliche Eigenschaften einer Probe sensitiv sind. Während die Kontrastierung bei Röntgenstreuung durch eine Änderung der Elektronendichteverteilung hervorgerufen wird, wird diese bei Neutronenstreuung durch den Austausch von Protonen durch Deuterium erreicht.

2.1.2 Streuung unter streifendem Einfall

Die Streuung unter streifendem Einfall stellt ein Streuexperiment in Reflektionsgeometrie dar, dessen Strahlengang schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist. In der xy -Ebene des Koordinatensystems befindet sich die Probenoberfläche deren Kontur durch die Funktion $h(\underline{x})$ beschrieben wird und deren mittlere Lage bei $z = 0$ liegt. Ein Kennzeichen dieser Streuung ist, daß neben der Oberflächen-

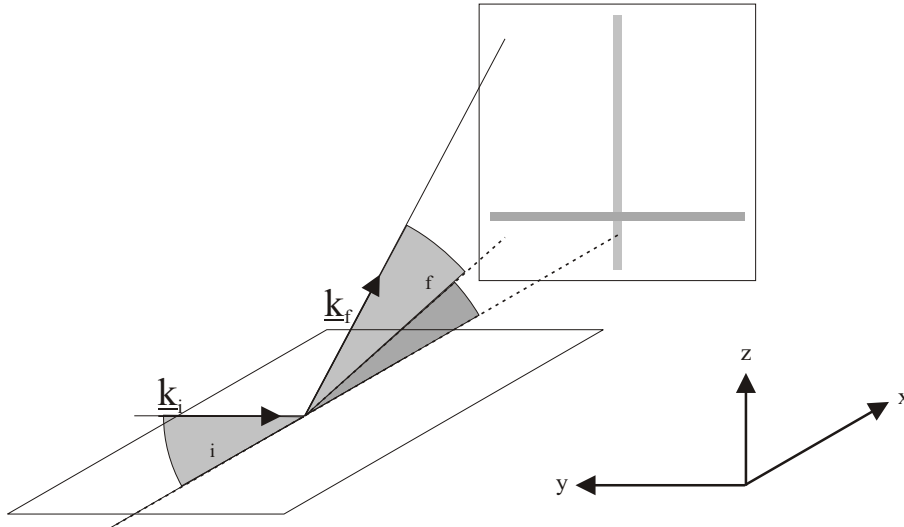


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Strahlengangs bei Streuung unter streifendem Einfall: Die Oberfläche der Probe liegt in der xy -Ebene; Wellenvektor der einfallenden Welle \underline{k}_i , Wellenvektor der gestreuten Welle \underline{k}_f , Einfallswinkel α_i , vertikaler Ausfallswinkel α_f und horizontaler Ausfallswinkel ϕ

struktur auch Dichtefluktuationen im Filminneren zur Streuung beitragen. Weiterhin ist durch die asymmetrische Probengeometrie eine Vorzugsebene gegeben, sodaß nicht über alle möglichen Orientierungen relativ zum Strahl gemittelt wird. Daher ist es möglich, durch geeignete Schnitte des reziproken Raumes die Komponenten (q_x, q_y, q_z) des Streuvektors \underline{q} weitestgehend separiert voneinander zu messen. Aufgrund der verwendeten kleinen Winkel ($\alpha < 2^\circ$) und den Brechungsindizes $n(\underline{r}) < 1$ treten sowohl Reflektions-, als auch Beugungsphänomene beim Übergang zwischen Medien unterschiedlicher Dichte auf.

Eine weitere, wichtige Besonderheit der Streuung unter streifendem Einfall ist eine Intensitätserhöhung, falls α_i oder α_f dem kritischen Winkel α_c entsprechen [Yon63]. Diese Intensitätszunahme, „Yoneda-Peak“ oder auch „Vineyard-Erhöhung“ genannt, ermöglicht, eine materialabhängige Trennung der Größen lateraler Strukturen, da α_c materialspezifisch ist.

Tabelle 2.1: Vergleich der Ansätze der „distorted wave Born approximation“ (DWBA) und „Born approximation“ (BA)

Ansatz	BA	DWBA
ungestörter Zustand	Vakuum	homogenes, ideal glattes Schichtsystem
Störpotential	gesamter Streukörper	Grenzflächenrauhigkeit und laterale Inhomogenitäten
auslaufende Welle	gestreute Kugelwelle	Superposition aus reflektierter, ebener Welle und gestreuten Kugelwellen

2.1.3 Distorted Wave Born Approximation

In der Theorie wird die Streuung unter streifendem Einfall mittels der „distorted wave Born approximation“ (DWBA) behandelt, welche die oben genannten Effekte berücksichtigt, im Gegensatz zur „Born approximation“ (BA), die in der klassischen Streutheorie für Streuung in Transmissionsgeometrie Verwendung findet. In Tabelle 2.1 sind die Ansätze der BA und DWBA gegenübergestellt.

Im Realraum werden Streuprozesse mittels der Winkel α_i , α_f , ϕ , der Wellenfunktion Ψ und dem Brechungsindex n beschrieben, in der Streutheorie durch die Wellenvektoren \underline{k}_f , \underline{k}_i , dem Streuvektor $\underline{q} = \underline{k}_f - \underline{k}_i$ und dem kritischen Impuls $\underline{k}_c^2 = k_0(\underline{r})(1 - n^2)$. Zusätzlich werden im Rahmen der DBWA die Wellenvektoren und Impulsüberträge im Medium betrachtet, die im weiteren durch eine Tilde „ \sim “ gekennzeichnet sind. Außerdem werden zur Vereinfachung die Wellenvektoren und Impulsüberträge in Vektoren parallel $\underline{k}_{\parallel}$, $\underline{q}_{\parallel}$ und senkrecht \underline{k}_{\perp} , \underline{q}_{\perp} zur Probenoberfläche zerlegt.

Grenzflächenrauhigkeiten und Materialinhomogenitäten werden im Rahmen der DBWA als Störung nullter Ordnung eines ideal planen Mediums angesehen. Da-

mit spaltet sich der Brechungsindex in einen Anteil des ungestörten Mediums $n(z)$ und einen, laterale Inhomogenitäten und Rauigkeiten umfassenden Anteil $\delta n(\underline{r})$

$$n(\underline{r}) = n(z) + \delta n(\underline{r}) \quad (2.16)$$

auf.

Für ungestörte Systeme lautet die stationäre Wellengleichung

$$(\nabla^2 + k_0^2(\underline{r}) - V(z)) \Psi^{(0)}(\underline{r}) = 0 \quad (2.17)$$

mit der Lösung

$$\Psi^{(0)}(k_i \underline{r}) = e^{i\mathbf{k}_{i,\parallel} \underline{r}_{\parallel}} \begin{cases} e^{i\mathbf{k}_{i,\perp} z} + \mathcal{R} e^{-i\mathbf{k}_{i,\perp} z} & \text{für } z > 0 \\ \mathcal{T} e^{i\tilde{\mathbf{k}}_{i,\perp} z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

mit den Fresnelschen Reflektions- und Transmissionskoeffizienten:

$$\mathcal{R} = \frac{k_{\perp} - \tilde{k}_{\perp}}{k_{\perp} + \tilde{k}_{\perp}} \quad \text{und} \quad \mathcal{T} = \frac{2k_{\perp}}{k_{\perp} + \tilde{k}_{\perp}}. \quad (2.19)$$

Störungen wie die Rauigkeit, beschrieben durch die Konturfunktion $h(\underline{r})$, oder wie die Dichtefluktuationen des Mediums, charakterisiert durch die Schwankungen $w(\underline{r}) = k_0^2(n^2 - n^2(\underline{r}))/k_c^2$ des lokalen kritischen Impulses normiert auf k_c^2 , werden durch das Störpotential $W(\underline{r})$ beschrieben. Damit ergibt sich für die gestreute Amplitude

$$\Psi^{sc}(\underline{r}) = -\frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 \underline{r}'_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel} \underline{r}'_{\parallel}} \left(\frac{e^{-i\tilde{\mathbf{q}}_{\perp} h(\underline{r}_{\parallel})} - 1}{-i\tilde{\mathbf{q}}_{\perp}} + \int_{-\infty}^{h(\underline{r}'_{\parallel})} dz' e^{-i\tilde{\mathbf{q}}_{\perp} z'} w(r') \right). \quad (2.20)$$

Im Falle, daß die Dichtefluktuationen des Mediums nicht auf die Grenzschicht beschränkt sind, kann die obere Integrationsgrenze $h(\underline{r}'_{\parallel})$ identisch Null gesetzt werden. Somit läßt sich die gestreute Amplitude $\Psi^{sc}(\underline{r})$ in einen Anteil $\Psi_O(\underline{r})$ der Oberflächenrauigkeit und einen Anteil $\Psi_D(\underline{r})$ der Dichtefluktuationen im Inneren des Mediums zerlegen:

$$\Psi^{sc}(\underline{r}) = \Psi_O(\underline{r}) + \Psi_D(\underline{r}), \quad (2.21)$$

die gegeben sind durch

$$\Psi_O(\underline{r}) = -\frac{e^{ik_0r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 \underline{r}'_{\parallel} e^{-iq_{\parallel} r'_{\parallel}} \left(\int_{-\infty}^{h(r'_{\parallel})} dz' e^{-i\tilde{q}_{\perp} z'} w(r') \right) \quad (2.22)$$

und

$$\Psi_D(\underline{r}) = -\frac{e^{ik_0r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 \underline{r}'_{\parallel} e^{-iq_{\parallel} r'_{\parallel}} \left(\frac{e^{-i\tilde{q}_{\perp} h(r'_{\parallel})} - 1}{-i\tilde{q}_{\perp}} \right). \quad (2.23)$$

2.1.4 Die Intensität in der diffusen Streuung

Die Observable in einem Streuexperiment ist nicht die gestreute Amplitude, sondern die Intensität, d.h. das Amplitudenquadrat

$$|\Psi^2| = |\Psi^{(0)} + \Psi^{sc}|^2, \quad (2.24)$$

wobei dies nur im Falle der kohärent beleuchteten Areale gültig ist. Diese Areale haben eine Ausdehnung l_{cor} , welche durch die Projektion der transversalen Kohärenzlänge ζ_{trans} des Strahls auf die Probenoberfläche gegeben ist

$$l_{cor} = \cot \alpha_i \cdot \zeta_{trans} = \cot \alpha_i \cdot \frac{\lambda R_s}{\Delta d_s}, \quad (2.25)$$

wobei R_s den Abstand von Quelle zur Probe und Δd_s die Ausdehnung der Quelle bezeichnen. Diese Ausdehnung l_{cor} ist für Synchrotronstrahlungsquellen $\sim 10\text{-}20\mu\text{m}$ und für Neutronenquellen $\sim 6\text{-}12\mu\text{m}$ [Gut00]. Streuung an Fluktuationen kleiner als l_{cor} wird durch phasenrichtige Summation der Amplituden als Rauigkeit erfasst. Dem gegenüber gehen Strukturen, welche größer als l_{cor} sind, durch Mittlung über die gestreute Intensität, als Welligkeit ein.

Ist die beleuchtete Fläche größer als die kohärent beleuchtete Fläche und sind $h(\underline{r})$ und $w(\underline{r})$ ergodische Zufallsvariablen, dann ist die gestreute Intensität gegeben durch:

$$\begin{aligned} \langle |\Psi^2| \rangle &= |\Psi^{(0)} + \langle \Psi_O \rangle + \langle \Psi_D \rangle|^2 + \\ &\quad \langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 + \\ &\quad \langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2 + \\ &\quad 2\Re(\langle \Psi_O \Psi_D^* \rangle - \langle \Psi_O \rangle \langle \Psi_D^* \rangle). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Damit kann die gestreute Intensität in die verschiedenen Anteile zerlegt werden: Der spekulär gestreuten Intensität $\langle |\Psi^2| \rangle = |\Psi^{(0)} + \langle \Psi_O \rangle + \langle \Psi_D \rangle|^2$, dem diffus gestreuten Anteil der Oberflächenrauhigkeit $\langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2$, dem diffus gestreuten Anteil der Dichtefluktuationen $\langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2$ und einem Anteil $2\Re(\langle \Psi_O \Psi_D^* \rangle - \langle \Psi_O \rangle \langle \Psi_D^* \rangle)$ der Korrelationen zwischen Oberflächenkontur und Dichtefluktuationen im Medium. Der letzte Term wird im weiteren vernachlässigt, da dieser weder theoretisch noch experimentell gerechtfertigt bzw. nachweisbar ist und damit als statistisch unkorreliert angenommen wird.

2.1.5 Strukturfaktoren in der diffusen Streuung

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega = r^2 |\Psi_{diffus}(\underline{r})|^2$ der diffusen Streuung kann nach [SSGS88] mittels eines Strukturfaktors $S(\underline{q})$ definiert werden als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Ak_c^2}{(4\pi)^2} |\mathcal{T}^i \mathcal{T}^f|^2 S(\underline{q}), \quad (2.27)$$

wobei A die beleuchtete Probenoberfläche bezeichnet. Die DBWA liefert für die Oberflächenstreuung folgenden Ausdruck

$$\langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 = \frac{Ak_c^2}{(4\pi r |\tilde{q}_\perp|)^2} |\mathcal{T}^i \mathcal{T}^f|^2 e^{-\Re(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2} \int d^2 R_\parallel e^{-i\mathbf{r}_\parallel \cdot \mathbf{R}_\parallel} (e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\mathbf{R}_\parallel)} - 1). \quad (2.28)$$

Damit ergibt sich der Strukturfaktor der Oberflächenstreuung $S_O(\underline{q})$ wie folgt:

$$S_O(\underline{q}) = \frac{e^{-\Re(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{(r |\tilde{q}_\perp|)^2} \int d^2 R_\parallel e^{-i\mathbf{r}_\parallel \cdot \mathbf{R}_\parallel} (e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\mathbf{R}_\parallel)} - 1). \quad (2.29)$$

Vereinfacht durch Transformation auf Kugelkoordinaten (im Falle rotationssymmetrischer Oberflächen) und Entwicklung der Exponentialfunktion in eine Reihe mit Abbruch nach dem Term erster Ordnung ist der Strukturfaktor der Oberflächenstreuung $S_O(\underline{q})$ gegeben durch

$$S_O(\underline{q}) \approx \frac{2\pi e^{-\Re(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{|\tilde{q}_\perp|^2} \int dR R J_0(|\underline{q}_\parallel|) C_h(R) \quad (2.30)$$

Somit besteht eine Proportionalität der Oberflächenstreuung zur Fourier-Transformierten der Höhen-Autokorrelationsfunktion $C_h(R)$.

Der Strukturfaktor der Dichtfluktuationen $S_D(\underline{q})$ berechnet sich mittels des Anteils der diffusen Streuung $\langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2$ im Rahmen der DBWA durch

$$S_D(\underline{q}) = \int dR_{\parallel} e^{-i\underline{q}_{\parallel} R_{\parallel}} \int_{-\infty}^0 dz' \int_{-\infty}^0 dz'' e^{-i\tilde{q}_{\perp} z' + i\tilde{q}_{\perp}^* z''} C_w(|\underline{r}'_{\parallel} - \underline{r}''_{\parallel}|, z', z''). \quad (2.31)$$

Da der Strukturfaktor $S_D(\underline{q})$ vom komplexen Impulsübertrag \tilde{q}_{\perp} abhängt, besteht keine einfache Proportionalität zur Fourier-Transformierten $\hat{C}_w(|\underline{q}_{\parallel}|, p)$ der Dichtkorrelationsfunktion $C_w(|\underline{R}_{\parallel}|, Z)$ mit $Z = |z' - z''|$. Diese besteht zu einer Faltung von $\hat{C}_w(|\underline{q}_{\parallel}|, p)$ mit einer Lorenzkurve der Breite $2\Im(\tilde{q}_{\perp})$

$$S_D(\underline{q}) = \max \left\{ L_x, \frac{1}{2\Im(\tilde{q}_{\perp})} \right\} \int dp \hat{C}_w(|\underline{q}_{\parallel}|, p) \frac{1}{\pi} \frac{\Im(\tilde{q}_{\perp})}{\Im(\tilde{q}_{\perp}^2) + (\Re(\tilde{q}_{\perp}) - p)^2}. \quad (2.32)$$

Bei starker Adsorption oder wenn das α_i oder α_f kleiner als der kritische Winkel α_c sind, dämpft die Faltung vorhandene Strukturen von $\hat{C}_w(|\underline{q}_{\parallel}|, p)$ in $\Re(\tilde{q}_{\perp})$. Nahe des kritischen Winkels wird $\Im(\tilde{q}_{\perp})$ schnell kleiner, weshalb die Eindringtiefe der Strahlung in das Medium stark abnimmt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens wird die Streutiefe Λ definiert

$$\Lambda = \frac{1}{\Im(\tilde{q}_{\perp})}, \quad (2.33)$$

die beschreibt, bis zu welcher Tiefe das Medium zur diffusen Streuung beiträgt. Wenn die vertikale Korrelationslänge ξ der Dichtkorrelationsfunktion klein in Bezug auf die Streutiefe ist, kann die Gleichung 2.32 weiter vereinfacht werden

$$S_D(\underline{q}) = \frac{1}{2} \Lambda \hat{C}_w(|\underline{q}_{\parallel}|, \tilde{q}_{\perp}), \quad (2.34)$$

womit wieder eine Proportionalität zur Fourier-Transformierten der Dichtkorrelationsfunktion $C_w(|\underline{R}_{\parallel}|, Z)$ hergestellt ist.

2.1.6 Multischichtsysteme in der DBWA

Um die DBWA auf Multischichtsysteme, d.h. Polymerfilme auf einem Substrat, zu erweitern [Vin82, HB95, HT95], müssen folgende Annahmen erfüllt sein. Zunächst

darf die Rauigkeit der Grenzfläche von Polymer und Substrat nicht wesentlich zur Streuung beitragen. Weiterhin dürfen die Grenzflächen Polymer-Luft und Polymer-Substrat nicht korreliert sein, und es gibt keine Beiträge des Substrates zur Streuung aufgrund von Dichtefluktuationen. Somit können die Korrelationen zwischen den einzelnen Schichten berücksichtigt werden.

Der Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ist gegeben durch Summation der Transmissions- bzw. Reflektionskoeffizienten der einzelnen Schichten

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Ak_0^2}{8\pi^2} \sum_{j,k=0}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2)(n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \times \sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{m*} e^{-\frac{1}{2}[(q_{\perp,j}^m \sigma_j)^2 + (q_{\perp,k}^{n*} \sigma_k)^2]} S_{j,k}^{m,n}(\underline{q}_{\parallel}), \quad (2.35)$$

und der Strukturfaktor $S_{j,k}^{m,n}(\underline{q}_{\parallel})$ durch

$$S_{j,k}^{m,n}(\underline{q}_{\parallel}) = \frac{1}{q_{\perp,j}^m q_{\perp,k}^{n*}} \int_0^\infty d^2 \underline{R}_{\parallel} e^{-iq_{\parallel} \underline{R}_{\parallel}} (e^{-iq_{\perp,j}^m q_{\perp,k}^{n*} C_{h_{j,k}}(\underline{R}_{\parallel})} - 1). \quad (2.36)$$

Die Stetigkeit der Wellenfelder an den einzelnen Grenzschichten wird durch die Faktoren $\tilde{G}_j^m = G_j^m e^{-iq_{\perp,j}^m z_j}$ gewährleistet.

Sowohl die Autokorrelationsfunktion $C_{h_{j,j}}(\underline{R}_{\parallel})$ der einzelnen Grenzflächen, als auch die Kreuzkorrelationsfunktionen $C_{h_{j,k}}(\underline{R}_{\parallel})$ zwischen den Grenzflächen j und k werden im Strukturfaktor $S_{j,k}^{m,n}(\underline{q}_{\parallel})$ berücksichtigt. Die resonant diffuse Streuung tritt auf, wenn die Kreuzkorrelationsfunktionen $C_{h_{j,k}}(\underline{R}_{\parallel})$ zweier Grenzflächen nicht verschwinden. Die gestreute Intensität wird in durch $\underline{R}_{\parallel}$ aufgespannten Ebenen konzentriert, deren Abstand d_{corr} entlang q_{\perp} mit dem Abstand Δq_{\perp} über

$$\Delta q_{\perp} = \frac{2\pi}{d_{corr}} \quad (2.37)$$

verknüpft ist. Für Einfachfilme mit korrelierten Grenzflächen ist die diffus gestreute Intensität in Phase mit den Kiessig-Fringes der spekulären Streuung, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

2.1.7 Spekuläre Streuung

Beschränkt man die möglichen Winkelverhältnisse von α_i und α_f auf $\alpha_i = \alpha_f$ und setzt $\phi = 0$, beschreibt man den Fall der spekulären Streuung. Aus diesen Rand-

bedingungen folgt $q_{\parallel} = 0$, wohingegen q_{\perp} variabel ist. Deswegen werden primär nur Änderungen des Mediums senkrecht zur Probenoberfläche von der spekulären Streuung erfasst. Strukturen lateral zur Probenoberfläche gehen nur in gemittelter Form ein. Die folgenden Betrachtungen werden für Röntgenstrahlung als Meßsonde ausgeführt, da in der hier vorliegenden Arbeit spekuläre Streuung nur mit dieser Strahlungsart durchgeführt wurde. Um Meßkurven modellieren bzw. berechnen zu können, wird das Probensystem (in der Regel ein Multischichtensystem), analog dem Parrat-Formalismus [Lek87, Par54] in N ideal glatte Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes zerlegt.

Die Änderungen der Amplituden an den jeweiligen Grenzflächen werden durch Transfermatrizen, unter Beachtung der Stetigkeit der Wellenfelder vermittelt. Damit errechnet sich die Amplitude der reflektierten Welle R_0 durch Matrixmultiplikation aller N Transfermatrizen. Das Verhältnis X_i von reflektierter Welle R_j und transmittierter Amplitude T_j ist somit gegeben durch

$$X_i = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2k_{\perp,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{-2k_{\perp,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{-2k_{\perp,j+1}z_j}}, \quad (2.38)$$

wobei der Fresnel-Koeffizienten $r_{j,j+1}$ der Grenzfläche j definiert ist mit

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{\perp,j} - k_{\perp,j+1}}{k_{\perp,j} + k_{\perp,j+1}}. \quad (2.39)$$

Ausgangspunkt der rekursiven Lösung ist die Randbedingung $R_N = T_N = 0$.

Im Gegensatz zu der Annahme ideal glatter Grenzflächen haben reale Grenzschichten eine nicht verschwindende Rauigkeit. Durch Verschmierung der Grenzfläche um eine mittlere Lage können kleine Rauigkeiten beschrieben werden. Mittels einer oft als gaußförmig angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronendichte $P_j(z)$ einer Schicht j

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j}} e^{\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right)} \quad (2.40)$$

werden die Fresnel-Koeffizienten modifiziert

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1} + \sigma_j^2}. \quad (2.41)$$

Für kleine Rauigkeiten, d.h. $\underline{q}_z \sigma_j < 1$, ist die Annahme eines gaußförmigen Profils erfüllt. Die Periode der Kiessig-Fringes, die durch eine Schichtdicke $d_{Schicht}$

$$\Delta q_{\perp} = \frac{2\pi}{d_{Schicht}} \quad (2.42)$$

gegeben ist, wird durch die Verschmierung nicht beeinflusst, jedoch werden die Fringes gedämpft.

2.1.8 Datenauswertung

Unterschiedliche Informationen über die Struktur einer Probe aus den Steuexperimenten gewinnt man durch Variationen der Winkel α_i , α_f und ϕ . Dabei unterscheidet man prinzipiell zwei Klassen von Schnitten (Scans) durch den Winkel bzw. reziproken Raum. In-plane-Scans sind charakterisiert durch $\phi = 0$ und somit auch $q_y = 0$. Im Gegensatz dazu ist bei Out-of-plane-Scans $\phi \neq 0$ und folglich auch $q_y \neq 0$.

In der vorliegenden Arbeit wurden jeweils nur eine Scanart aus den beiden Klassen verwandt, welche nun beschrieben werden. Aus der Klasse der In-plan-Scans wurde der sogenannte Bragg-Scan verwendet. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß α_i und α_f immer im selben Verhältnis variiert werden, d.h. $\alpha_i = \alpha_f$. Da man sich im reziproken Raum auf der q_z -Achse bewegt, wird mit dieser Scanart die Reflektivität der Probe bestimmt. Gewonnen werden damit Informationen senkrecht zur Probenoberfläche, wie das Dichteprofil, die Film- bzw. Schichtdicke und Grenzflächenrauigkeiten.

Der klassische Out-of-plane-Scan ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ϕ variiert wird, während α_i und α_f konstant sind. Er verläuft im Regelfall durch den Yoneda-Peak und liefert Informationen über laterale Strukturen mit Korrelationslängen von $10\text{\AA} < \xi_{\perp} < 1000\text{\AA}$. Neben diesen Scanarten existieren andere, die in der Literatur [Gut00, Kra99] besprochen werden.

2.2 Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie

Bei der Streuung unter streifendem Einfall finden Brechungseffekte der einfallenden und der gestreuten Welle im Medium durch die DBWA Berücksichtigung. Dabei wird die diffuse Streuung gefaltet mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen. Ebenso ist der Steuvektor komplexwertig, sodaß seine z-Komponente im Medium betrachtet werden muß. Jedoch geht die DBWA für große Ein- bzw. Ausfallswinkel $\alpha_i, \alpha_f > \alpha_c$ in die Bornsche Näherung über: Die Fresnelschen Transmissionsfunktionen sind auf einen Wert nahe 1 abgefallen, und Unterschiede von q_\perp und \tilde{q}_\perp verschwinden. Prinzipiell läßt sich die klassische Neutronenkleinwinkelstreuung in die Theorie der diffusen Neutronenstreuung integrieren, im weiteren wird jedoch davon abgesehen, um gewisse Eigenschaften besser darstellen zu können.

Die gestreute Intensität kann als Produkt zweier Beiträge

$$I(\underline{q}) \sim P(\underline{q}) \cdot S(\underline{q}), \quad (2.43)$$

des Formfaktors $P(\underline{q})$ und des Strukturfaktors $S(\underline{q})$ beschrieben werden. Der Formfaktor umfaßt die intrapartikulären (intramolekularen) Interferenzen und damit die Streuintensität der einzelnen Partikel bzw. Moleküle bei unendlicher Verdünnung. Er enthält somit die Informationen über Form und innere Struktur eines Moleküls. Der Strukturfaktor beinhaltet die interpartikulären (intermolekularen) Interferenzen, d.h. er charakterisiert die räumliche Anordnung der Moleküle zueinander.

Einzelstreuungsprozesse werden durch Streuung einer einfallenden Welle an einem Wechselwirkungspotential beschrieben, sodaß in hinreichend großem Abstand die auslaufende Welle kugelförmig ist. Damit kann der differentielle Wirkungsquerschnitt wie folgt definiert werden

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\underline{k}_i, \underline{k}_f)|^2 \quad (2.44)$$

mit der Streuamplitude $f(\underline{k}_i, \underline{k}_f)$. Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\{\Delta + k_i^2 - U\}\Psi(\underline{r}) = 0 \quad (2.45)$$

mittels der Lippman-Schwinger-Gleichung und der Greenschen Funktion ergibt in der ersten Bornschen Näherung die Streuamplitude für Einfachstreuungsprozesse $f(\underline{k}_i, \underline{k}_f)$:

$$|f(\underline{k}_i, \underline{k}_f)|^2 = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \int d^3\underline{r}' e^{i\underline{k}_i \underline{r}'} V(\underline{r}') e^{i\underline{k}_f \underline{r}'} \right|^2. \quad (2.46)$$

Die Bedingungen für die Gültigkeit der Bornschen Näherung sind

$$k \gg q \quad \text{und} \quad R_0 k \left| \sqrt{1 \pm V_0/E} - 1 \right| \ll 1, \quad (2.47)$$

wobei R_0 und V_0 die Reichweite bzw. Tiefe des Potentials und E die Energie des einfallenden Teilchens bezeichnen. Die erste Bedingung ist im sogenannten Kleinwinkelbereich automatisch erfüllt. Für Neutronen aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit den Streukernen erscheint die zweite Bedingung nicht erfüllbar zu sein. Jedoch ist diese Wechselwirkung nur kurzreichweitig, weshalb ein Fermi-Pseudopotential angewendet wird, daß die gleiche Streuung beschreibt wie das „wahre“ Wechselwirkungspotential, aber die Behandlung im Rahmen der Störungsrechnung erlaubt. Weiterhin ist die Wellenlänge des Neutrons wesentlich größer als der Kernradius, daher wird die Streuung am Kern isotrop und der Streuprozess eines Neutrons kann durch das oben genannte Fermi-Pseudopotential eines Ensembles von schwachen Streuern beschrieben werden:

$$U(\underline{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i). \quad (2.48)$$

m_n ist die Masse des Neutrons und b_i die Streulänge des Kerns i am Ort j .

Aus den Gleichungen (2.46) und (2.48) ergibt sich für die Streuamplitude

$$|f(\underline{k}_i, \underline{k}_f)|^2 = \sum_{i=1}^N b_i e^{-i\underline{q} \underline{r}_i} \quad (2.49)$$

Tabelle 2.2: Zusammenstellung einiger kohärenter Streulängen

Isotop	¹ H	² D	¹² C	¹⁶ O	²⁸ Si
10 ¹³ ⟨b⟩/cm	-3.741	+6.674	+6.648	+5.805	+4.149

und folglich für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{q}) = \sum_{k,j} b_k b_j e^{iq[r_k - r_j]}. \quad (2.50)$$

Die Werte der Streulängen b_k und b_j sind abhängig von Isotop und Spinrichtung einer Atomsorte, daher wird über alle möglichen und gleichwertigen Verteilungen gemittelt. Daraus folgt, daß der Wirkungsquerschnitt sich aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammensetzt.

Der kohärente makroskopische Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{coh}$ entsteht durch die Interferenzen der Wellen von an verschiedenen Kernen gestreuten Neutronen und enthält die Strukturinformationen der Probe:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}(\underline{q}) = \langle b \rangle^2 \sum_{k,j} b_k b_j e^{iq[r_k - r_j]}, \quad (2.51)$$

$\langle b \rangle^2$ ist das Quadrat der mittleren Streulänge. In Tabelle 2.2 sind einige kohärente Streulängen aufgeführt. Durch Streuung an lokalen Abweichungen von der mittleren Streulänge entsteht der inkohärente makroskopische Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{inc}$. Diese Abweichungen sind nicht korreliert und erlauben daher keine Interferenz. Der inkohärente Anteil ist proportional zu $(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$ und enthält keine Strukturinformation.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc}(\underline{q}) = N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (2.52)$$

Er liefert stattdessen im Streubild einen von der Konfiguration der Streuzentren unabhängigen isotropen Untergrund. In den meisten Fällen ist der inkohärente Wirkungsquerschnitt wesentlich kleiner als der kohärente und kann daher oftmals

vernachlässigt werden. Eine Ausnahme bildet der Wasserstoffkern (^1H), bei dem der inkohärente Wirkungsquerschnitt fast 40 mal größer ist als der kohärente Anteil. Aus diesem Grund wird oftmals Wasser bzw. Lupolen zur Detektorkalibrierung in der Neutronenstreuung eingesetzt.

Bei sehr kleinem \underline{q} werden Volumina abgetastet, welche mehrere Atome enthalten, dies sind bei Polymeren die Monomeruntereinheiten. In diesem Fall kann die Streulänge über das Volumen gemittelt und durch die Streulängendichte ersetzt werden:

$$\Delta\rho^2 = \left(\frac{\sum_i b_i^P}{V^P} - \frac{\sum_i b_i^M}{V^M} \right). \quad (2.53)$$

Die Summen gehen über alle i Atome innerhalb des Volumens bzw. des Monomeres/Lösemittelmoleküls mit den Volumina V^P und V^M des Polymers und der Matrix (Lösemittel). Aus den Gleichungen (2.51) und (2.53) ergibt sich nach Ersatz der Summe durch ein Integral:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh}(\underline{q}) = \Delta\rho^2 \left| \int_V d^3\underline{r} e^{i\underline{q}\underline{r}} \right|^2. \quad (2.54)$$

Dieses Integral über die Phasenfaktoren $e^{i\underline{q}\underline{r}}$ enthält sowohl intramolekulare Beiträge (Formfaktor $P(\underline{q})$) und intermolekulare Anteile (Strukturfaktor $S(\underline{q})$).

Wenn die Teilchen monodispers sind und die Konzentration kleiner als die Überlappkonzentration ist, berechnet sich die Gesamtstreuung aus dem Produkt des Formfaktors, des Strukturfaktors und des sogenannten Kontrastfaktors K der unter anderem die Streulängendichte und Molmassen enthält

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh}(\underline{q}) = K \cdot P(\underline{q}) \cdot S(\underline{q}). \quad (2.55)$$

2.2.1 Datenauswertung

Im Experiment treten verschiedene Effekte auf, durch welche der oben beschriebene Wirkungsquerschnitt nicht direkt zugänglich, sondern verfälscht ist. So muß zunächst eine Schwächung des Strahls durch die Adsorption innerhalb der endlich dicken Probe berücksichtigt werden. Diese Abschwächung wird mittels eines

Adsorptionskoeffizienten μ beschrieben. Der Primärstrahl, gekennzeichnet durch die Teilchenstromdichte j_{Prim} , wird exponentiell abgeschwächt

$$j_{Prim} \longrightarrow j_{Prim} e^{-\mu x} \quad (2.56)$$

und es ergibt sich für die unter kleinem Winkel gestreute Intensität nach elementaren Umformungen

$$I \longrightarrow I e^{-\mu \frac{d-x}{\theta}} \approx I e^{-\mu d_{Prob}} d_{Prob} \quad (2.57)$$

mit der Dicke der Probe d_{Prob} . Der Faktor $e^{-\mu d}$ wird als Transmission T bezeichnet.

Um verschiedene Proben vergleichen zu können wird bei der Neutronenstreuung auf den bekannten Wirkungsquerschnitt von isotropen Streuern wie H_2O , Lupolen oder Vanadium normiert

$$\frac{d_{Prob} \cdot T_{Prob} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Prob}}{I_{Prob}} = \frac{d_{Stand} \cdot T_{Stand} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Stand}}{I_p} \quad (2.58)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Prob} = \frac{I_{Prob}}{I_{Stand}} \cdot \frac{d_{Stand} \cdot T_{Stand}}{d_{Prob} \cdot T_{Prob}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Stand} \quad (2.59)$$

Da Proben und Standards sich üblicherweise in entsprechenden Behältern und Umgebungen wie beispielsweise einen Ofen befinden, die zum ohnehin vorhandenen Strahlungsuntergrund beitragen, müssen diese Anteile erfaßt und von der gemessenen Intensität unter Berücksichtigung der jeweiligen Transmissionen abgezogen werden.

$$I \longrightarrow I - T \cdot U \quad (2.60)$$

Mit all diesen Beiträgen ergibt sich der normierte differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Prob} = \frac{I_{Prob} - T_{Prob} U_{Prob}}{I_{Stand} - T_{Stand} U_{Stand}} \cdot \frac{d_{Stand} T_{Stand}}{d_{Prob} T_{Prob}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Stand} \quad (2.61)$$

Weiterhin muß die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors einbezogen werden, da aufgrund von Fertigungstoleranzen und Alterungsprozessen dieser in den einzelnen Kanälen unterschiedlich gut Streuereignisse detektieren kann. Zu diesem

Zweck wird das Streubild eines isotropen Streuers mit genügender Statistik aufgenommen und dann auf den Primärstrahl normiert und das Verhältnis zu den Streubildern der Proben gebildet.

Die Grundlagen der Interpretation der Streudaten speziell für Sternpolymere werden in Abschnitt 3.4 dargelegt.

2.2.2 Auflösung der Meßapparatur in Transmissionsgeometrie

Zur Meßunsicherheit bei der Neutronenkleinwinkelstreuung tragen in unterschiedlichem Maße die Kollimation d.h. die erreichbare Winkelgenauigkeit, die Wellenlängenverteilung der Neutronen und die Detektorauflösung bei. Betrachtet man einen Punkt auf der Detektorfläche, so werden Neutronen mit unterschiedlichen Streuwinkeln auf diesen treffen. Damit setzt sich die Streuintensität bei \underline{q}_0 aus einer kontinuierlichen, um das Maximum \underline{q}_0 gewichteten Streuwinkelverteilung zusammen. Die gemessene Streuintensität $I(\underline{q}_0)$ ist damit durch eine Auflösungsfunktion $R(\underline{q}, \underline{q}_0)$ gegeben:

$$I(\underline{q}_0) = \int R(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2\underline{\Omega}. \quad (2.62)$$

Unter der Annahme, daß alle Beiträge zu der Auflösungsfunktion sich durch Gauß-Verteilungen annähern, läßt sich ein analytischer Ausdruck entwickeln. Weiterhin soll die Auflösungsfunktion nur vom Betrag des Streuvektors abhängen, was bei radialsymmetrischen Streubildern in guter Näherung erfüllt ist. Damit ergeben sich die Winkel- und Wellenlängenbeiträge in folgender Form:

$$R_\theta(\theta - \theta_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\theta} \exp\left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{\Delta\theta^2}\right] \quad (2.63)$$

$$R_\lambda(\lambda - \lambda_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\lambda} \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\Delta\lambda^2}\right]. \quad (2.64)$$

Die Auflösung des Detektors ist im Regelfall vernachlässigbar gegenüber den anderen Beiträgen, weshalb sich die Verteilung der Impulsüberträge wie folgt dar-

stellen läßt:

$$R(q, q_0) = \int \delta[q - q(\theta, \lambda)] R_\theta(\theta - \theta_0) R_\lambda(\lambda - \lambda_0) d\lambda d\theta. \quad (2.65)$$

Nach elementaren Umformungen und mit der Gleichsetzung $q = q_0$ ergibt sich die Auflösungsfunktion:

$$R(q, q_0) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{q^2 \Delta\lambda^2 + 4\pi \Delta\theta^2}} \exp \left[-\frac{\lambda_0^2 (q - q_0)^2}{q^2 \Delta\lambda^2 + 4\pi \Delta\theta^2} \right] \quad (2.66)$$

Dies Ergebnis ist identisch mit der vereinfachten Auflösungsfunktion von Pedder-son [Ped90].

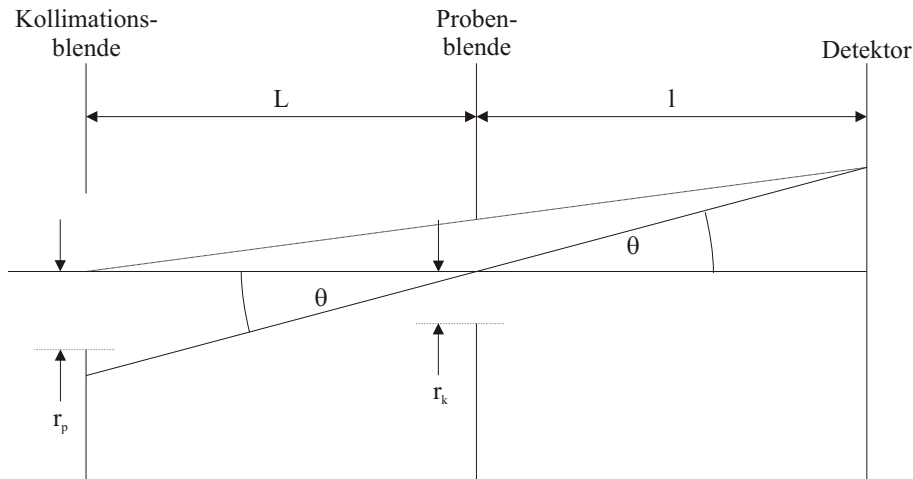


Abbildung 2.2: Schematischer Strahlenverlauf einer Neutronenkleinwinkelstreu- anlage, Länge der Kollimation L , Abstand Probe-Detektor l , Radien der Kollimations- bzw. Probenblende r_k und r_p

Die Ungenauigkeit in der Wellenlänge bei der Neutronenkleinwinkelstreuung wird durch den Wellenlängenselektor bestimmt, wobei typische Werte von $\Delta\lambda/\lambda$ im Bereich von 10-20% liegen (s. 4.4.1).

Der Beitrag der Winkelauflösung wird durch geometrische Überlegungen ermit- telt. Der schematischer Strahlenverlauf einer Neutronenkleinwinkelstreu- anlage ist in Abbildung 2.2.2 dargestellt. Die Auflösung $\Delta\theta$ ist derart definiert, daß um einen

Punkt P_0 die Intensität um die Hälfte des Maximalwertes abgenommen hat. In diesem Fall ist der Öffnungswinkel der Kollimationsblende $\alpha_k = r_k/(L+l)$ größer als der Öffnungswinkel der Probenblende $\alpha_p = r_p/l$ ist:

$$\Delta\theta = \frac{2r_k}{L} \quad (2.67)$$

mit der Länge der Kollimation L , dem Abstand Probe-Detektor l und den Radien der Kollimations- bzw. Probenblende r_k und r_p . Im Falle $\alpha_k < \alpha_p$ ist die Winkelauflösung gegeben durch:

$$\Delta\theta = 2r_k \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{l} \right). \quad (2.68)$$

Damit ist für kleine Winkel die Winkelauflösung unabhängig vom Streuvektor. Für mittlere Streuwinkel liegt die relative Winkelauflösung $\Delta\theta/\theta$ im Bereich von 20%. Dies bedeutet, daß sowohl die Winkel-, als auch die Wellenlängenauflösung von gleicher Größenordnung sind, was aus theoretischer Sicht wünschenswert ist [WSS74].

2.3 Dynamische Lichtstreuung

Mittels der Dynamischen Lichtstreuung ist es möglich, die Größe von Teilchen bzw. deren hydrodynamischen Radius in Lösungen zu untersuchen. Die Dynamische Lichtstreuung basiert auf dem Dopplereffekt, d.h. Frequenzverschiebung einer sich bewegenden Strahlungsquelle relativ zum Beobachter. Partikel in einer Lösung unterliegen der Brownschen Molekularbewegung. Sie bewegen sich statistisch verteilt. Einfallendes kohärentes Laserlicht wird gestreut und durch die Molekularbewegung wird die Linienbreite des gestreuten Lichtes vergrößert. Aus der Halbwertsbreite dieser Linie läßt sich direkt die Geschwindigkeitsverteilung und damit der mittlere Diffusionskoeffizient berechnen. In der Praxis wird nicht die Linienverbreiterung gemessen, sondern die zeitliche Fluktuation des Streulichtes. Aus dieser zeitlichen Fluktuation läßt sich eine Autokorrelationsfunktion

$g(q, t)$ berechnen, die mit dem mittleren Diffusionskoeffizienten D_{sol} in folgender Weise verknüpft ist:

$$g(q, t) = \exp(-D_{sol}q^2t). \quad (2.69)$$

mit der ist die Amplitude q des Streuvektors und der Zeit t .

Der mittlere Diffusionkoeffizient D_{sol} ist verknüpft mit dem kugeläquivalenten, hydrodynamischen Radius R_h durch die Stokes-Einstein-Relation

$$R_h = kT/6\pi\eta D_{sol}, \quad (2.70)$$

wobei η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante ist.

2.4 Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Untersuchung dünner Schichten und dient im besonderen Maße zur einfachen und schnellen Bestimmung von Schichtdicken. Formal stellt die Ellipsometrie ein Reflektionsexperiment dar und kann daher mit dem selben Formalismus bearbeitet werden [AB87]. Ein polarisierter, monochromatischer Lichtstrahl wird durch ein elektrisches Wechselfeld beschrieben, wobei jedem Punkt \underline{r} zur Zeit t ein Feldvektor $\underline{E}(\underline{r}, t)$ zugeordnet wird. Dieser Feldvektor $\underline{E}(\underline{r}, t)$ mit seinem definierten Polarisationszustand kann durch Verwendung eines angepaßten Koordinatensystems als Überlagerung zweier, linear polarisierter Wellen in zwei Komponenten aufgespalten werden. Dabei stehen die Einheitsvektoren des verwendeten Koordinatensystems senkrecht \underline{s} bzw. parallel \underline{p} zur Einfallsebene und dem Austrittsvektor. In den Gleichungen 2.70 und 2.71 ist der einfallende Vektor $\underline{E}_e(\underline{r}, t)$ und der ausfallende Vektor $\underline{E}_r(\underline{r}, t)$ in der Jones-Darstellung, d.h. ohne explizite, zeitliche und räumliche Notierung, dargestellt.

$$\underline{E}^e = \begin{pmatrix} E_p^e \exp(i\xi_p^e) \\ E_s^e \exp(i\xi_s^e) \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

$$\underline{E}^r = \begin{pmatrix} E_p^r \exp(i\xi_p^r) \\ E_s^r \exp(i\xi_s^r) \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

Dabei sind ξ_p und ξ_s die Phasen der einfallenden und ausfallenden Vektoren. Im einfachen Fall eines Systems mit nur einer Schicht der Dicke d auf einem reflektierenden Substrat (Abbildung 2.3) besteht die ausfallende Welle aus den jeweiligen Anteilen der an den verschiedenen Grenzflächen transmittierten bzw. reflektierten Teilwellen. Beim Durchlaufen der Welle durch die Schichten wird die Polarisation bzw. die Phase der Welle geändert. Das Amplitudenverhältnis von

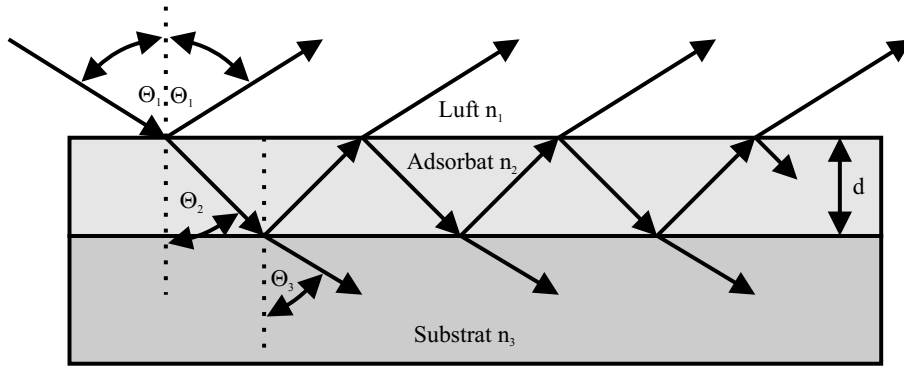


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Reflexion und Transmission eines einfallenden Lichtstrahles an einem Multischichtensystem

einfallender zu ausfallender Welle wird durch die komplexen Komponenten des Reflektionskoeffizienten des elektrischen Feldvektors gegeben:

$$R_p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^e|} \exp(i(\xi_p^r - \xi_p^e)) \quad (2.73)$$

$$R_s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)} = \frac{|E_s^r|}{|E_s^e|} \exp(i(\xi_s^r - \xi_s^e)). \quad (2.74)$$

Dabei sind r_{ij} die Fresnelschen Reflektionskoeffizienten der entsprechenden Schicht und β die Phasendicke der dünnen Schicht. Gegeben sind die komplexen Reflektionskoeffizienten durch die folgenden Gleichungen mit Ein- bzw. Ausfallwinkel Θ_i und den komplexen Brechungsindizes \bar{N}_i :

$$r_{12}^p = \frac{E_p^r}{E_p^e} = \frac{\bar{N}_2 \cdot \cos(\Theta_1) - \bar{N}_1 \cdot \cos(\Theta_2)}{\bar{N}_2 \cdot \cos(\Theta_1) + \bar{N}_1 \cdot \cos(\Theta_2)} = |r_p| \cdot \exp(i\xi_p^r) \quad (2.75)$$

$$r_{12}^s = \frac{E_s^r}{E_s^e} = \frac{\bar{N}_2 \cdot \cos(\Theta_1) - \bar{N}_1 \cdot \cos(\Theta_2)}{\bar{N}_2 \cdot \cos(\Theta_1) + \bar{N}_1 \cdot \cos(\Theta_2)} = |r_s| \cdot \exp(i\xi_s^r) \quad (2.76)$$

Die Phasendicke β der dünnen Schicht ist mit der realen Schichtdicke d durch Gleichung (2.77) verknüpft:

$$\beta = 2 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \bar{N}_2 \cdot \cos(\Theta_2). \quad (2.77)$$

Ellipsometrie erfasst die Phasen- und Amplitudenänderung durch die Reflexion mittels der ellipsometrischen Winkeln Δ und Ψ . Die Veränderung durch die Phasenverschiebung wird durch Δ und die Änderung der Amplitudenverhältnisse durch Ψ erfasst (Gleichungen 2.78 und 2.79).

$$\Delta = (\xi_p^r - \xi_s^r) - (\xi_p^e - \xi_s^e) \quad (2.78)$$

$$\tan(\Psi) = \frac{|E_p^r|/|E_s^e|}{|E_p^e|/|E_s^r|} = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (2.79)$$

Beide Größen werden durch die ellipsometrische Grundgleichung (2.80) miteinander in Beziehung gebracht:

$$\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.80)$$

Werden Systeme mit mehr als einer Schicht betrachtet, so erweitern sich die Gleichungen 2.3 und 2.74 um weitere Terme mit Reflektionskoeffizienten und werden mittels Matrixformalismen berechnet.

2.4.1 Auswertung

Die adsorbierte Polymermenge A der getrockneten Schichten berechnet sich durch

$$A = d \cdot \rho, \quad (2.81)$$

wobei d die gemessene Schichtdicke der Polymerschicht und ρ die Dichte des Polymeres ist. Im Falle der Schichtdickenmessung in Lösung errechnet sich die adsorbierte Polymermenge A durch

$$A = \frac{d_l \cdot (n_1 - n_0)}{(dn/dc)_{p,T}}, \quad (2.82)$$

wobei d_l die gemessene Schichtdicke der Polymerschicht in Lösung, n_1 und n_0 der Brechungsindex des Polymeres bzw. der Lösung und $(dn/dc)_{p,T}$ das Brechungsindexinkrement der Polymerlösung ist [Mot97, Wal99].

2.5 Rasterkraft-Mikroskopie

Rasterkraft-Mikroskopie ist eine Meßmethode die hochaufgelöste Bilder von Oberflächenstrukturen und im Gegensatz zu oberflächensensitiven Streumethoden Informationen im Realraum liefert. Damit stellt die Rasterkraft-Mikroskopie eine zu diesen Methoden komplementäre Technik dar. Desweiteren ist die Rasterkraft-Mikroskopie eine rein oberflächensensitive Meßmethode, die keine Aussagen über die innere Struktur einer Probe macht. Prinzipiell wird bei der Rasterkraft-

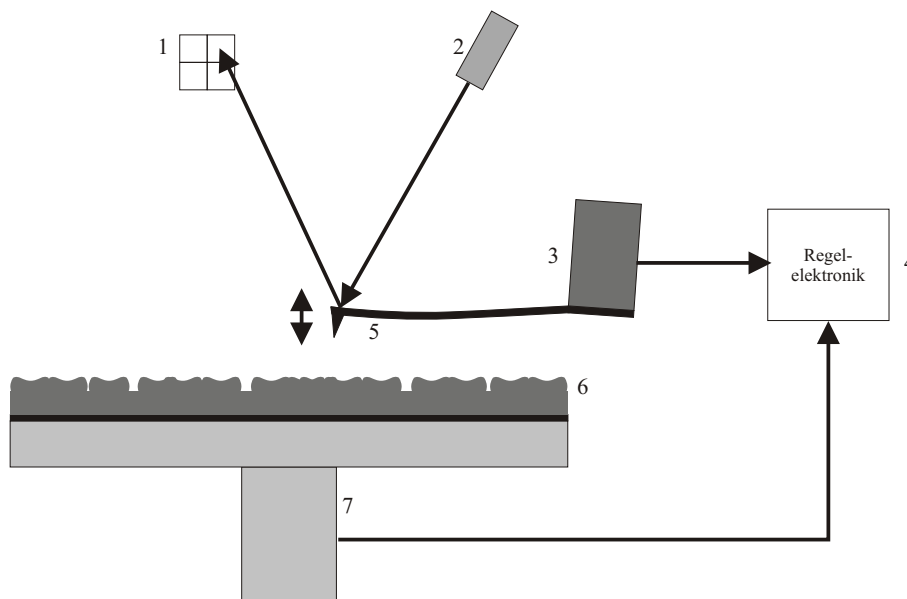


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskopes: (1) ortsauflösende Photodiode, (2) Laser, (3) Piezoresonator, (4) Regelelektronik, (5) Blattfeder mit Spitze, (6) Probe, (7) Probentisch

Mikroskopie die Struktur einer Oberfläche mittels einer möglichst scharfen (idea-

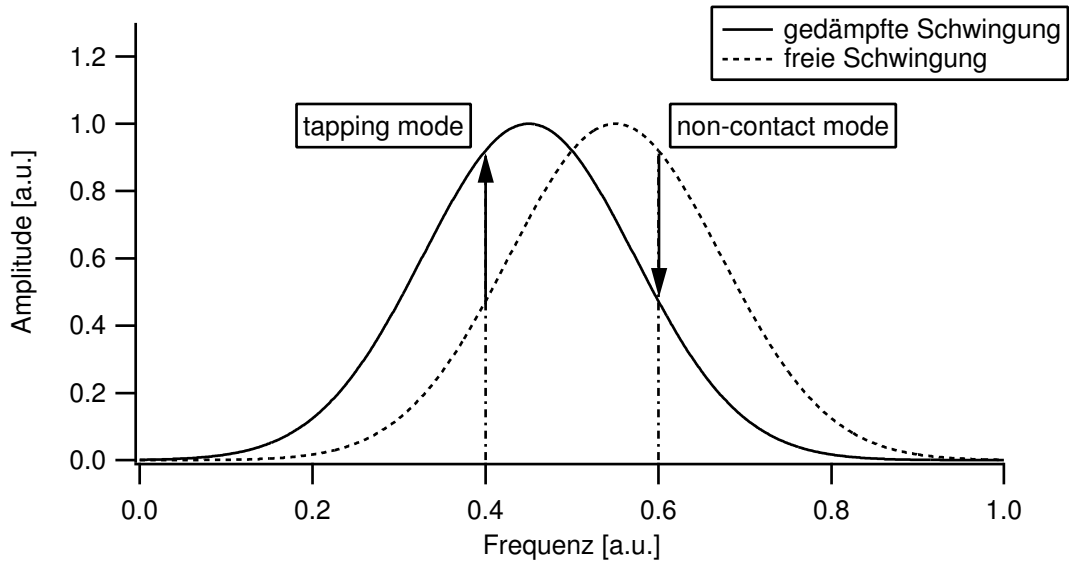


Abbildung 2.5: Verschiebung der Frequenz bei Annäherung an die Probenoberfläche. Die Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze bewirkt eine Verschiebung der Eigenfrequenz. Beim tapping mode bewirkt die Frequenzverschiebung eine Vergrößerung, beim non-contact mode eine Reduktion der Schwingungsamplitude.

lerweise einatomigen) Spitze abgetastet. Diese Spitze ist an einer Blattfeder mit geringer Federkonstante angebracht. Auf einem Probenhalter, der durch Piezoelemente in alle drei Raumrichtungen beweglich ist, wird die Probe relativ zur Spitze bewegt. Erfährt die Blattfeder mit der Spitze eine Kraft, so wird sie ausgelenkt. Dadurch wird ein Laserstrahl, der auf die Blattfeder gerichtet ist, in eine andere Richtung abgelenkt, was durch eine ortsauflösende Photodiode detektiert wird. Eine schematische Darstellung eines Rasterkraft-Mikroskops zeigt Abbildung (2.4). Es existieren drei unterschiedliche Meßmodi:

1. contact mode,
2. tapping mode,
3. non-contact mode.

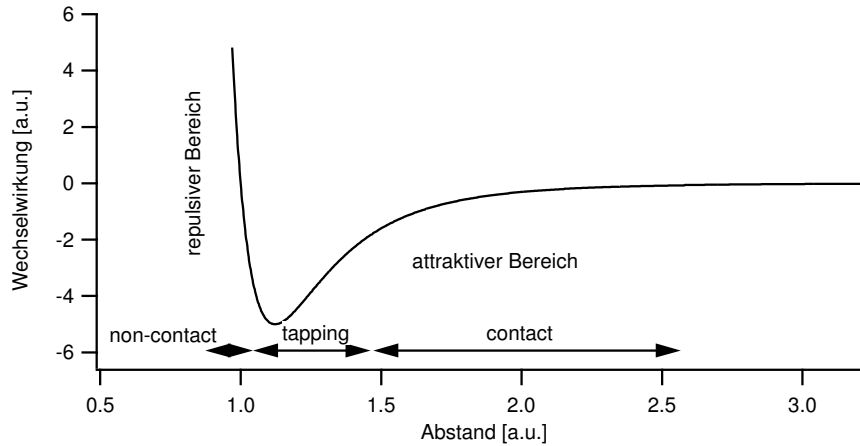


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials als Funktion des Abstandes von Spitze und Oberfläche.

Im contact mode berührt die Spitze, die durch die kurzreichweitige Bornsche Abstoßung ausgelenkt wird, die Oberfläche. Dabei wird entweder die Kraft, die durch die Auslenkung entsteht, oder die mittlere Höhe konstant gehalten. Da jedoch die im contact mode auftretenden Kräfte größer sind als van-der-Waals Kräfte ($K_{cm} \approx 10^{-9} N > K_{vdW} \approx 10^{-11} N$) können Polymerschichten bei Messungen mit diesem Modus beschädigt werden.

Alternativ zum contact mode minimieren zwei andere Meßmodi die auf die Oberfläche einwirkenden Kräfte. Die Blattfeder mit der Spitze wird in eine in z -Richtung oszillierende Bewegung versetzt, damit es nur zu einer kurzzeitigen Wechselwirkung mit der Probenoberfläche kommt. Der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche wird abhängig von der Schwingungsamplitude derart gewählt, daß die Wechselwirkung nur im Bereich maximaler Annäherung stattfindet. Die Änderungen des Gradienten des Wechselwirkungspotentials bewirken eine Verschiebung der Resonanzfrequenz der Blattfeder, die meßtechnisch erfaßt werden und als Regelparameter dienen. In Abhängigkeit der Wechselwirkung lassen sich die zwei Meßmodi, tapping mode und non-contact mode, unterscheiden.

Beim tapping mode wird die Blattfeder zu einer großen Amplitude mit einer Frequenz kurz unterhalb ihrer Eigenfrequenz angeregt. Tritt die Spitze durch Annäherung in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche reduziert sich die Eigenfrequenz (Abbildung 2.5). Als Folge davon ist die Anregungsfrequenz nahe der Eigenfrequenz, wodurch sich die Spitze im repulsiven Bereich der Kraft-Abstands-Kurve (Abbildung 2.6) befindet: Sie berührt nur kurz die Oberfläche. Bedingt durch das meist elastische Verhalten von Polymeren und insbesondere durch die kurze Kontaktzeit werden laterale Schäden vermieden.

Im Gegensatz zum tapping mode wird im non-contact mode die Blattfeder mit einer Frequenz kurz oberhalb der Eigenfrequenz und mit kleiner Amplitude angeregt. Bei Annäherung reduziert sich die Eigenschwingung der Blattfeder schon im attraktiven Bereich der Wechselwirkung (Abbildung 2.6). Dies führt zu einer weiteren Dämpfung der ohnehin geringen Schwingungsamplitude (Abbildung 2.5), sodaß die Probenoberfläche nicht mehr berührt wird.

Der Gradient der Kraft-Abstands-Kurve wird derart nachgeregelt, daß der mittlere Abstand zwischen Spitze und Probe konstant bleibt.

2.5.1 Auswertung

Um die Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen quantitativ auszuwerten, wurden die Bilder einer zweidimensionalen Fouriertransformation unterworfen. Dabei wird die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C_h(\underline{R}_{||})$ über das Wiener-Khinchin-Theorem mit der spektralen Leistungsdichte (s. Gleichung 2.85) mittels einer Fouriertransformation verknüpft. Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C_h(\underline{R}_{||})$ ist gegeben durch

$$C_h(\underline{R}_{||}) = \frac{1}{A} \int_A h(\underline{r}_{||})h(\underline{r}_{||} + \underline{R}_{||})d\underline{r}_{||} \quad (2.83)$$

$$= \langle h(\underline{r}_{||})h(\underline{r}_{||} + \underline{R}_{||}) \rangle_{\underline{r}_{||}} \quad (2.84)$$

mit $h(\underline{r})$ der Konturfunktion der Oberfläche, \underline{r} dem Ortsvektor und $\underline{R}_{||}$ dem Vektor der Abstände zweier Punkte auf der Oberfläche gleicher Höhe.

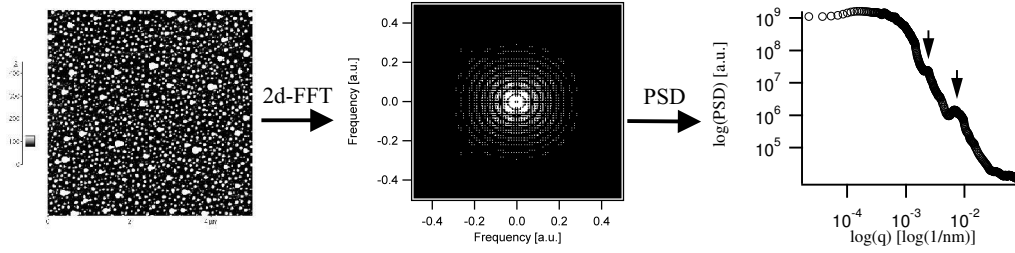


Abbildung 2.7: Schematischer Ablauf der Auswertung der Rasterkraft-Mikroskop-Aufnahmen

$$C(\underline{q}_{||}) \Big|_{\underline{q}_{min}}^{\underline{q}_{max}} = \int_{\underline{R}_{min}}^{\underline{R}_{max}} C_h(\underline{R}_{||}) \exp(-i\underline{q}_{||}\underline{r}_{||}) d\underline{r}_{||} \quad (2.85)$$

Die Integrationsgrenzen berücksichtigen, daß die betrachteten Flächen endliche Ausdehnungen haben. Einzelne Ausschnitte aus dem theoretischen, unendlich großen Realraum-Intervall $\underline{R}_{min} = 0$ und $\underline{R}_{max} = \infty$ können, wenn sie überlappen, zu einer Masterkurve zusammengefügt werden. Eine weitere Größe zur statistischen Beschreibung von Oberflächen stellt die RMS-Rauhigkeit σ^2 dar, die wie folgt definiert ist:

$$\sigma^2 = C(\underline{0}) = \langle h(\underline{r}_{||})h(\underline{r}_{||}) \rangle_{\underline{r}_{||}} \quad (2.86)$$

Die RMS-Rauhigkeit läßt sich jedoch auch mittels der Höhenverteilung $P(z)$ darstellen.

$$\sigma^2 = \int z^2 P(z) dz \quad (2.87)$$

Unter der Annahme, daß $P(z)$ eine Gauß-Verteilung ist, ist die Oberfläche durch $C(\underline{R}_{||})$ eindeutig beschrieben.

Kapitel 3

Polymerphysik

3.1 Mischungen von Polymeren

Durch die Verknüpfung von Monomeren entstehen große Moleküle mit vielen zusätzlichen Freiheitsgraden, die das thermodynamische Verhalten wie die Mischbarkeit von Polymeren bestimmen. So kann sich das Verhalten von Polymeren grundsätzlich von dem niedermolekularer Stoffe unterscheiden. Beispielsweise ist im Gegensatz zu Mischungen von Polymeren untereinander, die Mischung niedermolekularer Stoffe entropisch favorisiert. Das thermodynamische Verhalten von Polymeren wird, da es Vielteilchenproblem sind, mit Mitteln der statistische Thermodynamik behandelt.

Ein Modell, das Mischungsverhalten zu beschreiben, ist das Flory-Huggins-Modell, welches von Flory, Huggins und Stavermann [Flo47] entwickelt wurde. Es basiert auf einem Gittermodell mit diskreten Gitterplätzen und einer Mittleren-Feld-Näherung der Wechselwirkungen. Die betrachteten Moleküle werden wie in Abbildung (3.1) auf einem Gitter mit der Koordinationszahl z angeordnet. Unter Berücksichtigung vereinfachender Annahmen kann die Konformationsentropie S mittels der Beziehung $S = \ln W$ aus dem statistischen Mittel W berechnet werden.

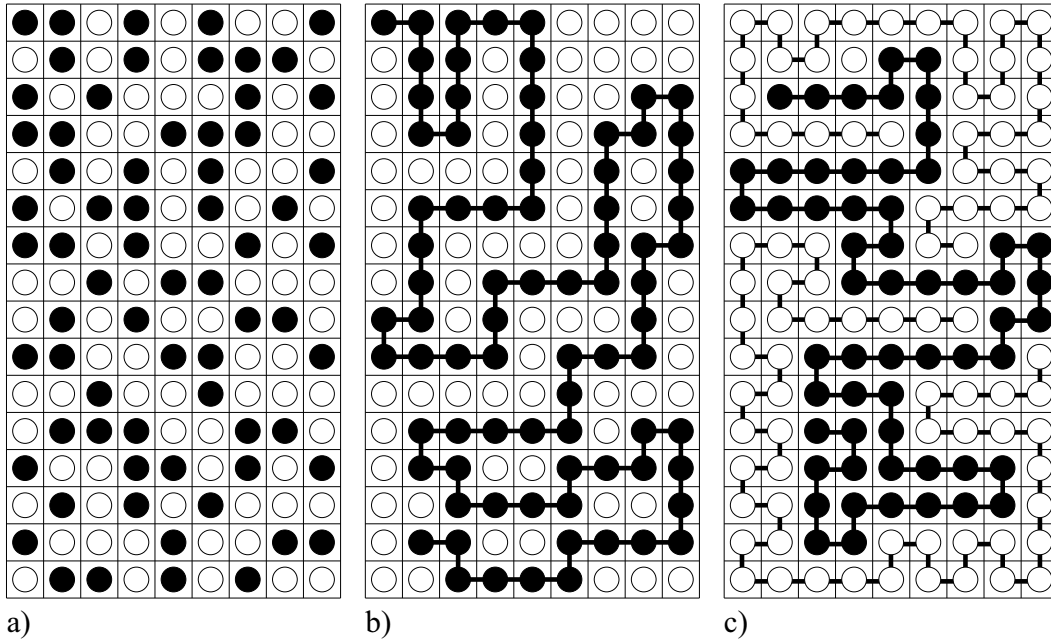


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von Mischungen im Gittermodell nach Flory-Huggins. Von links nach rechts: a) Mischungen niedermolekularer Stoffe, b) Lösung von Polymermolekülen in einem niedermolekularen Lösungsmittel, c) Mischungen von Polymermolekülen

Die Mischbarkeit von Stoffen wird beschrieben durch die Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG_{Mix} . Im Falle von Polymeren ist die Gibbs'sche Mischungsenthalpie gegeben durch

$$\Delta G_{Mix} = RTv_{ref} \left(\underbrace{\frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B)}_{\text{Konformationsentropie}} + \underbrace{\chi \phi_A \phi_B}_{\text{Wechselwirkung}} \right). \quad (3.1)$$

Zusätzlich zu dem rein enthalpischen Anteil χ_H kann der Wechselwirkungsparameter χ noch einen entropischen Anteil χ_S besitzen und durch eine Gleichung der Form

$$\chi = \chi_S + \chi_H T \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Dieses Modell stellt jedoch nur eine in wenigen Fällen aus-

reichende Beschreibung dar.

3.1.1 Entropische Anteile durch Architektur- und Konformationseffekte

Einen theoretischen Ansatz bzw. eine Erweiterung der Flory-Huggins-Theorie zur Behandlung des entropischen Anteils eines Interaktionsparameters bei athermalen Mischungen von verzweigten mit linearen Polymeren wurde von Fredrickson, Liu und Bates [FB94] entwickelt. Diese Autoren beschreiben neben Interaktionsparameter unterschiedlich verzweigter und linearer Polymere gleicher chemischer Zusammensetzung auch einen für Mischungen mit sternförmigen Polymeren.

In der Literatur wird oftmals die Dichte der Wechselwirkungsenergie α in der Form eines dimensionslosen Flory- oder χ -Parameter definiert

$$\chi = \alpha \sqrt{V_a V_b}, \quad (3.3)$$

wobei V_a und V_b die Volumina der statistischen Segmentlänge der Mischungskomponenten sind. Während α damit invariant, d.h. unabhängig von der Definition der statistischen Segmentlänge ist, trifft dies für den Flory-Parameter nicht mehr zu.

Mittels Gleichung 3.3 und α als phänomenologischer Variable können viele Arten von Phasendiagrammen binärer Mischungen reproduziert werden. Wie in der Flory-Huggins-Theorie (s. Gleichung 3.2) kann die Temperaturabhängigkeit von α oftmals nicht nur durch einen rein enthalpischen Anteil beschrieben werden, sondern sie enthält weitere entropische Anteile.

$$\alpha = A(\phi)/T + B(\phi). \quad (3.4)$$

Der zweite Term der Gleichung (3.4), der entropische Anteil α_ϵ der Dichte der Wechselwirkungsenergie, ist gegeben durch

$$\alpha_\epsilon \approx \frac{[2 + (f - 3)(R_{g,l}/R_{g,a})^2]^2}{8\pi^2(2R_{g,l}^2)^{3/2}[(1 - \phi)(f - 3)(R_{g,l}/R_{g,a})^2 - 2\phi]^{1/2}} \int_{x_0}^{\infty} dx \frac{x^2}{(1 + x^2)^2}. \quad (3.5)$$

$R_{g,l}$ ist der Gyrationradius der linearen Homopolymere und $R_{g,a}$ ist der Gyrationradius der Arme des Sternpolymers. Die Integrationsgrenze x_0 ist gegeben durch

$$x_0 = \left[\frac{2R_{g,l}^2 \Lambda^2}{(1-\phi)(f-3)(R_{g,l}/R_{g,a})^2} \right], \quad (3.6)$$

wobei Λ eine Wellenzahl darstellt, die durch das Reziproke des kleineren von $R_{g,l}$ und $R_{g,a}$ gegeben ist.

Der größte Beitrag zu α_ϵ ist zu erwarten, wenn die Bedingung $(f-3)(R_{g,l}/R_{g,a})^2 \gg 1$ erfüllt ist, d.h. für Mischungen, bei denen entweder die Sternpolymere sehr viele, sehr kurze Arme haben oder die linearen Homopolymere sehr lang sind. In diesem Fall (ausgenommen Mischungen bei denen $\phi \approx 1$) strebt $x_0 \rightarrow 0$ und α_ϵ wird reduziert zu folgender Form:

$$\alpha_\epsilon \approx \frac{1}{64\pi\sqrt{2}} \frac{(f-3)^{3/2}}{(1-\phi)^{1/2} R_{g,arm}^3}. \quad (3.7)$$

Aus dieser Gleichung kann ein Skalengesetz für den entropischen Anteil der Wechselwirkungsdichte abgeleitet werden. Für Mischungen von Sternpolymeren mit ihren linearen, chemischen Analoga wächst dieser Anteil mit $f^{3/2}$ und N^{-3} . Streng genommen gilt dies nur für Sternpolymere mit kurzen und sehr vielen Armen und vernachlässigt darüber hinaus die Anzahl der Monomere des linearen Polymers.

Aus der obigen Gleichung wird klar, daß nur für Sternpolymere hoher Funktionalität und geringer Monomerenanzahl pro Arm $N \sim 10$ eine Phasenseparation wahrscheinlich ist. Für die hier verwandten Sterne $N \gg 100$ ist eine Phasenseparation aufgrund des entropischen Anteils nicht wahrscheinlich.

Die Verknüpfung von Streuung und χ -Parameter wird durch einen Ansatz von de Gennes [dG75] beschrieben, der in Sektion 3.4.7 behandelt wird.

3.2 Eigenschaften von sternförmigen Polymeren in verdünnten und semiverdünnten Lösungen

3.2.1 Skalenverhalten

Sternpolymere bestehen aus f linearen Polymerketten, welche kovalent an ein zentrales Molekül gebunden sind. Im Falle von regulären Sternpolymeren sind die angehängten linearen Polymere monodispers mit N Monomereinheiten welche eine Länge von l haben.

Die auf Basis der von de Gennes [dG79] für lineare Polymere in Lösung entwickelten Gesetze wurden von Daoud und Cotton [DC82] für Sternpolymere weiterentwickelt. Dabei werden die von de Gennes gewonnen Ergebnisse unter Berücksichtigung der radialen Monomerverteilung benutzt.

Wie bei linearen Polymeren in einer semiverdünnten Lösung wird der mittlere Abstand zweier Überschneidungen als Blob bezeichnet. Innerhalb eines Blobs wird das Kettensegment durch einen selbstvermeidenden Zufallsweg mit ausgeschlossenen Volumen betrachtet. Die Größe ξ (der Korrelationslänge) eines Blobs ist dabei nur von der Monomeren-Konzentration c abhängig. Da die lokale Monomeren-Konzentration bei Sternpolymeren von der Entfernung vom Zentrum des Sternes abhängt, wird die vom Abstand zum Zentrum abhängige Blobgröße $\xi(r)$ definiert, wobei aufgrund der Kugel-Symmetrie alle Blobs mit gleicher Entfernung r vom Sternzentrum die gleiche Größe $\xi(r)$ haben. Um diesem Rechnung zu tragen, wird ein lokaler, vom Abstand zum Sternzentrum abhängeriger Quellungsparameter $\alpha(r)$ definiert

$$\alpha(r) = \frac{\xi(r)}{\xi_0(r)} \quad (3.8)$$

mit $\xi_0(r)$ als der ungestörten Blobgröße einer idealen Kette. Diese berechnet sich mit $n(r)$ der Anzahl der Monomere einer Kette innerhalb eines Blobs mit der

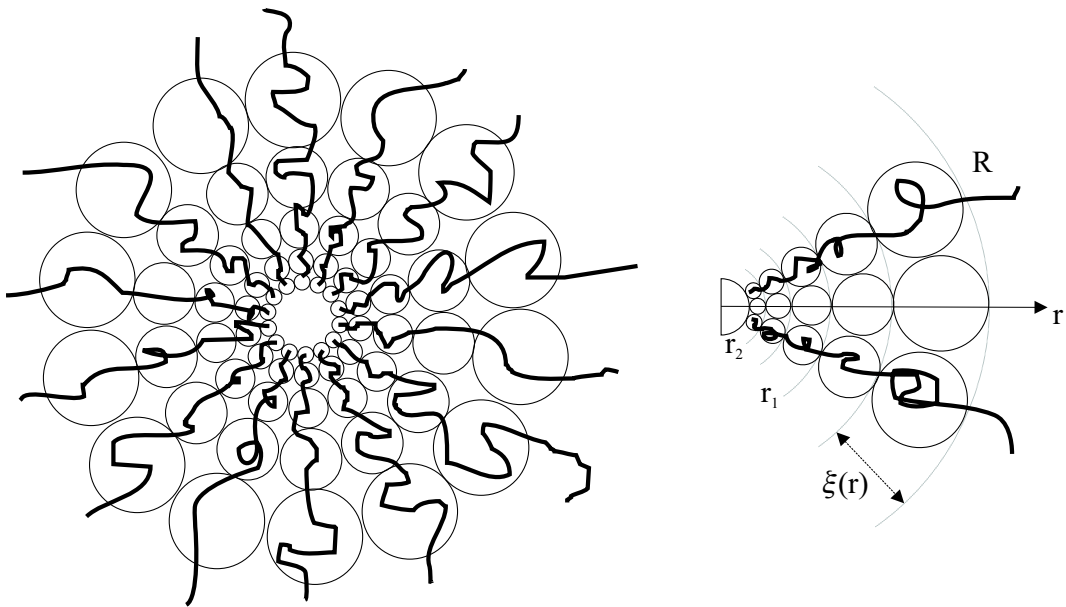


Abbildung 3.2: Modell von Sternpolymeren nach Daoud und Cotton

Entfernung r folgendermaßen:

$$\xi_0(r) \sim n^{1/2}(r)l. \quad (3.9)$$

Das Modell der Sternpolymere teilt den Stern in drei Bereiche:

- die gequollene Region ($r > r_1$)
- die ungequollene Region ($r_1 > r > r_2$)
- die Kernregion ($r_2 > r$)

Da innerhalb dieses Blobmodells jeder Blob n Monomere einer einzelnen Kette enthält, kann eine lokale, dimensionslose Konzentration $\varphi(r)$ definiert werden

$$\varphi(r) = \frac{n(r)l^3}{\xi^3(r)} \sim n^{-1/2}\alpha^{-3}, \quad (3.10)$$

Die beschreibt den Volumenanteil der Monomere pro Blob. Innerhalb eines Blobs verhält sich das Ketten-Segment eines Armes ideal.

In der gequollenen Region, d.h. für Abstände $r > r_1$ ist der Quellungsparameter $\alpha(r)$ gegeben durch

$$\alpha^5(r) = \nu n^{1/2} \quad (3.11)$$

mit dem Volumenausschluß-Wechselwirkungsparameter ν , der durch den Flory-Wechselwirkungsparameter χ definiert wird

$$\nu = \frac{1}{2} - \chi \quad (3.12)$$

Die Kombination der Gleichungen 3.8, 3.9 und 3.11 ergibt für die Blobgröße in der gequollenen Region

$$\xi \sim n^{3/5} \nu^{1/5} l. \quad (3.13)$$

Dies ist ein typisches Ergebnis für die Dimension eines Polymers mit Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens. Allerdings existiert ein gravierender Unterschied, da diese Gleichung nur innerhalb eines Blobs und nicht für die ganze Kette gelten. Zusätzlich hängen die Größen α , n , φ und ξ von r ab.

Innerhalb eines Volumens zwischen zwei Kugeln mit dem Radius r und $r + \xi$ entspricht das Volumen ξ^3 einem Blob, wobei diese Kugelschale f Blobs enthält. Damit ergibt sich, bei Verwendung von Kugelkoordinaten und dem Zentrum des Polymers als gewählten Ursprung

$$\varphi \sim \frac{n f l^3}{r^2 \xi}. \quad (3.14)$$

In dieser Gleichung (3.14) entspricht der Zähler dem Volumen der Monomere einer Schale und der Nenner dem Gesamtvolumen dieser Schale. Mit den Gleichungen (3.10-3.14) ergibt sich für die gequollene Region für $n(r)$, $\xi(r)$, $\alpha(r)$ und $\varphi(r)$ folgende Gleichungen:

$$n(r) \sim r^{5/3} \nu^{-1/3} f^{-5/6} l^{-5/3} \quad (3.15)$$

$$\xi(r) \sim r f^{-1/2} \quad (3.16)$$

$$\alpha(r) \sim r^{1/6} \nu^{1/6} f^{-1/12} l^{-1/6} \quad (3.17)$$

$$\varphi(r) \sim r^{4/3} \nu^{-1/3} f^{-2/3} l^{4/3}. \quad (3.18)$$

Die ungequollene Region wird bei kleineren Entfernungen erreicht. Ist der Abstand hinreichend klein wird der Quellungsparameter Eins. Für den Übergangsradius r_1 ergibt sich durch Einsetzen von $\alpha = 1$ in Gleichung (3.17)

$$r_1 \sim f^{1/2} \nu^{-1} l. \quad (3.19)$$

Aus den Gleichungen (3.10) und (3.13) folgt für die ungequollene Region

$$\varphi \sim n^{1/2} \quad (3.20)$$

$$\xi \sim n^{1/2} l. \quad (3.21)$$

Mit der lokalen Konzentration innerhalb einer Schale (Gleichung (3.14)) ergibt sich für $n(r)$, $\xi(r)$ und $\varphi(r)$ folgende Gleichungen:

$$n(r) \sim r^2 f^{-1} l^{-2} \quad (3.22)$$

$$\xi(r) \sim r f^{-1/2} \quad (3.23)$$

$$\varphi(r) \sim r^{-1} f^{1/2} l. \quad (3.24)$$

Es fällt auf, daß $\xi(r)$ in beiden Regionen die gleiche Abhängigkeit zeigt. Bei Abständen, die größer als r_1 sind, kommen Volumenausschluß-Wechselwirkungen zur Geltung. Setzt man in Gleichung (3.19) $f = 1$, so erhält man für diesen Übergang den Radius eines Temperaturblobs linearer Ketten ($r_1 \sim \nu^{-1} l$).

Verringert man den Abstand weiter, d.h. man kommt in die Kernregion, ist die lokale Konzentration konstant und Gleichung (3.14) ergibt für den Radius r_2

$$r_2 \sim f^{1/2} l. \quad (3.25)$$

Auch die Größen ξ und n sind in diesem Bereich konstant; ein Blob entspricht einer statistischen Einheit. Im Falle von $f = 1$ besteht der Kern aus einem Monomer. Die Monomeranzahl pro Arm innerhalb des Kerns ergibt sich durch

$$f N_c \sim \left(\frac{r_2}{l} \right)^2 \quad (3.26)$$

$$N_c \sim f^{1/2}. \quad (3.27)$$

Ist $N^2 \sim f$, dann besteht der Stern nur aus dem Kern und für den Radius erhält man

$$R \sim (Nf)^{1/3}l \sim Nl. \quad (3.28)$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, daß die Arme bei hinreichender Funktionalität (Armanzahl) gestreckt sind. Mittels der Definition der lokalen Konzentration in den drei Regionen läßt sich der Radius eines Sternpolymers berechnen.

$$Nfa^3 = \int_0^R d^3r \phi_N(r) \quad (3.29)$$

Für lange Arme ergibt sich der Radius eines Sterns zu

$$R \sim N^{3/5} \nu^{1/5} f^{1/5} l, \quad (3.30)$$

während für kurze Arme die gequollene Region nicht erreichbar wird und der Kern vernachlässigt werden kann. Der Radius ist durch

$$R \sim N^{1/2} f^{1/4} l \quad (3.31)$$

gegeben. Aus den Gleichungen (3.30) und (3.31) geht hervor, daß der Radius eines Sterns viel kleiner ist als der Radius eines linearen Polymers mit gleicher molarer Masse. Aufgrund des Faktors $f^{1/2}$ sind die Arme eines Sterns, obwohl Gleichung (3.31) ein ideales Verhalten andeutet, gestreckter als eine lineare Kette. Dieses Verhalten ist sowohl für kurze Arme, als auch für θ -Lösungen gültig. Für die Temperaturabhängigkeit des Volumenausschluß-Wechselwirkungsparameters gilt die umgekehrte Proportionalität mit der reduzierten Temperatur

$$\nu \sim \frac{T - \theta}{\theta}. \quad (3.32)$$

Für einen Stern mit hinreichend langen Armen in einem guten Lösungsmittel wird bei Absenkung der Temperatur bzw. dem Parameter der Volumenausschluß-Wechselwirkung nach Gleichung (3.19) der Bereich vergrößert, in dem die Blobs

ideal sind. Bei einem kritischen Wert des Volumenausschluß-Wechselwirkungsparameters ν_c sind die Blobs „gaußisch“

$$\nu_c \sim N^{-1/2} f^{1/4}. \quad (3.33)$$

Aus dieser Gleichung (3.33) folgt, daß die Temperatur, bei der ein Sternpolymer in das θ -Verhalten übergeht, höher ist als bei einer linearen Kette und daß, obwohl die einzelnen Blobs ideal sind, die Arme gestreckt sind. Aufgrund dieses Befundes kann die Konformation eines Arms bei der θ -Temperatur nicht mit der einer Gaußschen Kette verglichen werden.

3.3 Mischungen von chemisch identischen sternförmigen und linearen Polymere

In diesem Abschnitt werden die Effekte von Mischungen linearer mit sternförmigen Polymeren gleicher chemischer Zusammensetzung dargestellt. Eine solche Mischung kann als eine Lösung von sternförmigen Polymeren in einem hochmolekularen Lösemittel betrachtet werden. Da beide Polymere, sich nur in ihrer Architektur unterscheiden, sind die enthalpischen Kräfte identisch Null. Somit sind für Konformationsänderungen nur entropische Kräfte verantwortlich.

Raphaël et al. [RPF93] entwickelten angelehnt an das Daoud-Cotton-Modell ein eigenes Modell für diese Polymermischungszusammensetzung. Wie beim Daoud-Cotton-Modell besteht ein Stern mit f identischen Armen aus N Monomeren der Größe a .

Die folgenden Ausführungen werden unter der Annahme gemacht, daß der Polymerisationsgrad der linearen Ketten P kleiner als der eines Armes N ist, es gilt $P < N$. Zunächst wird die äußere Region des Sternes betrachtet. Jeder Arm wird beschrieben durch eine Aneinanderreihung von mit Abstand r wachsenden, sphärischen Blobs. Ab einer gewissen Entfernung r vom Sternzentrum existieren f Blobs, welche jeder eine Polymerkette enthalten und eine Sphäre mit dem

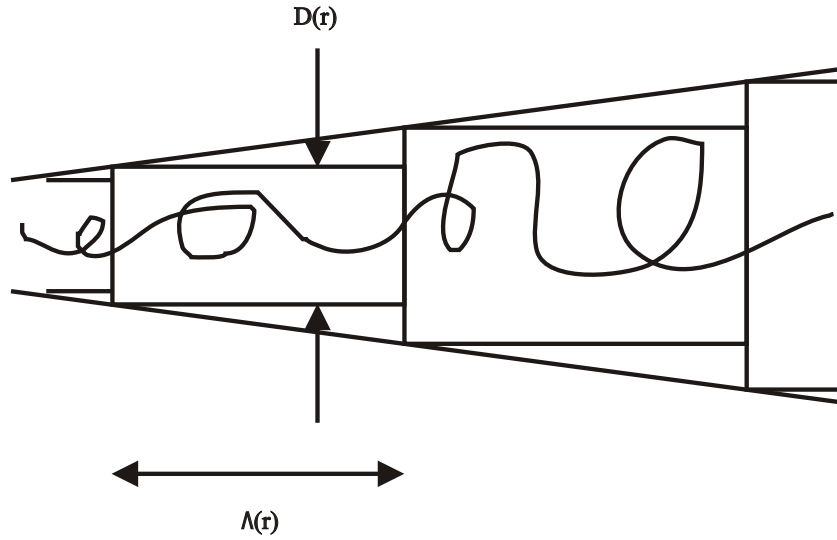


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung zylindrischer Blobs in der inneren Sternregion

Radius r ausfüllen. Der Blob-Radius $\xi(r)$ ist gegeben durch:

$$\xi(r) \cong r f^{-1/2}. \quad (3.34)$$

Innerhalb eines Blobs verhält sich der Arm wie eine isolierte Kette. Es ergibt sich für die Anzahl der Monomere innerhalb eines Blobs der Größe $\xi(r)$

$$\xi(r) \cong n(r)^{3/5} P^{-1/5}. \quad (3.35)$$

Damit ist der Volumen-Bruch für N-Monomere gegeben durch

$$\phi_N(r) \cong n(r)/\xi^3(r) \cong (r/a)^{-4/2} f^{2/3} P^{1/3}. \quad (3.36)$$

Die Gleichung 3.34 ist nur gültig, solange die Blobgröße $\xi(r) \cong r f^{-1/2}$ größer als die eines Schmelz-Blobs $l'_c \cong aP$ ist. Aus diesem Grund gelten die Gleichungen 3.34, 3.35 nur in den äußeren Sternregionen. Definiert wird diese Region durch $r \geq r'_1$ wobei r'_1 durch folgende Gleichung gegeben ist.

$$r'_1 \cong a f^{1/2} P. \quad (3.37)$$

Unterhalb r'_1 wird jeder Arm als Folge von idealen, zylindrischen Blobs beschrieben wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Dies ist analog zu linearen Polymerketten, die mit mittlerer Dichte endständig an eine Oberfläche gebunden sind [Pin91]. Wie für die sphärischen Blobs existieren ab einer gewissen Entfernung r vom Sternzentrum f zylindrische Blobs, sodaß auch der zylindrische Blob-Radius $D(r)$ gegeben durch:

$$D(r) \cong r f^{-1/2}. \quad (3.38)$$

Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, bezeichnet $\Lambda(r)$ die Länge des zylindrischen Blobs. Die Kette innerhalb eines Blobs verhalten sich in Richtung parallel zur Blob-Achse ideal. Verknüpft ist die Anzahl der Monomere $q(r)$ innerhalb eines solchen Blobs mit der Blob-Länge durch

$$\Lambda(r) \cong a q^{1/2}(r). \quad (3.39)$$

Verschiedene Blobs erreichen aufgrund der Monomeranzahl gegenseitigen Ausschluß. Es ergibt sich damit für die Monomeranzahl

$$q(r) \cong P^{2/3} (D(r)/a)^{4/3} \cong (a/r)^{4/3} f^{-2/3} P^{2/3} \quad (3.40)$$

und für $\Lambda(r)$

$$\Lambda(r) \cong a (a/r)^{2/3} f^{-1/3} P^{1/3}. \quad (3.41)$$

Die Kombination der Gleichungen 3.38, 3.40 und 3.41 ergeben für den Volumenbruch für N-Monomere

$$\phi_N(r) \cong \frac{a^3 q(r)}{\Lambda(r) D^2(r)} \cong (r/a)^{-4/3} f^{2/3} P^{1/3}. \quad (3.42)$$

Dieses Ergebnis für $r < r'_1$ ist mit dem für $r > r'_1$ (siehe Gleichung 3.36), dem Volumenbruch für N-Monomere im geschwollenen Regime, identisch. Obwohl sich also die Natur der Blobs bei $r \approx r'_1$ ändert, bleibt der Volumenbruch für N-Monomere sowohl oberhalb, als auch unterhalb r'_1 unverändert. Bei einer Distanz

r'_2 die kleiner als r'_1 ist ($r'_2 < r'_1$) wird der Volumenbruch für N-Monomere nahezu identisch Eins: $\phi_N(r) \approx 1$. Mit Gleichung 3.42 ergibt sich

$$r'_2 \cong a f^{1/2} P^{1/4}. \quad (3.43)$$

Somit gilt für den Volumenbruch für N-Monomere folgende Beziehungen:

$$\phi_N \cong 1 \quad r < a f^{1/2} P^{1/4} \quad (3.44)$$

$$\phi_N \cong (r/a)^{-4/3} f^{2/3} P^{1/3} \quad a f^{1/2} P^{1/4} < r < R. \quad (3.45)$$

Der Radius eines Sterns R kann durch folgende Gleichung berechnet werden

$$N f a^3 = \int_0^R d^3 r \phi_N(r). \quad (3.46)$$

Mit den Gleichungen 3.44, 3.45 und 3.46 ergibt sich

$$R \cong a N^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5} \quad N \gg f^{1/2} P^{3/4} \quad (3.47)$$

$$R \cong a N^{1/3} f^{1/3} \quad N \ll f^{1/2} P^{3/4}. \quad (3.48)$$

Diese Ergebnisse können auch mittels eines Ansatzes ähnlich dem von Flory-Huggins gewonnen werden, indem die freie Energie F minimiert wird. Sie enthält zwei Anteile: Zum einen den elastischen Term F_{el}

$$\frac{F_{el}}{kT} \cong f \frac{R^2}{a^2 N} \quad (3.49)$$

und einen Interaktions-Term F_{int}

$$F_{int} \cong \frac{a^3 (fN)^2}{P R^3} + \frac{a^6 (fN)^3}{P R^6}. \quad (3.50)$$

Damit ergibt sich die freie Energie eines Sternpolymers F zu

$$\frac{F}{kT} \cong f \frac{R^2}{a^2 N} + \frac{a^3 (fN)^2}{P R^3} + \frac{a^6 (fN)^3}{P R^6}. \quad (3.51)$$

Die Vorfaktoren $\frac{a^3}{P}$ und $\frac{a^6}{P}$ stellen den zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten aus der Entwicklung der freien Mischungsenergie dar, wie sie von Flory und Edwards

[Flo47], [Edw49] entwickelt wurden. Die Virialkoeffizienten von Mischungen von Sternpolymeren und guten, niedermolekularen Lösungsmitteln, wie sie auch von Daoud und Cotton errechnet wurden, sind a^3 und a^6 . Somit sind im Gegensatz zu Mischungen von Sternpolymeren und niedermolekularen Lösungsmitteln bei Mischungen von sternförmigen Polymeren mit ihrem linearen, chemischen Analoga die Virialkoeffizienten reduziert. Daraus folgt, dass dabei Drei-Körper-Wechselwirkungen abgeschirmt werden; sie spielen nur eine untergeordnete Rolle. Auch der zweite Virialkoeffizient, der auch den Ausgeschlossene- Volumeneffekt beschreibt, ist reduziert. Die Unterschiede in Konformation und damit den Gyrationenradien von Mischungen von Sternpolymeren und nieder- bzw. hochmolekularen Lösungsmitteln sind damit erklärt.

3.3.1 Energetische Betrachtung

Bei der energetischen Betrachtung lässt sich ein Stern mit einem Polymerisationsgrad $N \gg f^{1/2}P^{3/4}$ in hochmolekularem, chemisch identischem Lösungsmittel in zwei Bereiche teilen. Zum einen in den schmelzenartigen Kern ($r < r'_2$) und die „Korona“ ($r'_2 < r < R$). Damit setzt sich die freie Energie F_{Stern} für einen Stern aus zwei Anteilen zusammen:

$$F_{Stern} = F_{Kern} + F_{Korona}. \quad (3.52)$$

Die freie Energie der Korona F_{Korona} ist gegeben durch

$$\frac{F_{Korona}}{kT} \cong \int_{r'_2}^{r'_1} \frac{d^3r}{\Lambda(r)D^2(r)} + \int_{r'_1}^R \frac{d^3r}{\xi^3(r)}. \quad (3.53)$$

Mit den Gleichungen 3.34-3.43 ergibt sich somit:

$$\frac{F_{Korona}}{kT} \cong f^{3/2} \ln(N^{3/5} P^{-6/5} f^{-3/10}) \quad f^{1/2} P^2 \ll N \quad (3.54)$$

$$\frac{F_{Korona}}{kT} \cong N^{1/5} P^{-2/5} f^{7/5} \quad f^{1/2} P^{3/4} \ll N \ll f^{1/2} P^2. \quad (3.55)$$

Diese Gleichungen gehen ineinander über, wenn $N \cong f^{1/2} P^2$ und der logarithmische Term in Gleichung 3.54 als Konstante angenommen werden.

Die freie Energie F_{Kern} stellt einen „Dehnungs-Strafterm“ in der schmelzartigen Kernregion dar. Eine grobe Näherung für F_{Kern} ist möglich unter der Annahme, daß jeder Teil eines Arms der innerhalb des Kernes liegt ($f^{1/2}P^{3/4}$ Monomere) gedehnt ist. Diese Dehnung liegt in der Größenordnung des Kernradius.

$$\frac{F_{Kern}}{kT} \cong f \left(\frac{a(f^{1/2}P^{3/4})^{1/3} f^{1/3}}{af^{1/4}P^{3/8}} \right)^2 \cong f^{3/2}P^{-1/4} \quad (3.56)$$

Zwischen zwei Sternmolekülen mit dem Abstand h entsteht eine Kraft $F(h)$. Die folgenden Betrachtungen werden unter der Annahme $N \gg f^{1/2}P^{3/4}$ gemacht, d.h. R und r'_2 sind definiert durch die Gleichungen 3.47 und 3.43. In den Grenzen von $r'_2 \ll r \ll R$ kann dann die zwischen den Sternen wirkende Kraft $F(h)$ durch Integration der Normalen des osmotischen Druckes über die Symmetrie-Ebene berechnet werden. Dabei wird angenommen, daß die Struktur des Sternes sich nicht ändert. Mit dem osmotischen Druck $\Pi(r)$

$$\Pi(r) \cong \frac{kT}{\xi^3(r)} \quad r'_1 \ll r \ll R \quad (3.57)$$

$$\Pi(r) \cong \frac{kT}{\Lambda(r)D^2(r)} \quad r'_2 \ll r \ll r'_1 \quad (3.58)$$

mit $\xi(r)$, $\Lambda(r)$ und $D(r)$ definiert durch die Gleichungen 3.34, 3.41 und 3.38, erhält man folgendes Resultat:

$$F(h) \cong \frac{kT}{a} f^{3/2} \left(\frac{a}{h} \right) \quad r'_1 \ll h \ll R \quad (3.59)$$

$$F(h) \cong \frac{kT}{a} f^{4/3} P^{-1/3} \left(\frac{a}{h} \right)^{2/3} \quad r'_2 \ll r \ll r'_1. \quad (3.60)$$

Für $r \cong r'_1$ gehen diese Gleichungen ineinander über. Wenn $f^{1/2}P^{3/4} \ll N \ll f^{1/2}P^2$ gilt wird der Radius R kleiner als r'_1 , sodaß nur das Verhalten nach Gleichung 3.60 relevant ist.

Der Ausdruck für den osmotische Druck, wie er in Gleichung 3.58 benutzt wird, stimmt mit dem aus einem Mittleren-Feld-Ansatz errechneten überein. Mit den Gleichungen 3.41 und 3.38 ergibt sich

$$\Pi(r) \cong \frac{kt}{\Lambda(r)D^2(r)} \cong P^{-1}(\phi_N(r))^2 \quad (3.61)$$

mit dem Volumen-Bruch für N Monomere $\phi_N(r)$ definiert in Gleichung 3.45. Dieses ist identisch mit dem Ergebnis des Flory-Huggins-Ansatzes.

3.3.2 Konzentrationsabhängigkeiten

Die Überlappkonzentration c^* ist die Konzentration, bei der sich die einzelnen Moleküle anfangen zu überlappen, und ist gegeben durch

$$c^* \cong \frac{Nf}{R^3}, \quad (3.62)$$

bzw. im Falle das $N \gg f^{1/2}P^{3/4}$ ist c^* ist gegeben durch

$$c^* \cong a^{-3}N^{-4/5}f^{2/5}P^{3/5}. \quad (3.63)$$

Oberhalb $c > c^*$ sind die Arme verschiedener Sterne verschlauft. Die Lösung (Schmelze) kann wie folgt betrachtet werden: Um das Zentrum eines Sternes gibt es eine Region der Größe $\chi(c)$, innerhalb der sich der Stern als isolierter Stern verhält. Die Größe der Region $\chi(c)$ kann durch die folgende Gleichung 3.65 definiert werden.

$$\phi_N(r = \chi(c)) \cong ca^3 \quad (3.64)$$

Aus Gleichung 3.45 folgt

$$\chi(c) \cong a(ca^3)^{-1/4}P^{1/4}f^{1/2}. \quad (3.65)$$

Gleichung 3.45 und somit 3.65 ist nur gültig für $r > r'_2$, d.h bis zu Konzentrationen $c \cong 1$. Für $r > \chi c$ ähnelt die Sternlösung einer semiverdünnte Lösung linearer Ketten (in hochmolekularem Lösungsmittel) mit einer Konzentration c und einer Korrelationslänge $\xi(c)$.

$$\xi(c) \cong a(ca^3)^{-3/4}P^{1/4} \quad (3.66)$$

Damit ist der Sternradius R_{Stern} gegeben durch

$$R_{Stern} \cong \chi(c) + \Lambda, \quad (3.67)$$

wobei

$$\Lambda^2 \sim (N - n)a^2(ca^3)^{-1/4}P^{-1/4} \quad (3.68)$$

ist mit n als der Anzahl der Monomere eines Armes innerhalb der Region der Größe χ

$$\chi(c) \cong an^{3/5}f^{1/5}P^{-1/5}. \quad (3.69)$$

Somit verhält sich R_{Stern} in verschiedenen Konzentrationsbereichen wie folgt:

$$R_{Stern} \sim \chi \quad c^* < c < f^{2/5}c^* \quad (3.70)$$

und in höheren Konzentrationen

$$R_{Stern} \sim aN^{1/2}(ca^3)^{-1/8}P^{-1/8} \quad c \ll f^{2/5}c^*. \quad (3.71)$$

3.4 Neutronenkleinwinkelstreuung an Sternpolymeren

Nachdem im Abschnitt (2.2) die Grundzüge der Neutronenkleinwinkelstreuung dargelegt worden sind, werden im folgenden die für die Auswertung benutzten Methoden und modellbehaftete Fitfunktionen beschrieben, außerdem die Besonderheiten der Kleinwinkelstreuung von Neutronen an Sternpolymeren.

3.4.1 Guinier- und Zimm-Auswertung

Zunächst wurden die klassischen Verfahren zur Bestimmung von Gyrationradien, die Guinier- und Zimm-Auftragung, welche eine Konformation als Kugel voraussetzen, angewandt. Der Formfaktor einer Kugel mit dem Radius R ist gegeben durch

$$P(\underline{q}) = \left[\frac{3(\sin(\underline{q}R) - \underline{q}R \cos(\underline{q}R))}{(\underline{q}R)^3} \right]^2. \quad (3.72)$$

Durch Entwicklung von Gleichung (3.72) in eine Reihe und weiteren Umformungen ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\underline{q}) \approx NV^2(\Delta\rho)^2 \exp^{-(qR)^2/5} \approx NV^2(\Delta\rho)^2 \exp^{-(qR_g)^2/5}. \quad (3.73)$$

Eine Auftragung von $\ln(d\Sigma/d\Omega)(\underline{q})$ gegen $|\underline{q}|^2$ sollte bei hinreichend kleinem \underline{q} linear sein. Eine Extrapolation von $|\underline{q}|^2 \rightarrow 0$ ergibt für die Steigung a

$$a = -\frac{R^2}{5} = -\frac{R_g^2}{3} \quad (3.74)$$

und den y-Achsenabschnitt b

$$b = M \frac{c(\Delta\rho)^2}{N_A \delta^2} = M \frac{\phi(\Delta\rho)^2}{N_A \delta}, \quad (3.75)$$

wobei c die Konzentration, N_A die Avogadrozahl und δ die Dichte ist.

Die sehr ähnliche Zimm-Näherung liefert für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{1}{d\Sigma/d\Omega(\underline{q})} \approx \frac{1}{NV^2(\Delta\rho)^2} \left[1 + \frac{(qR)^2}{5} \right] \approx \frac{1}{NV^2(\Delta\rho)^2} \left[1 + \frac{(qR_g)^2}{3} \right]. \quad (3.76)$$

$1/(d\Sigma/d\Omega)(\underline{q})$ auftragen gegen $|\underline{q}|^2$ sollte bei hinreichend kleinem \underline{q} ebenso linear sein. Die Extrapolation von $|\underline{q}|^2 \Rightarrow 0$ ergibt in diesem Fall für die Steigung a

$$a = -\frac{R^2}{5} \cdot b = -\frac{R_g^2}{3} \cdot b \quad (3.77)$$

und den y-Achsenabschnitt b

$$b = \frac{1}{M} \frac{N_A \delta^2}{c(\Delta\rho)^2} = \frac{1}{M} \frac{N_A \delta}{\phi(\Delta\rho)^2}. \quad (3.78)$$

Zur Bestimmung des Formfaktors bei Konzentration $c \rightarrow 0$ müssen weitere Terme zu Gleichung (3.76) hinzugefügt werden, somit

$$\frac{1}{d\Sigma/d\Omega(\underline{q})} \approx \frac{1}{k_1 c M} \left[1 + \frac{(qR)^2}{5} \right] + 2k_2 c A_2 + 3A_3 k_3 c + \dots \quad (3.79)$$

mit

$$k_1 = \frac{(\Delta\rho)^2}{N_A \delta^2} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{1}{k_1 c}, \quad (3.80)$$

wobei A_2 und A_3 den zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten bezeichnen. Bei der klassischen Zimm-Auftragung werden drei Parameter in zwei Dimensionen geplottet, indem $k_1 c / (d\Sigma/d\Omega)(q)$ gegen $(c + \alpha q)$ aufgetragen wird. Dabei ist α eine frei wählbare Konstante, welche in der Regel von gleicher Größenordnung ist wie q .

Die Flory-Huggins-Theorie verdünnter Polymer-Lösungen verknüpft A_2 mit dem ausgeschlossenen Volumen V_{ex} , dem effektiven (Harte-Kugel-) Volumen V_{hs} und dem Polymer-Lösemittel Interaktionsparameter:

$$A_2 = \frac{N_A}{2M^2} V_{ex} = \frac{4N_A}{M^2} V_{hs} = \frac{4}{M\delta} \frac{V_{gel}}{V_{hom}} = \frac{1}{\bar{V}_s \delta^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (3.81)$$

mit \bar{V}_s dem molaren Volumen des Lösemittels, V_{gel} dem Volumen des gelösten Polymers und V_{hom} dem Volumen des Polymers. In einem schlechten Lösemittel kann A_2 negativ werden bzw. den y-Achsenabschnitt verkleinern. Weiterhin ist zu beobachten, daß ein negativer Achsenabschnitt ein Charakteristikum einer Zimm-Auftragung für verzweigte Polymere ist.

Diese speziellen Auftragungen gehen davon aus, daß $R_g * q \ll 1$ ist und daß die Streuzentren homogen sind in Hinblick auf ihre Streulängendichte-Verteilung. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß die Ergebnisse in sehr kritischer Weise vom gewählten q -Bereich abhängen und daß höhere Terme ab q^4 vernachlässigt werden. Dies bedeutet, je stärker die Anisotropien der Streuzentren ausgeprägt sind, um so weniger zuverlässig sind diese Verfahren.

3.4.2 Der Formfaktor für Sternpolymere nach Benoit

Da diese Verfahren nur begrenzt für die in dieser Arbeit verwandten Sternpolymere anwendbar sind, wurden die NeutronenstreuKurven mit Funktionen speziell für Sternpolymere angepaßt. Einige dieser Verfahren basieren auf der analytisch hergeleiteten Funktion 3.83 für den Formfaktor von Sternpolymeren von Benoit [Ben53].

Diese Funktion wird abgeleitet aus dem Modell einer „Frei Verbundenen Kette“, wobei der Formfaktor einer solchen Gaußschen Kette durch die Debey-Funktion [Deb47] welche allgemein die Streufunktion für Punktstreuer mit Gauß-Verteilung um das Massezentrum wiedergibt

$$P(q) = \frac{2}{x^4} \left[x^2 - 1 + e^{-x^2} \right], \quad (3.82)$$

dabei ist $x = qR_g$.

Dieser Formfaktor von Sternpolymeren wird entwickelt unter der Annahme, daß das Sternpolymer aus Armen mit gaußscher Segmentverteilung besteht:

$$P(q) = \frac{2N}{fx^4} \left[x^2 - \left(1 - e^{(-x^2)} \right) + \left(1 - e^{(-x^2)} \right)^2 \right], \quad (3.83)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Monomere pro Arm und $x = qR_{g,a}$ wobei $R_{g,a}$ der Gyrationradius eines Armes bezeichnet, der dem einer linearen Kette entspricht.

Damit ergibt sich der Gyrationradius eines sternförmigen Polymers zu

$$R_g^2 = \left(\frac{3f - 2}{f} \right) qR_{g,a}^2. \quad (3.84)$$

Diese Funktion geht von einem gaußförmigen Formfaktor aus und berücksichtigt nicht die zum Kern hin zunehmende Monomerkonzentration.

3.4.3 Die generalisierte Kratky-Auftragung

Charakteristisch für Sternpolymere ist ein in einer generalisierten Kratky-Auftragung auftretender Peak. Dieser Peak rührt von einer Längenskala innerhalb des Sternpolymers, dem Gyrationradius der Arme $R_{g,a}$. Ein sogenannter Kratky-Plot entsteht durch die Auftragung der gestreuten Intensität multipliziert mit einer Potenz des Streuvektors $q^{-1/\nu}$ gegen q . Im Falle eines Gaußschen Sterns ist $\nu = 1/2$, während man bei einem Exponent von $\nu = 3/5$ davon ausgeht, daß das Sternpolymer dem Verhalten der idealen selbst-vermeidenden Kette folgt. Durch die Approximation eines gaußförmigen Formfaktors (3.84) kann der Gyrationradius mittels der Position q_{max} des Peak-Maximums bestimmt werden. Mit den

Tabelle 3.1: Berechnete Nullstellen aus der Ableitung der Benoit-Funktion in der Kratky-Darstellung für verschiedene Funktionalitäten f

f	$x = \sqrt{(3f - 2)/f}qR_g$
8	1.284
18	1.184
32	1.155
64	1.138
128	1.129

experimentell bestimmten Positionen der Maxima und denn errechneten Werten der Nullstellen x aus der Ableitung der Benoit-Funktion (3.84)

$$x = \sqrt{\frac{3f - 2}{f}}qR_g, \quad (3.85)$$

aufgelistet in Tabelle 3.1 wird der Gyrationradius und mit Hilfe der Gleichung (3.84) berechnet.

Streng genommen ist die Herleitung und damit die Anwendung nur gültig für Polymere unter θ -Bedingungen. Jedoch wurde für Lösungen von Sternpolymeren in niedermolekularen Lösemitteln gezeigt, daß die resultierenden Werte denen einer Zimm-Auswertung sehr nahe kamen [WJR⁺92]. Dabei stellte sich auch heraus, daß die Kratky-Auftragung die wahre Größe der Gyrationradien überschätzte.

3.4.4 Die Dozier-Funktion

Aufgrund der zum Kern hin zunehmenden Monomerkonzentration haben Sternpolymere speziell im großen q -Bereich ein von einer Kugel abweichenden Formfaktor. Dies berücksichtigt die semi-empirisch hergeleitete Funktion für Sternformfaktoren von Dozier 3.88. Diese basiert auf dem Formfaktor einer Kugel der im großen q -Bereich überlagert wird von einer Funktion, die die Fourier-

Transformierte der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ der Monomerverteilung innerhalb des Sterns ist. Die Streuintensität wird damit wie folgt definiert:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} + \frac{4\pi\alpha}{q} \int_0^\xi dr r g(r) \sin(qr). \quad (3.86)$$

α bezeichnet eine zu bestimmende Konstante, die das Verhältnis von Kugelformfaktor und Fourier-Transformierten der Paarkorrelationsfunktion darstellt. ξ ist die Korrelationslänge innerhalb des Sterns oder äquivalent dem Radius des äußersten Blobs ($\xi = 2R_g/\sqrt{f}$). Die Integrationsgrenze ξ ergibt sich aus der Konstanz der Korrelationsfunktion für $\xi < r < R_g$. Als Korrelationsfunktion $g(r)$ wird angenommen

$$g(r) = r^{-\frac{1}{\nu-3}} \quad r < \xi \quad (3.87)$$

mit dem Flory-Exponent ν .

Nach Multiplikation des Integranden mit $e^{-r/\xi}$ und Integration bis ∞ erhält man

$$I(q) \propto I(0)e^{-\frac{(qR_g)^2}{3}} + \frac{4\pi\alpha \sin[\mu \tan^{-1}(q\xi)]}{q\xi[1 + (q\xi^2)]^{\mu/2}} \Gamma(\mu) \quad (3.88)$$

Dabei ist $\mu = 1/\nu - 1$, $\Gamma(\mu)$ die Gammafunktion und f die Funktionalität.

Parameter des Fits waren R_g , α , $I(0)$. Die Fits wurden an den doppeltlogarithmisch aufgetragenen Daten durchgeführt. Dies führte zu besseren Ergebnissen, jedoch stieg der Aufwand für die einzelnen Fits stark an, da der Fitalgorithmus instabiler wurde.

3.4.5 Die osmotische Kompressibilität

Im Bereich der Vorwärtsstreuung ($q \rightarrow 0$) ist die Inverse der Gesamtstreuung $F(q) = P(q)S(q)$ durch die zweite Ableitung der Gibbsschen freien Enthalpie ΔG_{mix} nach der Polymerkonzentration bzw. durch die osmotische Kompressibilität $\partial\Pi/\partial\phi$ gegeben:

$$\frac{1}{F(0)} = \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \left(\frac{\Delta G_{mix}}{RT} \right) = \frac{1}{\phi} \frac{1}{RT} \frac{\partial\Pi}{\partial\phi}. \quad (3.89)$$

Die Virialentwicklung des osmotischen Drucks Π nach der Konzentration liefert:

$$\Pi = RT \left(\frac{\phi}{V_w} + A_2\phi^2 + A_3\phi^3 + \dots \right). \quad (3.90)$$

Für die osmotische Kompressibilität ergibt sich damit folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} = \frac{1}{V_w} + A_2\phi + A_3\phi^2 + \dots. \quad (3.91)$$

Durch Kombination der Gleichungen (3.73) und (3.91) erhält man bei Näherung ($q \rightarrow 0$) und Abbruch der Reihenentwicklung von (3.91) nach dem zweiten Glied

$$\frac{\phi}{F(q)} = \frac{1}{V_w} + \frac{1}{3} \frac{q^2 R_g^2}{V_w} + 2A_2\phi. \quad (3.92)$$

3.4.6 Der Strukturfaktor

Um die Struktur, d.h. die Anordnung von Teilchen zueinander zu beschreiben, wird die Paarkorrelationsfunktion $g(1, 2)$ benutzt. Dabei sind 1 und 2 die Koordinaten, die ein Paar von Teilchen beschreiben. Ein isotropes System von monodispersen Kugeln läßt sich durch die Positionen \underline{r} und \underline{r}' der Kugel-Zentren beschreiben:

$$g(1, 2) = g(\underline{r}, \underline{r}') = g(|\underline{r} - \underline{r}'|) = g(r) \quad (3.93)$$

Die Funktion $g(\underline{r})$ ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r zu einem anderen Teilchen zu finden, d.h. sie beschreibt die lokale Ordnung. Erfafßt wird diese lokale Ordnung durch den statistischen Strukturfaktor:

$$S(\underline{q}) = 1 + \frac{N}{V} \int d^3\underline{r} e^{i\underline{q}\underline{r}} (g(\underline{r}) - 1). \quad (3.94)$$

Um diesen berechnen zu können, muß aus den Wechselwirkungen der Teilchen die Paarkorrelationsfunktion bestimmt werden. Grundlage dieser Berechnung ist die Ornstein-Zernike-Gleichung, welche eine Integralgleichung für die totale Korrelationsfunktion $h(\underline{r}) = g(\underline{r}) - 1$ darstellt:

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \frac{N}{V} \int d^3h(2, 3)c(1, 3). \quad (3.95)$$

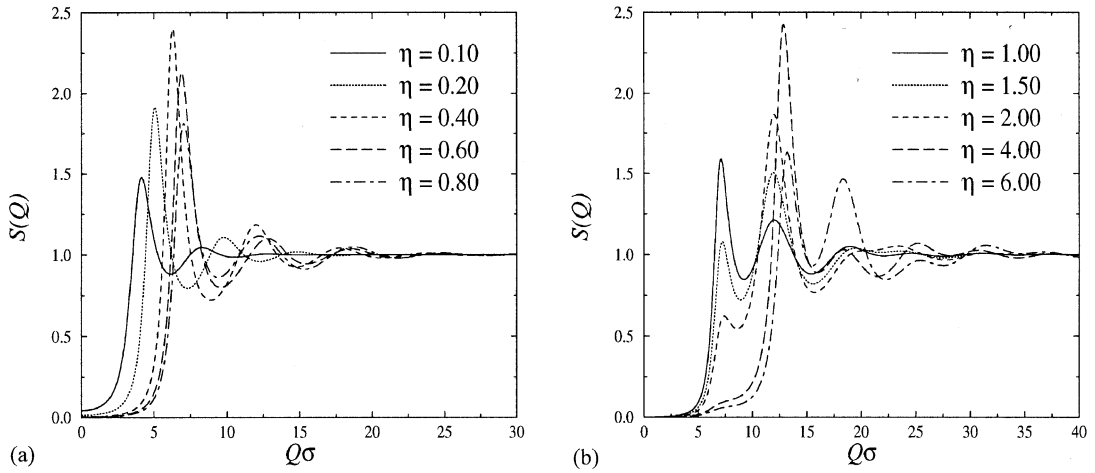


Abbildung 3.4: Anormaler Strukturfaktor für $f = 32$ (a) mittlere und (b) hohe „Packungsbrüche“, entnommen aus [Lik01]

Diese Gleichung besagt, daß die totale Korrelation zweier Teilchen 1 und 2 sich aus der direkten Korrelation $c(1,2)$ zwischen 1 und 2 und aus dem über alle Teilchen zu summierenden Produkt der direkten Korrelation von 1 und einem Teilchen 3 mit der totalen Korrelation von 1 und 3 zusammensetzt. Die Reichweite von $c(1,2)$ ist mit der eines Paarpotentials $U(1,2)$ vergleichbar und ist für größere Abstände $c(1,2) \approx -\beta U(1,2)$ mit $\beta = 1/k_B T$. Daß $h(1,2)$ eine längere Reichweite hat, ergibt sich aus der Addition der indirekten Korrelation. Über die Form des Wechselwirkungspotentials macht die Ornstein-Zernike-Gleichung keine Aussage. Dieses wird von den sogenannten *closure-relations* geleistet, die $h(\underline{r})$ und $c(\underline{r})$ enthalten. Beispiele solcher Integralgleichungen sind die Percus-Yevick-Integralgleichung oder die Hypernetted-Chain-Näherung.

Im Folgenden werden ohne Herleitung die Ergebnisse von theoretischen Berechnungen und Simulationen zum Strukturfaktor von Sternpolymeren in guten, niedermolekularen Lösemitteln dargestellt [WLL98, WPC86, Lik01]. Die Wechselwirkung zwischen den Sternen wird für Distanzen größer als der doppelte Abstand vom Sternzentrum und dem äußersten Blob $\sigma/2$ durch den Übergang eines

3.4. NEUTRONENKLEINWINKELSTREUUNG AN STERNPOLYMEREN⁶⁵

Yukawa-Potentials in ein logarithmisches, daß für kleinere Abstände gilt, beschrieben:

$$\beta U(r) = \begin{cases} \frac{5}{18} f^{3/2} \left[-\ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \right] & r \leq \sigma \\ \frac{5}{18} f^{3/2} \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \left(\frac{r}{\sigma}\right) \exp\left[-\frac{\sqrt{f}(r-\sigma)}{2\sigma}\right] & r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.96)$$

Der erste Peak des Strukturfaktors wächst mit zunehmender Konzentration, um dann ab der Überlappkonzentration wieder abzufallen. Dieser Befund wurde experimentell nachgewiesen [WLL98, LLP⁺98] und ist durch ein reines Yukawa-Potential nicht erklärbar. Der Strukturfaktor zeigt mit zunehmender Konzentration ein anormales Verhalten. Mit steigendem „Packungsbruch“ $\eta = \pi/6\rho\sigma$ wächst der zweite Peak und nähert sich der Position des ersten, während dieser seine Position hält und kleiner wird. In Abbildung 3.4 (entnommen aus der Referenz [Lik01]) ist dieses Verhalten in Abhängigkeit des „Packungsbruchs“ dargestellt.

Der Übergang der Potentiale führt dazu, daß oberhalb der Überlappkonzentration das System versucht eine Ordnung außerhalb der Reichweite des logarithmischen Potentials aufzubauen, wo die Wechselwirkungen schwach sind. Gleichzeitig jedoch bleibt das System durch die „Weichheit“ des logarithmischen Potentials, qualitativ gesprochen, in flüssigem Zustand.

Erklärt wird der anormale Strukturfaktor durch die Existenz zweier Längenskalen, eine dichteabhängig $a \approx \rho^{-1/3}$ und die andere b unabhängig von der Dichte ($b \lesssim \sigma$). Unterhalb des Überlapppackungsbruchs ist nur die erste Längenskala, oberhalb sind beide präsent. Der erste Peak korrespondiert grob mit b , d.h. seine Position $q_1 \approx 2\pi/b$ ist, und der zweite Peak mit $(b - a)$, wonach dessen Position $q_2 \approx 2\pi/(b - a)$ ist. So verschwindet der erste Peak, wenn die Dichte $b - a = a$ oder $b = 2a$ ist. Dies Verhalten setzt sich für Peaks höherer Ordnung in gleicher Weise fort.

Ein weiteres Ergebnis dieser Berechnung ist, daß es eine kritische Armanzahl $f_k \leq 32$ gibt, bei der das System für alle Konzentrationen in der flüssigen Phase verbleibt. Hingegen für Sternpolymere mit $f > f_k$ gibt es eine kritische Konzen-

tration, ab der das System einfriert, d.h. die feste Phase erreicht wird.

3.4.7 Bestimmung des Wechselwirkungsparameters

In der Random-Phase-Approximation (RPA) ist die Intensität der Streuung an einer Mischung von linearen Ketten mit sternförmigen Polymeren gleicher chemischer Zusammensetzung mit dem Wechselwirkungsparameter in der folgenden Weise verknüpft:

$$\frac{(\Delta\rho)^2}{I(q)} = \frac{1}{\phi_s(N_a n) V_s P_s} + \frac{1}{\phi_l N V_l P_l} - \frac{2\chi}{V_0} \quad (3.97)$$

mit N_l und N_a der Monomeranzahl der linearen Kette bzw. eines Arms, P_l und P_s die jeweiligen Formfaktoren für lineare Ketten, respektive Sternpolymere. Unter der Annahme gaußscher Ketten ergibt sich $P_l(q)$ für lineare Ketten in abweichender Notation zu (3.82)

$$P_l(q) = \frac{2(\exp(-xN_l) - 1 + xN_l)}{(xN_l)^2}. \quad (3.98)$$

Die Variable x ist $x = (qa)^2/6$, wobei a die statistische Segmentlänge ist, welche von Bates et al. [BW86] zu $a = 0.69nm$ bestimmt worden ist und sowohl für die linearen, als auch die sternförmigen Polymere gleich angenommen wurde. Der hier verwendete Formfaktor $P_s(q)$ für Sternpolymere ist dem von Benoit abgeleiteten äquivalent und ist wie folgt definiert:

$$P_s(q) = \frac{1}{f} P_{aa} + \frac{f}{f - N_s} P_{ia} \quad (3.99)$$

mit der Arm-Arm-Wechselwirkung P_{aa}

$$P_{aa} = \frac{2(\exp(-xN_a) - 1 + xN_a)}{(xN_a)^2} \quad (3.100)$$

und der Interarm-Wechselwirkung P_{ia}

$$P_{ia} = \left(\frac{1 - \exp(xN_a)}{xN_a} \right)^2. \quad (3.101)$$

Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters χ wurden die Daten mit der Funktion, die durch Gleichung (3.97) gegeben ist angepaßt. Als freier Parameter wurde neben χ ein „Intensitätsparameter“ verwendet, um beispielsweise Fehler in der Normierung auszugleichen.

3.5 Adsorption

Die Adsorption von Polymeren an einer flüßig-fest Grenzfläche ist von großer Bedeutung für mannigfaltige Anwendungen, beispielsweise in der Abwasserreinigung. Im Unterschied zur Adsorption nieder-molekularer Teilchen muß bei der Adsorption von Polymeren die Änderung von der Konformation des gelösten Moleküls an der festen Grenzfläche berücksichtigt werden. Einerseits ist für flexible Polymerketten der Entropieverlust pro Molekül größer, als für kleine Moleküle und steife Molekülketten. Andererseits ist aufgrund der vielen möglichen Kontaktpunkte die eine lange Polymerkette mit dem Substrat hat der Energieverlust höher.

Im folgenden werden qualitative Trends [PR83, TK82] dargelegt:

- Viele Polymer adsorbieren aus einer Lösung auf unterschiedlichste Oberflächen
- Adsorptions-Isotherme weist eine Stufe bei sehr geringen (fast nicht messbaren) Konzentrationen auf und erreicht bei höheren Konzentrationen ein (Pseudo-)Plateau
- Die Plateau-Höhe ist in der Größenordnung von einigen wenigen mg/m^2 korrespondierend mit 1–5 Monolagen
- Adsorption wird verstärkt durch schlechter werdende Lösemittelqualität

- In einem schlechten Lösemittel verbessert sich die Adsorption mit steigendem Molekulargewicht
- Adsorption ist in einem guten Lösemittel quasi unabhängig vom Molekulargewicht
- Geringe bis gar keine Temperaturabhängigkeit
- Adsorption von Polymeren ist, im Verhältnis zu der niedermolekularen Substanzen, insbesondere bei hoher Polydispersität langsamer Prozeß

Die Struktur aus Lösungen adsorbierter Polymerschichten wird klassischerweise beschrieben durch Loops, Tails und Trains [HJ91b]. Loops sind Kettensegmente die sich beginnend mit einem auf der Oberfläche anhaftenden Monomer wieder auf die Oberfläche zurückfalten, d.h. Kettenstücken die kein Kontakt mit dem Substrat haben. Tails sind endständige Kettensegmente, welche sich nicht auf die Oberfläche zurückfalten, d.h. ebenso keinen Kontakt mit der Oberfläche haben. Als Trains werden die Kettensegmente bezeichnet deren Monomere sämtlich mit dem Substrat Kontakt haben.

3.5.1 Adsorptionskinetik

Das zeitabhängige Adsorptionsverhalten von ungeladenen Polymeren zeigt zwei Prozesse, die zeitlich aufeinander folgen und unterschiedliche Zeitcharakteristika aufweisen. Am Anfang der Adsorption ist der Transport des Polymers zur Oberfläche der zeitbestimmende Faktor. Damit ist der erste Prozeß diffusionskontrolliert, da die Anordnung der Polymere auf der Oberfläche im Vergleich dazu ein schneller Prozeß ist. Wenn die Belegungsdichte höher wird, d.h. die Anzahl der möglichen zu besetzenden Positionen abnimmt, wird die Anordnung der Polymere auf der Oberfläche zeitbestimmend. Insbesondere dann, wenn erst die Schicht

bzw. einzelne Moleküle oder Gruppen davon sich umlagern müssen, damit weiteres Polymer adsorbieren kann. Weiterhin nimmt mit steigender Belegungsichte der osmotische Druck an der Oberfläche zu und wirkt damit repulsiv auf weitere Polymermoleküle.

Vorausgesetzt die Konzentration c ändert sich nicht durch die Adsorption, $c(t) = c_0$ und jedes Molekül wird sofort adsorbiert, dann ergibt sich aus dem 2. Fickschen Gesetz ein Konzentrationsprofil

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.102)$$

mit D als dem Diffusionskoeffizienten und den Randbedingungen

$$c(x = 0, t) = 0 \quad c(x, t = 0) = c_0. \quad (3.103)$$

Die erste Randbedingung ist in Praxi leicht erfüllt durch das Oberflächen- zu Volumenverhältnis und der daraus geringen resultierenden Verarmung der Lösung. Die zweite Randbedingung ergibt sich aus der Abschätzung der Zeitskalen der Änderung von Konformationen gegen die Diffusionszeiten.

Durch den Ansatz mit der Fehlerfunktion erf

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.104)$$

kann Gleichung 3.102 gelöst werden. Das durch Gleichung 3.104 beschriebene Konzentrationsprofil hat einen Teilchenfluß zur Oberfläche zur Folge, der mit dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben wird:

$$j = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}, \quad (3.105)$$

mit der Teilchenstromdichte j . Die Ableitung des Konzentrationsprofils 3.104 nach dem Ort und anschließender Integration der daraus erhaltenen Stromdichte über die Zeit ergibt die adsorbierte Menge A pro Zeit:

$$A(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}. \quad (3.106)$$

Mittels dieser Gleichung ist es möglich aus dem ersten Anstieg der adsorbierten Menge mit der Zeit den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

3.5.2 Adsorption von Sternpolymeren

Die Adsorption von sternförmigen Polymeren unterscheidet sich von der linearer Polymere in einem wichtigen Punkt. Lineare Polymere werden an Oberflächen primär durch die Wechselwirkung mit dieser deformiert. Im Gegensatz dazu sind die linearen Ketten der Arme eines Sternpolymers schon aufgrund der Arm-Arm-Wechselwirkung deformiert. Deswegen ist die Adsorption von Sternpolymeren ein Wechselspiel zwischen zwei Arten der Deformation, die eine aufgrund der molekularen Architektur, die andere durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche.

Halperin und Joanny [HJ91a] entwickelten auf Basis des Modells von Daoud und Cotton eines für die Konformation von adsorbierten, sternförmigen Polymeren auf Oberflächen. In Abhängigkeit von der Adsorptions-Energie pro Monomer δkT auf der Oberfläche sagt dieses Modell drei unterschiedliche Regime voraus:

1.) Starke Adsorption welche gekennzeichnet ist durch die vollständige Adsorption aller Arme, die auftritt wenn

$$\delta > \left(\frac{f}{N}\right)^{3/5}. \quad (3.107)$$

Diese Art der Konformation ist in Abbildung 3.5(c) dargestellt.

2.) Intermediäre Adsorption, bei der eine Anzahl von Armen f_{ads} voll adsorbiert sind und eine Anzahl $f - f_{ads}$ freier Ketten existiert. Die Bedingung hier ist gegeben durch

$$\left(\frac{f}{N}\right)^{3/5} > \delta > f^{9/20}/N^{3/5}. \quad (3.108)$$

Es entsteht eine „Sombbrero-ähnliche“ Konformation, die in Abbildung 3.5(b) zu sehen ist.

3.) Schwache Adsorption tritt auf für

$$\delta < f^{9/20} / N^{3/5} \quad (3.109)$$

und eventuell auch als metastabiler Zustand bei höheren Konzentrationen.

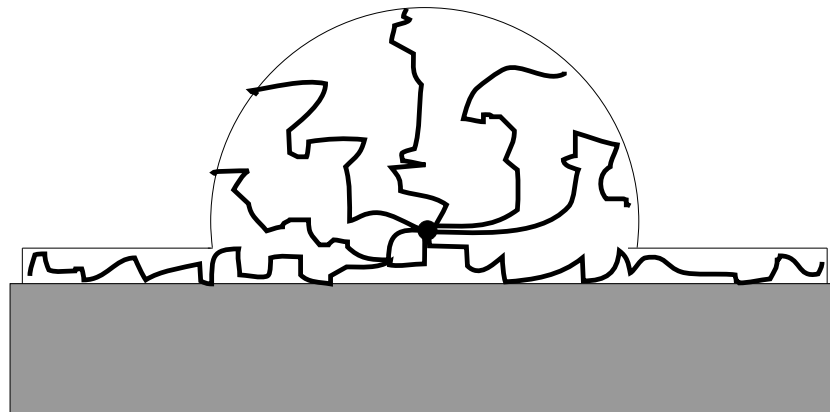
$$\delta > f^{9/5} / N^{3/5} \quad (3.110)$$

Die Konformation ist beinahe die von freien Sternpolymeren, wie in Abbildung 3.5(a) gezeigt.

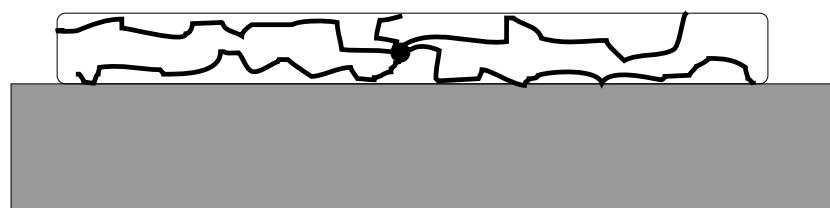
Das Modell hat nur beschränkte Aussagekraft, wie die Autoren selbst anmerken, da es im Grunde nur die Adsorption von Einzelmolekülen, d.h. bei unendliche Verdünnungen beschreibt. Effekte wie der Einfluß weiterer Sternpolymere aufgrund einer höheren Konzentration werden nicht berücksichtigt. So Verhalten sich die Arm-Ketten, bei höheren Konzentrationen bei denen die Sterne anfangen zu überlappen wie freie lineare Ketten, wie im Abschnitt 3.3 beschrieben. Das zugrunde liegende Modell von Daoud und Cotton bietet in diesem Kontext nicht die Möglichkeit den Einfluß der Formation von Loops und der damit teilweise verbundenen Desorption von Armen zu beschreiben.



(a) Schwache Adsorption



(b) Intermediäre Adsorption: Sombbrero-Konformation



(c) Starke Adsorption

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Konformationen eines adsorbierten Sternpolymers.

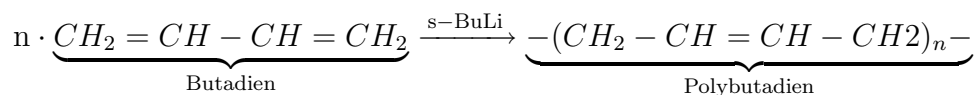
Kapitel 4

Experimenteller Teil: Probensysteme und Instrumentarium

4.1 Verwendete Polymere

4.1.1 Stern-Polymere

Sternförmige Polymere bestehen aus einem Dendrimer als Kern und an diesen angehängten linearen Polymerketten. Der schematische Aufbau eines Sternpolymers ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Synthetisiert werden diese Polymere mittels anionischer Polymerisation in Kombination mit der Chlorsilanchemie. Diese Technik erlaubt die Herstellung von in der Funktionalität wohlbestimmten und monodispersen Polymeren. Die Polymerisationsreaktion von 1,4-Butadien zu 1,4-Polybutadien ist im folgenden schematisch beschrieben:



Solche linearen 1,4-Polybutadien-Ketten wurden für die Synthese der in dieser Arbeit verwandten Sternpolymere benutzt. In Tabelle 4.1 sind die molekularen

Charakteristiken der verwendeten Sternpolymere: Probenname wie er im weiteren Text gebraucht wird, Armanzahl f , Molekulargewicht des Sterns $M_{w,s}$ und Anzahl der Monomere pro Arm N aufgeführt. Synthetisiert und charakterisiert wurden

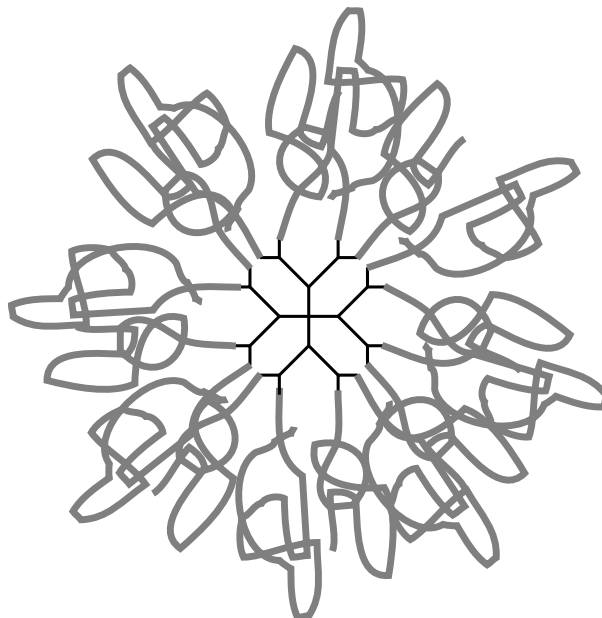


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Sternpolymers, grau dargestellt die linearen Ketten der Arme, schwarz das Dendrimmer, welches den Kern darstellt.

die Sternpolymere von J. Roovers. Eine genaue Beschreibung der Synthese kann in [RZT92] und [RZT⁺93] gefunden werden.

4.1.2 Lineare Polymere

Die linearen 1,4-Polybutadien-Polymere wurden am MPI für Polymerforschung in der Gruppe von Herrn Thomas Wagner mittels anionischer Polymerisation synthetisiert. Deren Molekulargewichte und Polydispersität wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. In der Tabelle 4.2 sind die molekularen Charakteristika der genutzten linearen Polymere, Probenname, ihr Molekularge-

Tabelle 4.1: Molekulare Charakteristika der verwendeten Sternpolymere: Probenname, Armanzahl f , Molekulargewicht $M_{w,s}$ und Anzahl der Monomere pro Arm N ; (h - protoniert, d - deuteriert)

Polymer	f	M_w [10^5 g/mol]	N
PB1815h	18	0.311	320
PB1825h	18	0.541	555
PB3210h	32	0.301	174
PB3216h	32	0.558	322
PB3237h	32	1.33	768
PB6430h	64	1.34	443
PB6407d	64	0.395	117
PB12807d	128	0.84	126

wicht M_w , Monomerenanzahl N und Poydispersität M_w/M_n aufgeführt.

4.2 Substrat der Adsorptionsexperimente

Für die Adsorptionsexperimente wurden Wafer aus Silizium (100), bezogen von den Herstellern Crystec und Wacker, mit einer natürlichen Oxidschicht als Substrat verwendet.

4.2.1 Substratreinigung

Die Reinigung ganzer Wafer, bzw. von Waferstücken erfolgte in einem mehrstufigen Reinigungsprozeß. Zunächst wurden organische Verunreinigungen und Staub durch ein 15 minütiges Ultraschallbad in Dichlormethan entfernt. Anschließend wurden die Silizium-Wafer für 15 Minuten in ein saures auf 80°C Oxidationsbad bestehend aus 35 ml H_2O_2 (p.a., Riedel de Haen, Merck), 15 ml Milli-Q-Wasser

Tabelle 4.2: Molekulare Charakteristika der verwandten linearen Polymere: Probenname, Molekulargewicht M_w , Monomerenanzahl N und Polydispersität M_w/M_n (h - protoniert, d - deuteriert)

Polymer	Isotop	$M_w * 10^{-5}$ (g/mol)	N	M_w/M_N
PB42K	h	0.0421	794	1.04
PB130K	h	0.137	2407	1.07
PB770K	h	0.768	14139	1.09
PB1000K	h	1.01	18354	1.17
PB5K	d	0.004255	102	1.08
PB77K	d	0.08620	1413	1.07

und 100 ml konzentrierte H_2SO_4 (p.a. Riedl, de Haen, Merck) eingebracht. Nach mehrfacher (mindestens fünfmal) Spülung mit Milli-Q-Wasser gespült und Trocknung mit staubfreiem Stickstoff wurden sie danach für mindestens zwei Tage gelagert, damit sich die Oxidschicht wieder regenerieren konnte. Diese Oxidschicht ist typischerweise 2 nm dick.

4.3 Probenpräparation für Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie

Die für die Mischungen verwendeten Schnappdeckelgläser, Magnetstäbchen, Glasspritzen und Küvetten wurden ähnlich wie die Silizium-Substrate, im Ultraschallbad in Dichlormethan und nachfolgendem saurem Oxidationsbad bei einer Temperatur von $80^\circ C$ gereinigt. Anschließend wurden sie mehrfach mit MilliQ-Wasser gespült und danach mindestens dreimal mit Cyclohexan gespült, bevor sie mit staubfreiem Stickstoff getrocknet wurden.

Der jeweilige Anteil an linearem und sternförmigem Polymer wurde in ein so ge-

4.3. PROBENPRÄPARATION FÜR NEUTRONENKLEINWINKELSTREUUNG 77

reinigtes Schnappdeckelglas (10 ml) eingewogen und unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer in destilliertem Cyclohexan gelöst. Damit die Vollständigkeit einer Durchmischung und Lösung gewährleistet war, wurde die Lösung für mindestens 5 Tage gerührt. Diese Zeit war vor allen Dingen bei den sternförmigen Polymeren mit hohem Armgewicht erforderlich. Um dabei Lösemittelverluste zu minimieren wurden die Schnappdeckelgläser mit Parafilm abgedichtet. Das Lösemittelvolumen wurde so gewählt, daß die Lösung die notwendige niedrige Viskosität für die weitere Verarbeitung besitzt.

Nachdem die Polymere gelöst waren, wurden die Lösungen mittels Glasspritzen in Küvetten (Hellma, 100-QS/110-QS, Suprasil, Schichtdicke 2 mm, Volumen 700 nl) eingefüllt. Um zu verhindern das Staubpartikel und nicht-gelöste Polymere in die Küvetten gelangen wird wurde die Lösung durch Spritzenfilter (Sartorius, Porengröße 500 nm) in die Spritze eingesaugt. Da das Probenvolumen der Küvetten nicht ausreichte, um die gesamte Lösung auf einmal in die Küvette zu füllen, wurde diese, in entsprechende Teilvolumina eingefüllt und das Lösemittel abgedampft. Durch mehrmaliges Überschichten der getrockneten Polymerschichten konnte diese erforderliche Menge an Polymer in die Küvette eingebracht werden. Anschließend wurden die verbliebenen Lösungsmittelreste in einem leichtem Vakuum bei 50°C Temperatur in 7 Tagen entfernt. Nach dieser Prozedur waren die Proben frei von sichtbaren Löchern und Blasen.

Die Proben wurden vermessen, indem sie in einem Ofen, welcher zwei Quarzfenster besitzt platziert wurden. Um Oxidation der Polymere zu vermeiden, wurde der Ofen (s. Abbildung 4.3) mit Helium als Inertgas befüllt. Bei Erreichen der einzelnen Temperaturen, wurde eine Zeit von 10 Minuten zur Equilibrierung vor dem Start der Messung gewartet.

4.4 Neutronenstreuung

4.4.1 Beamline SANS-2

Die Neutronenkleinwinkel-Beamline SANS-2 befindet sich in Geesthacht am FRG-1, einem 5 MW Forschungsreaktor des GKSS Forschungszentrums. Durch eine

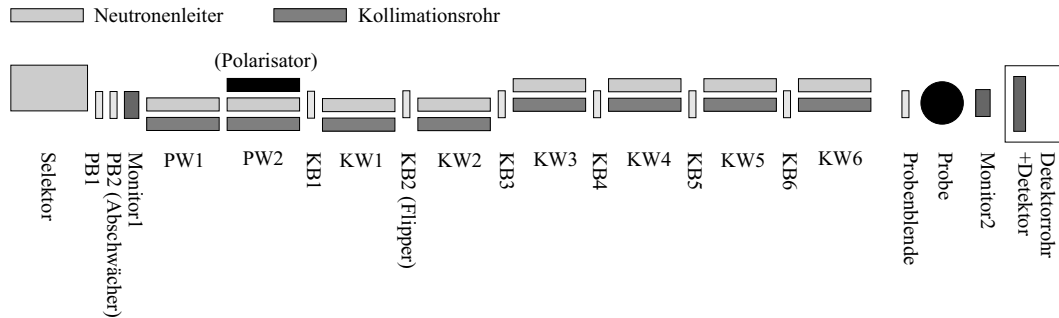


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der SANS2-Beamline am FRG-1 des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht

kalte Quelle werden die Neutronen thermalisiert und anschließend durch einen Geschwindigkeitsselektor monochromatisiert, der eine Wellenlängenauflösung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ von 20% besitzt. Diese klassische Neutronenkleinwinkelanlage hat eine Kollimationsstrecke von 2-20m Länge. Die Kollimation ist durch sechs hintereinanderliegende Blenden, die sich in 2m Abständen äquidistant, zwischen den Kollimations- bzw. Neutronenleiterstücken befinden, einstellbar. Es existieren sowohl rechteckige, als auch runde Blenden aus Cd und BF_4 mit 10-40mm Radius bzw. Kantenlänge. Am Ende des Kollimationsrohres befindet sich ein in der Länge variables Vakuumrohr, welches auch die Halterung für die Probenblende trägt, mit dem die Luftstrecke zwischen Probe und Strahlrohr minimiert werden kann. Der Detektor ist ein zweidimensionaler, mit BF_3 gefüllter Detektor mit 128×128 Kanälen bei einer Pixelgröße von $4.4 \times 4.4\text{mm}$. Als Besonderheit steht der Detektor nicht waagrecht sondern er ist um 90° gedreht und steht rautenförmig auf einer Spitze. Damit wird die Auflösung und somit der maximale q-Bereich

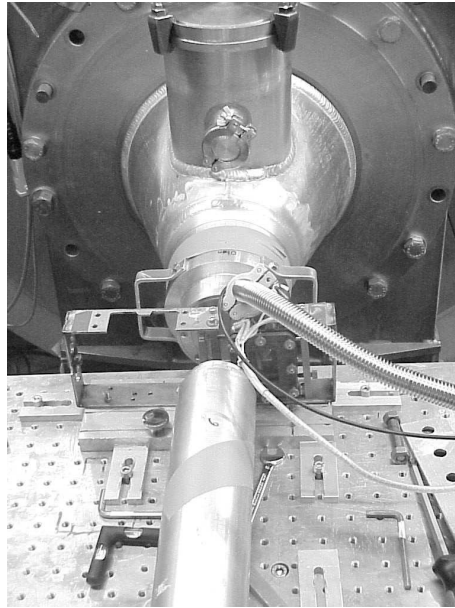


Abbildung 4.3: Photographie des Versuchsaufbaus: im Vordergrund der Rüssel zur Verringerung der Luftstreuung, Meßkammer mit Anschluß für Schutzgas, im Hintergrund Anfang des Detektorrohres

sowohl in der horizontalen, als auch vertikalen Richtung verbessert. Der Detektor ist auf einer Strecke von 0-20 m in Strahlrichtung verfahrbar, jedoch beträgt der minimale Abstand zwischen Probe und Detektor 0.65 m. Als Strahlfänger dient eine Kappe aus Cd und BF_4 , welche in der Mitte des Detektors fixiert ist. Als Probenort (Abbildung 4.4.1) dient ein xyz-Tisch, mit dem die Probe positioniert werden kann.

4.4.2 Meßstrecke D22

Die Hochfluß-Neutronenkleinwinkel-Beamline D22 befindet sich in Grenoble am 58 MW Forschungsreaktor des Institute-Laue-Langevin. Prinzipiell ist diese Beamline wie die SANS2-Beamline aufgebaut. Vergleichbar der SANS2-Beamline werden die Neutronen durch eine kalte Quelle thermalisiert und anschließend durch einen Geschwindigkeitsselektor monochromatisiert. Dieser hat eine Wel-

lenlängenauflösung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ von 10%. Der Detektor ist ein zweidimensionaler, mit ^3He gefüllter Detektor mit 128×128 Kanälen mit einer Pixelgröße von $7.5 \times 7.5\text{mm}$. Die Kollimationsstrecke der D22-Beamline hat eine Länge von 17.6m. Als Kollimationsblende wurde eine 20mm Lochblende benutzt. Für alle Messungen wurde der maximal mögliche Abstand von Detektor und Probe von 17.665m gewählt. Die Positionierung der Probe erfolgt mittels eines Zweikreis-Goniometer und xyz-Tisches.

4.5 Röntgenstreuung

4.5.1 Synchrotron-Meßstrecke BW4

Die Synchrotronultrakleinwinkel-Meßstrecke BW4 befindet sich in Hamburg im Hamburger-Synchrotron-Laboratorium (HASYLAB) am DORIS-Speicherring, wo sie an einem 38 poligen Wiggler mit einem Spalt von 30mm des DORIS-Speicherring positioniert ist. Durch ihre sehr lange Kollimationsstrecke von 42m ist diese Beamline dargestellt in Abbildung (4.4), wodurch sie auch für Messungen im Ultrakleinwinkelbereich einsetzbar. Der weiße Strahl tritt am Wiggler (a) aus und passiert einen Kippstrahlabsorber (b), der zur Primärstrahlreduktion eingesetzt werden kann. Anschließend wird der Strahl durch einen Toroidspiegel (c) horizontal fokussiert. Ein wassergekühlter Si(111)-Doppelkristallmonochromator filtert die eingestellte Wellenlänge heraus. Durch den ersten Kreuzschlitz wird der Strahl auf die gewünschte Größe und Divergenz gebracht, hinter dem zur Messung der Primärstrahlintensität eine Ionisationskammer (f) installiert ist. Durch einen weiteren Toroidspiegel (g) wird der Strahl vertikal fokussiert und in eine Richtung parallel zur optischen Bank abgelenkt. Blendenstreuung, verursacht durch den ersten Kreuzschlitz wird mittels des zweiten Kreuzschlitzes (h) beseitigt. Die Probe (i) wird mit Hilfe eines Zweikreis-Goniometer und xyz-Tisches positioniert. Der gesamte Aufbau befindet sich in Vakuum-Rohren bzw. Rezipienten, um Luft-

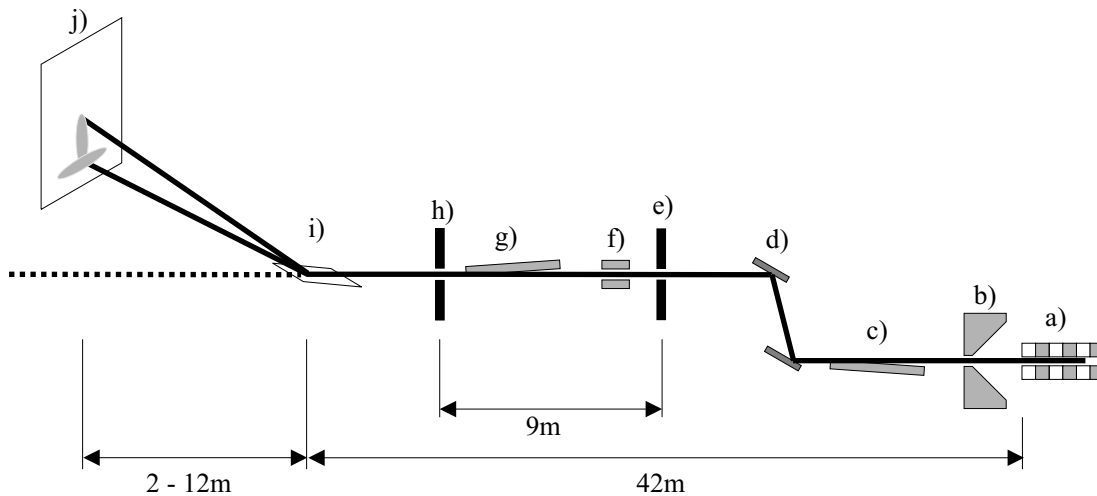


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der BW4-Beamline am HASY-LAB/DESY in Hamburg: a) Wiggler, b) Kippabsorber, c) + g) Toroidspiegel, d) Doppelkristallmonochromator, e) + h) Kreuzschlitz, f) Ionisationskammer, i) Probe, j) Detektor

streuung auszuschließen. Ein zweidimensionaler Flächenzähler (j) mit 512×512 Pixel und einer aktiven Fläche von 185×185 mm dient als Detektor.

4.5.2 Reflektometer

Als Röntgenreflektometer wurde ein kommerzielles Gerät, ein $\theta-\theta$ -Diffraktometer XRD 3003 TT der Firma Seiffert im Reflektionsmodus verwendet. Das Diffraktometer zeichnet sich durch eine horizontale Probenposition aus. Die Variation des Einfallswinkels wird bei diesem Gerät durch das gegenseitige Verfahren der Röntgenquelle und des Detektors erreicht. Kollimiert und monochromatisiert wird die Röntgenstrahlung auf die Cu- K_α -Linie ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) durch einen Ge(100) - Doppelkristallmonochromator. Eine relativ hohe Intensität, vergleichbar mit einer rotierenden Anode wird durch die Kristalloptik erreicht, die zusätzlich in Verbindung mit einer oberhalb der Probe angebrachten Schneidblende den Untergrund erheblich reduziert.

4.6 Ellipsometrie

4.6.1 Null-Ellipsometrie

Als Null-Ellipsometer wurde ein am MPI für Polymerforschung gebautes Gerät [Erb97] [Mot97] in Polarisator-Compensator-Probe-Analysator-Anordnung (PC-SA) benutzt. Als kohärente Lichtquelle wird ein He-Ne-Laser verwendet mit einer

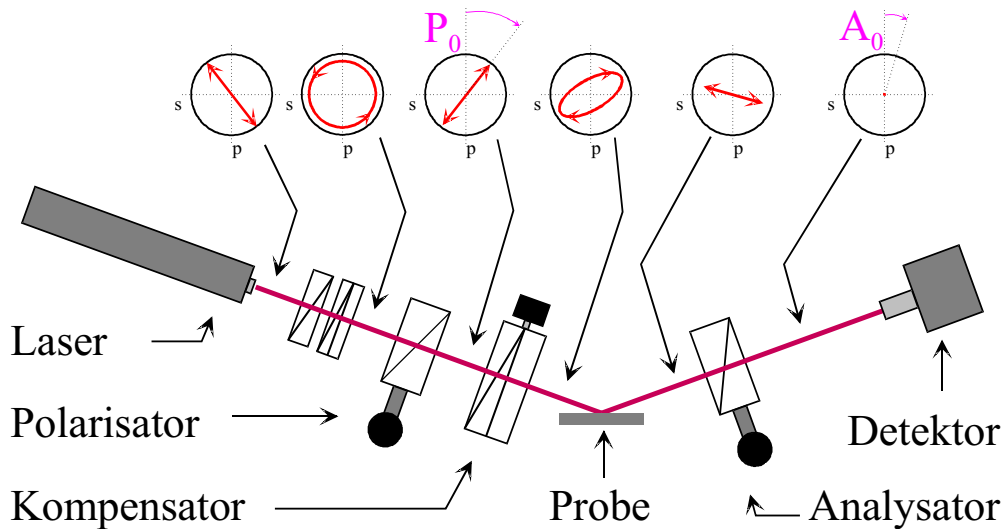


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Null-Ellipsometers

Wellenlänge im roten Bereich von $\lambda = 628\text{nm}$. Der Einfallswinkel wurde konstant auf $\theta = 70^\circ$ eingestellt. Als Kompensator wurde ein Soleil-Babinet verwendet, der eine Phasenretardierung von $\pm\lambda/4$ bewirkt. Polarisator und Analysator sind Glan-Thompson-Prismen. Informationen über die Parameter der Probe werden erhalten, indem der Polarisator so weit gedreht wird, bis das durch den Kompensator elliptisch polarisierte Licht nach der Reflexion an der Probe linear polarisiert ist. Durch Drehung der optischen Achse des Analysators in eine senkrechte Stellung zur Polarisationsrichtung des reflektierten Lichts ist eine vollständige Auslöschung zu beobachten. Als Detektor dient ein Photomultiplier der nur die integrale Intensität aufnimmt. Zur Minimierung des Fremdlichteinflusses ist

ein Interferenzfilter für die entsprechende Wellenlänge des Lasers im Detektorgehäuse integriert.

4.6.2 Spektrale Ellipsometrie

Zur spektralen Ellipsometrie wurde das kommerzielle phasen-modulierte Ellipsometer Uvisel der Firma ISA-Jobin Yvon-Spex eingesetzt. In Abbildung 4.6.2 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Bei diesem dient eine Xenon-Lampe (125W)

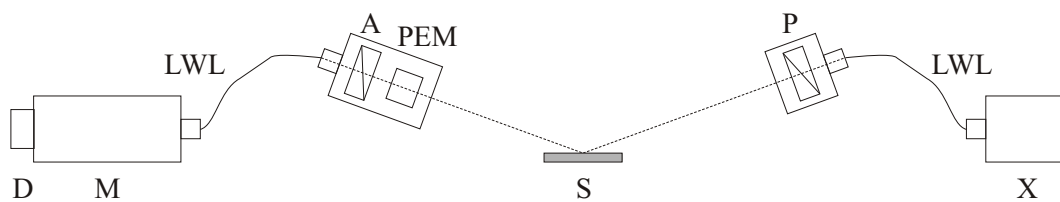


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines phasenmoduliertes Spektraellipsometer: D - Detektor, M - Monochromator, LWL - Lichtwellenleiter, A - Analytator, PEM - photoelastischer Modulator, S - Probe, P - Polarisator, X - Xenon-Lampe

als Lichtquelle, die ein Spektrum vom ultravioletten ($\lambda=200\text{nm}$) bis in den infraroten Spektralbereich ($\lambda=800\text{nm}$) besitzt. Wie bei dem Null-Ellipsometer beträgt der Einfallswinkel $\theta_i=70^\circ$. Die beiden Polarisatoren P und A werden im Gegensatz zum Null-Ellipsometer während der Messung nicht gedreht. Sie sind gegenüber der Probenormalen um 0° für den Polarisator P bzw 0° und 45° für den Polarisator A geneigt. Statt des Kompensators wird ein photoelastischer Modulator (PEM) eingesetzt. Dieser besteht aus einem Siliziumplättchen, das zwischen zwei piezoelektrischen Quarzkristallen eingespannt ist. Durch Anlegen einer Wechselspannung an die Quarzkristalle mit einer Frequenz von 50kHz wird eine periodische Doppelbrechung im Siliziumplättchen induziert, die eine zeitabhängige Phasendifferenz zwischen den s- und p-polarisierten Komponenten des Lichts generiert.

4.7 Rasterkraft-Mikroskopie

Zur Aufnahme hochaufgelöster Oberflächenbilder der adsorbierten Polymere wurde ein Rasterkraft-Mikroskop Auto-Probe CP von Park und ein Multimode 300 von Digital Instruments verwendet. Das Auto-Probe-Mikroskop wurde im Non-Contact-Mode betrieben. Dabei kamen Scanköpfe mit $100 \times 100 \mu\text{m}$ und $10 \times 10 \mu\text{m}$ Scanbereich zum Einsatz. Als Meßspitzen wurden ‚Ultralever‘-Spitzen mit einem Öffnungswinkel von 12° verwendet, die typische Resonanzfrequenzen zwischen 60kHz und 380kHz hatten. Das Multimode 300 wurde im Tapping-mode mit Scanköpfen mit $100 \times 100 \mu\text{m}$ und $10 \times 10 \mu\text{m}$ Scanbereich betrieben.

4.8 Dynamische Lichtstreuung

Um die Gyrationenradien und Diffusionskoeffizienten zu bestimmen wurde ein kommerzielles ALV 3000 eingesetzt. Als Lichtquelle diente ein 400 mW Krypton-Ion-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda=647 \text{ nm}$. Gemessen wurde unter vier verschiedenen Winkeln 60° , 90° , 120° und 150° bei Raumtemperatur.

Kapitel 5

Experimente zum Durchdringungs- und Mischungsverhalten

5.1 Mischungen von linearen und sternförmigen Polymeren

Zur Untersuchung des Mischungs- und Durchdringungsverhaltens von linearen mit sternförmigen Polymeren wurden, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, Proben präpariert und diese wurden an der SANS2-Beamline in Geesthacht (Beschreibung der Beamline s. Abschnitt 4.4.1) vermessen. Es wurde zum einen die Konzentrationsabhängigkeit, zum anderen die Temperaturabhängigkeit im Intervall von 20–130°C untersucht. Zu diesem Zweck wurden jeweils vier verschiedene Konzentrationen (1, 2, 5, und 10 gew. %) des jeweiligen Sternpolymers in zwei unterschiedlichen Polymermatrizen aus linearen Polybutadien mit unterschiedlichem Molekulargewicht hergestellt.

Das erste als Matrix verwendete, lineare, deuterierte Polymer PB5K wurde der-

art gewählt, daß sein Molekulargewicht halb so groß ist wie der kleinste Arm aller verwendeten protonierten Sternpolymere. Als anderes Extrem für die Matrix wurde als zweites lineares Polymer PB77K benutzt, das ungefähr doppelt so schwer ist wie der längste Arm der verwendeten Sternpolymere.

Zunächst werden die Wirkungsquerschnitte und ihre Änderung aufgrund von Konzentrationseffekten und der Variation des Lösemittels dargestellt und diskutiert, ebenso ihre Selbstähnlichkeit. Anschließend wird die Konzentrationsabhängigkeit der Gyrationen betrachten. Es folgt die Überprüfung der Skalengesetze von Raphaël et al. [RPF93] und im weiteren die Temperaturabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte und der Gyrationen. Zum Abschluß werden die aus den Wirkungsquerschnitten extrahierten Wechselwirkungsparameter, konzentrations- und temperaturabhängig behandelt.

5.1.1 Wirkungsquerschnitte

Aus den Rohdaten der Streumessungen werden mittels Gleichung (2.61) die absoluten Wirkungsquerschnitte errechnet und anschließend auf den Volumenbruch ϕ normiert, wodurch die Kurven bei großen q -Werten aufeinanderfallen. In den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 sind die dadurch erhaltenen normierten Wirkungsquerschnitte der Sternpolymere PB1815, PB3237 und PB6430 als Funktion von q aufgetragen. Im Anhang sind die restlichen Graphen, A.1, A.2, A.3 der Sternpolymere PB1825, PB3210 und PB3216 abgebildet. Die Graphen enthalten jeweils die Streukurven für die vier verschiedenen ($\phi = 0.01, 0.02, 0.05, \text{ und } 0.1$) Volumenbrüche. Der obere Graph enthält die Streukurven für die Mischungen mit dem kleinen, linearen Polymer PB5K, während der untere diese für Mischungen mit dem größeren, linearen Polymer PB77K zeigt.

Zunächst werden die Wirkungsquerschnitte bzw. deren Intensität in Abhängig-

keit vom Streuvektor für die einzelnen Sternpolymere in einer Matrix von PB5K diskutiert. Die Streukurven nähern sich für kleine Konzentrationen $\phi = 0.01$ und $\phi = 0.02$ stark aneinander an, während die Unterschiede zwischen den Konzentrationen $\phi = 0.05$ und $\phi = 0.1$ am deutlichsten sind, da sich dort der Bereich der Überlappkonzentration befindet, auf die im späteren noch eingegangen wird. Für kleine Konzentrationen erhält man, in einem q -Bereich von $0.1 - 1.0 \text{ nm}^{-1}$, eine flache, mit wachsendem q steil abfallende Intensität. Mit steigender Konzentration entwickelt sich ein Maximum. Bei Werten des Streuvektors größer als die Position des Peaks liegen die Kurven aufeinander. Im Bereich noch größerer q -Werte liegen die Kurven nicht mehr aufeinander, sondern die Streukurven der höheren liegen unterhalb der der niedrigeren Konzentrationen. Dies bedeutet, daß mit steigender Konzentration ändert sich der Formfaktor im Bereich der Längenskala der Monomeruntereinheiten.

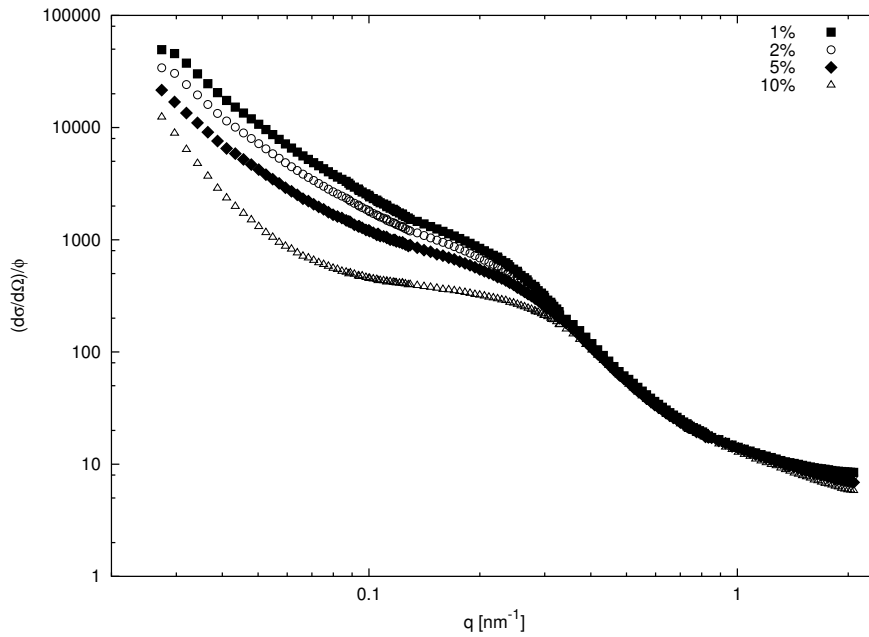
Die Höhe und die Position der Korrelationspeaks variiert mit der Funktionalität und der Armlänge. Das Maximum ist umso ausgeprägter je höher Funktionalität und Armlänge sind. Am ausgeprägtesten ist es für das Sternpolymer PB6430 (siehe Abbildung 5.3(a)), daß die höchste Funktionalität der untersuchten Sternpolymere hat. Im Vergleich der 32-Arm-Sternpolymere PB3120, PB3216 und PB3237 ist der Korrelationspeak des sternförmigen Polymers PB3237, d.h. des Polymers mit den längsten Armen, am deutlichsten, wie in den Abbildungen A.2(a), A.3(a) und 5.2(a) zu sehen ist. Für die 18-Arm-Sternpolymere (siehe Abbildungen 5.1(a) und A.1(a)) ist der Befund nicht so eindeutig, da hier die Sternstruktur aufgrund der geringeren Armanzahl noch nicht so manifest ist. Dies geschieht erst ab einer Funktionalität $f = 32$ [Juc95, RE88]. Die Peakpositionen für die Sternpolymere PB3237 und PB6430 liegen bei $q_{PB3237}=0.218 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{PB6430}=0.119 \text{ nm}^{-1}$. Damit ergeben sich die Ordnungen auf einer Längenskalen von $d = 2\pi/q_{Max}$ zu $d_{PB3237}=22.8 \text{ nm}$ und $d_{PB6430}=52.8 \text{ nm}$. Die Sternpolymere PB3237 und PB6430 verfügen über einen ähnlichen Gyrationradius, weisen allerdings erheblich un-

terschiedliche Längenskalen auf.

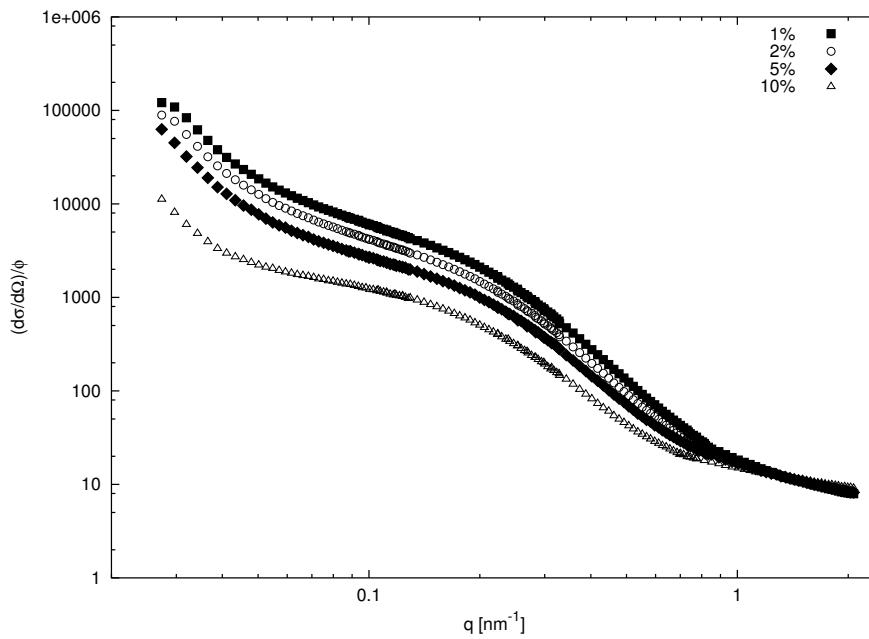
Die Intensität nimmt bei Werten des Streuvektors oberhalb des Maximums mit steigender Konzentration ab. Diese Befunde sind analog zu Ergebnissen von Sternpolymeren in gutem, niedermolekularem Lösemittel. Erklärt werden diese Befunde nach Witten [WPC86] dadurch daß die gestreute Intensität nach Gleichung 3.92 das umgekehrt Reziproke der osmotischen Kompressibilität für $q \rightarrow 0$ ist. Die osmotische Kompressibilität nimmt mit steigender Konzentration insbesondere in der Region der Überlappkonzentration stark zu.

Die Streukurven der Sternpolymere in der Matrix des großen, linearen Polymers PB77K haben verglichen mit denen des kleinen, des bisher diskutierten Polymers PB5K qualitativ einen anderen Verlauf. Ein Maximum bei höheren Konzentrationen ist bei den Streukurven der Sternpolymere in der Matrix des großen, linearen Polymers PB77K nicht beobachtbar. Im Bereich großer Werte des Streuvektors liegen die auf den Volumenbruch normierten Wirkungsquerschnitte aufeinander. Dies bedeutet, daß auf dieser Längenskala keine Änderung des Formfaktors auftritt. Der Wirkungsquerschnitt ist im übrigen, kleineren q -Bereich mit steigender Konzentration in der Intensität abgesenkt. Im Guinier-Bereich $R_g q \ll 1$ kann dies durch eine Ordnung der Sterne in der Mischung rühren, die eine Änderung des Strukturfaktors bewirkt, wie in Abschnitt 3.4.6 diskutiert. Die abgesenkte Intensität im intermediären q -Bereich ist bedingt durch Änderungen in der Konformation, welche jedoch nicht, wie später beschrieben, einen Einfluß auf den Gyrationradius haben.

Im Vergleich zu Sternpolymeren in guten, niedermolekularen Lösemitteln sind die sternförmigen Polymere in hochmolekularem Lösemittel kollabiert. Erkennbar ist dies durch die Verschiebung des Anstiegs der Streukurven der Sternpolymere in hochmolekularer Matrix zu größeren q -Werten. Fraglich ist, ob sich der Formfak-

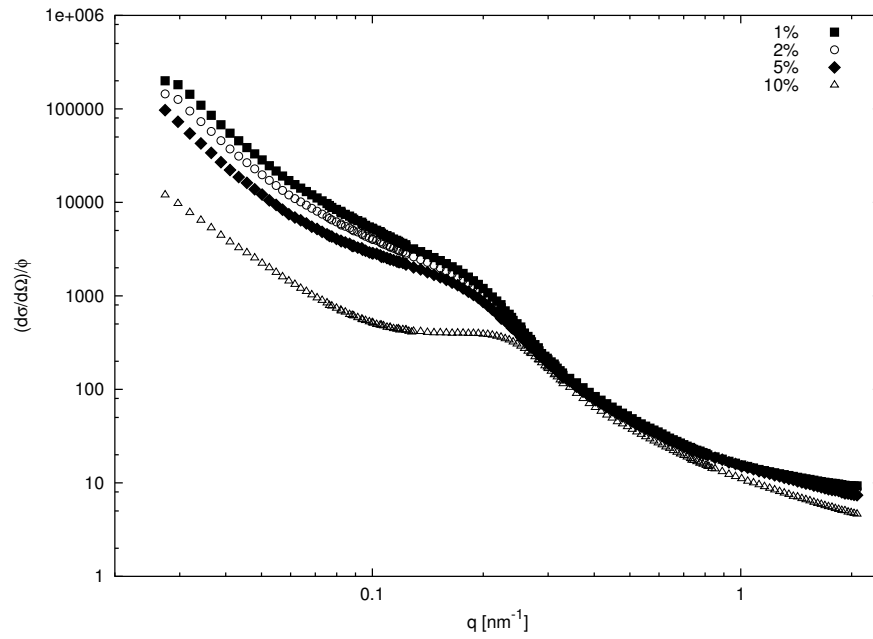


(a) Wirkungsquerschnitte des PB1815 Sternpolymers in Matrix PB5K.

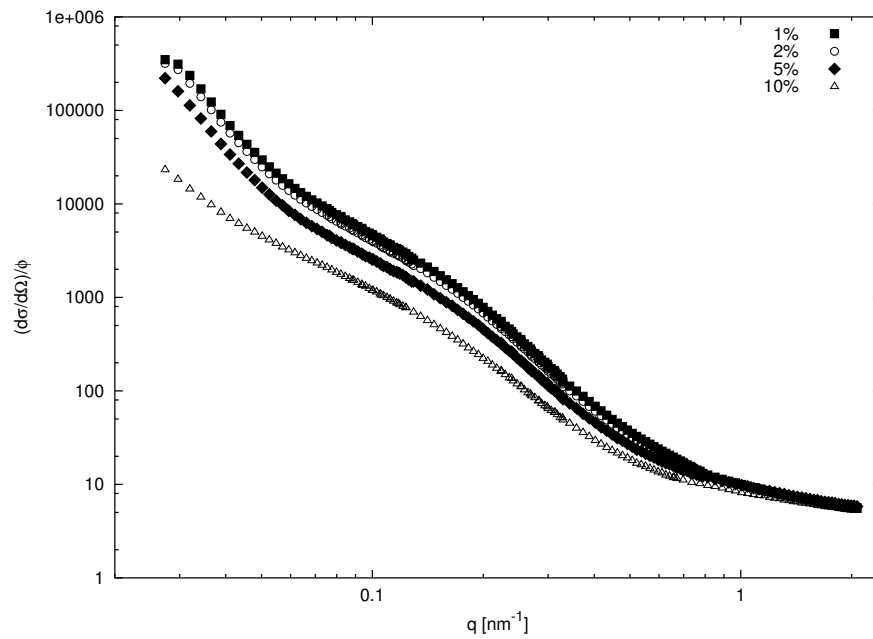


(b) Wirkungsquerschnitte des PB1815 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung 5.1: Wirkungsquerschnitte des PB1815 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.

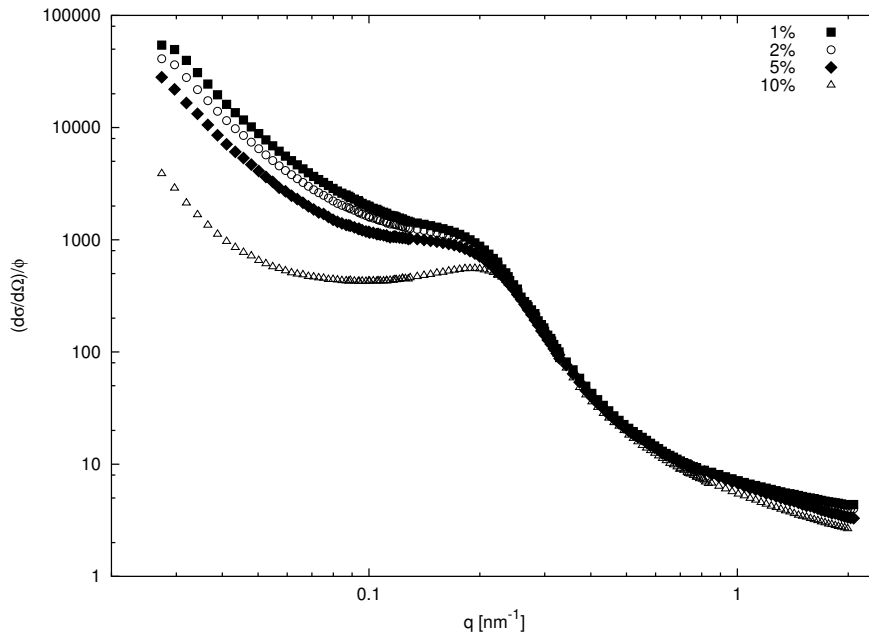


(a) Wirkungsquerschnitte des PB3237 Sternpolymers in Matrix PB5K.

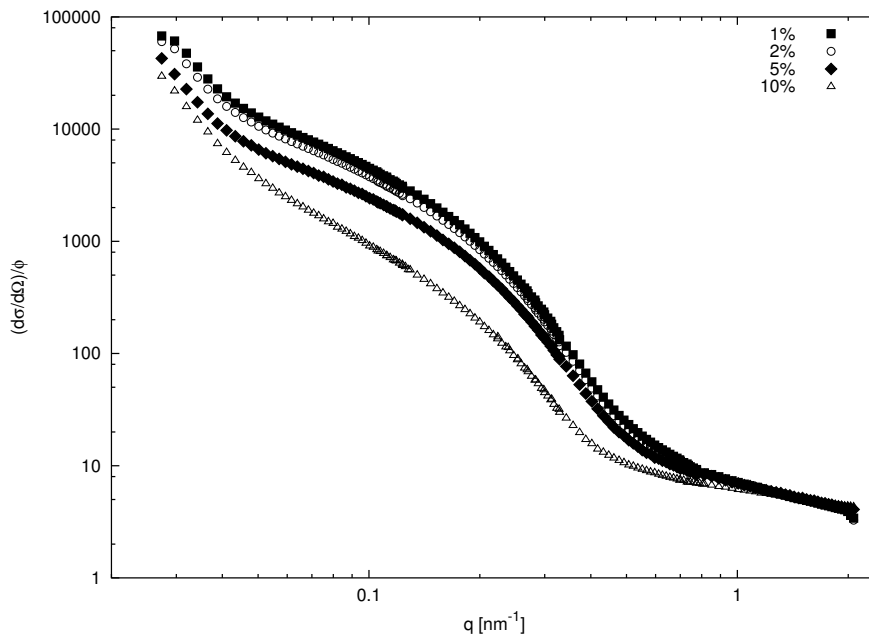


(b) Wirkungsquerschnitte des PB3237 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung 5.2: Wirkungsquerschnitte des PB3237 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.



(a) Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in Matrix PB5K.



(b) Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung 5.3: Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.

tor durch die kollabierte Konformation in Richtung eines Kugelformfaktors entwickelt hat. In Abbildung 5.4 sind die Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in unterschiedlichen Lösemitteln dargestellt. Der oberste Graph zeigt die Streukurve des Sternpolymers in einem guten, niedermolekularen Lösemittel Cyclohexan, der mittlere in der Matrix PB5K und der unterste Graph in der Matrix PB77K. Aus diesen Auftragungen ergibt sich, daß die Formfaktoren speziell im Bereich des Abknickpunktes variierten. Dies charakterisiert den Übergang vom Kugelformfaktor zu der für Sternpolymere geänderten Monomerverteilung. Diesen Formfaktoren ist jeweils ein Kugelformfaktor angepaßt worden. Während für den Formfaktor des Sternpolymers in Cyclohexan nur das erste Maximum mit der Kurve übereinstimmt, trifft dies für die Sternpolymere in hochmolekularer Matrix nicht zu. Bei diesen stimmt die Kurve noch mit dem zweiten Maximum überein. Jedoch weichen dann die Streukurven von den Kugelformfaktoren ab. Daraus kann man ableiten, daß Sternpolymere aufgrund der kollabierten Konformation kugelähnlicher werden, jedoch die ursprüngliche Charakteristik eines Sternpolymeres beibehalten.

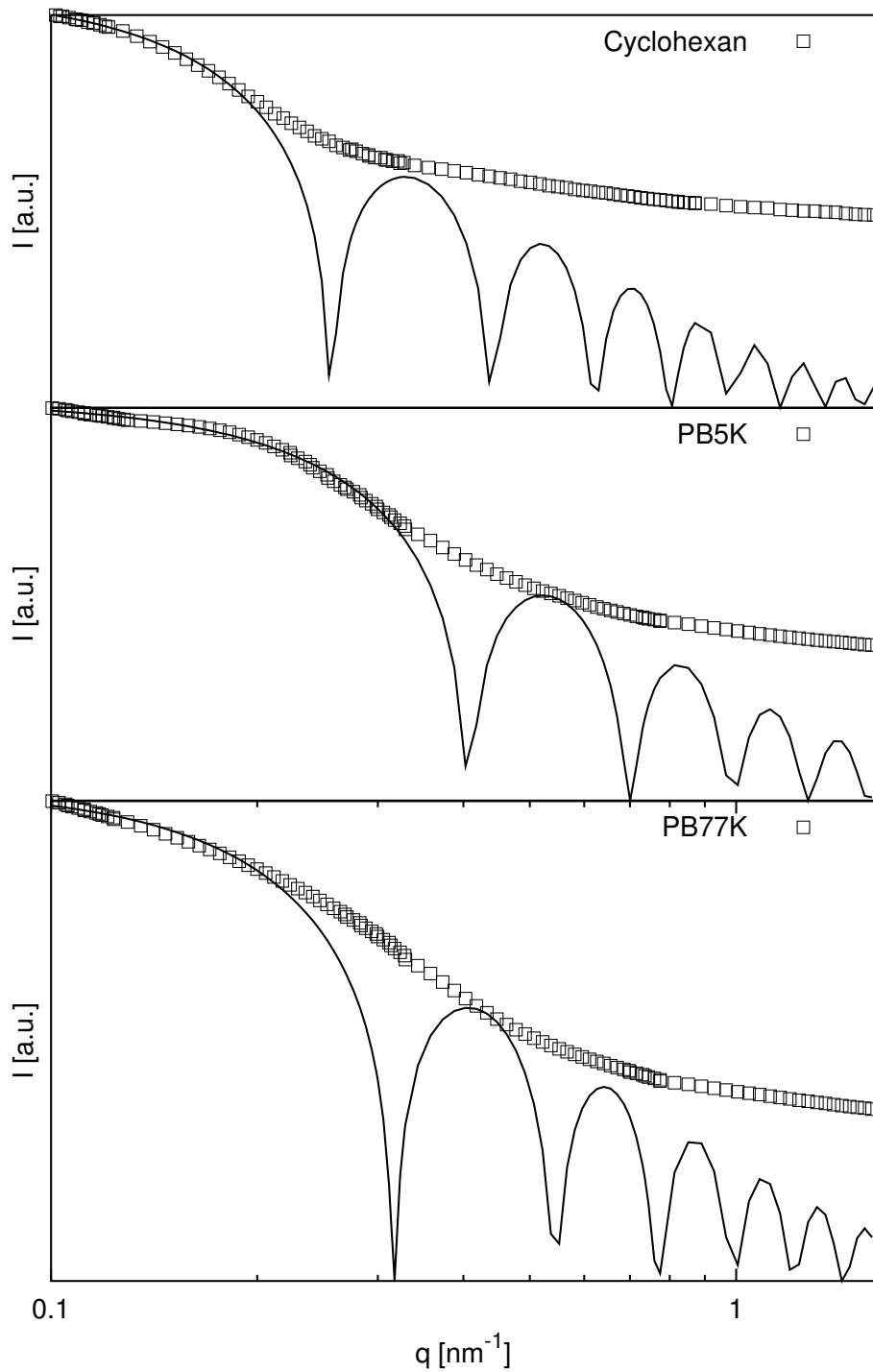


Abbildung 5.4: Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in unterschiedlichen Lösemitteln und Im Vergleich ein jeweils an die Kurve angefitzter Formfaktor für monodisperse Kugeln.

5.1.2 Selbstähnlichkeit der Formfaktoren

Die Streuung an Sternpolymeren in niedermolekularen Lösemitteln wird primär durch zwei Anteile bestimmt: Zum einen den Kugelformfaktor, der den Streuanteil bei kleinem Streuvektor q bestimmt, und zum anderen der Streuung an dem größten Blob ξ_{max} , der den Abknickpunkt der Steukurve bei größeren q festlegt [RJW⁺93]. Damit ergibt sich als Konsequenz aus dem Modell von Daoud und Cotton eine Selbstähnlichkeit der Formfaktoren für Sternpolymere mit unterschiedlichen Armlängen der selben Funktionalität f .

Die Streukurven bei geringer Konzentration sind aufgrund der unterschiedlichen Gyrationenradien und Blobgrößen, sowohl auf der q -Achse, als auch in der Intensität gegeneinander verschoben. Durch Skalieren der Intensitäten mit dem jeweiligen Gyrationenradius R_g und dem Reziproken der Monomeranzahl N^{-1} können die Kurven zur Deckung gebracht werden. Dies ist in Abbildung 5.5 für die drei 32-Arm Sternpolymere in Cyclohexan mit einer Konzentration von $\phi = 0.01$ dargestellt. Die Unabhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Armlänge bei gleicher Funktionalität bestätigt die Vorhersagen von Daoud und Cotton [DC82].

Im Gegensatz dazu sind die Verläufe der Streukurven für die 32-Arm-Sternpolymere in einer hochmolekularen Matrix nicht mehr selbstähnlich. Diese Kurvenverläufe, in gleicher Weise skaliert wie die in niedermolekularem Lösemittel, sind für die Mischungen von PB5K in der Abbildung 5.6(a) und für PB77K in Abbildung 5.6(b) dargestellt. Die Konzentration lag bei $\phi = 0.01$. Die Formfaktoren hängen in diesen Fällen von der Monomeranzahl der Arme ab. Die Selbstähnlichkeit der Formfaktoren in niedermolekularen Lösemitteln bestätigt die Blobstruktur der Sternpolymere, eine Abweichung der Formfaktoren ist daher ein Hinweis auf die geänderte Form der Blobs in hochmolekularen Lösemitteln. Diese Änderung der Formfaktoren liegt in der Anisotropie der zylindrischen Blobs begründet.

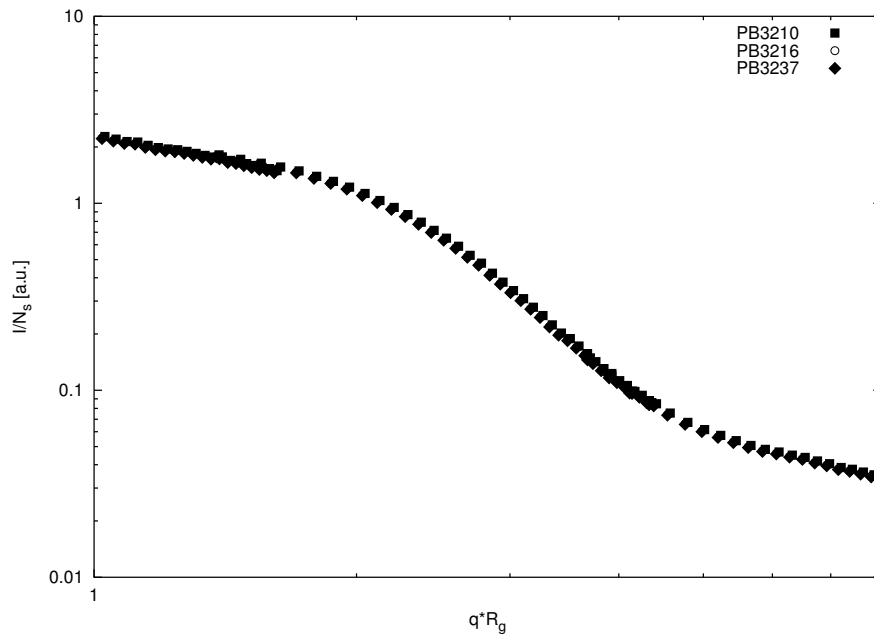
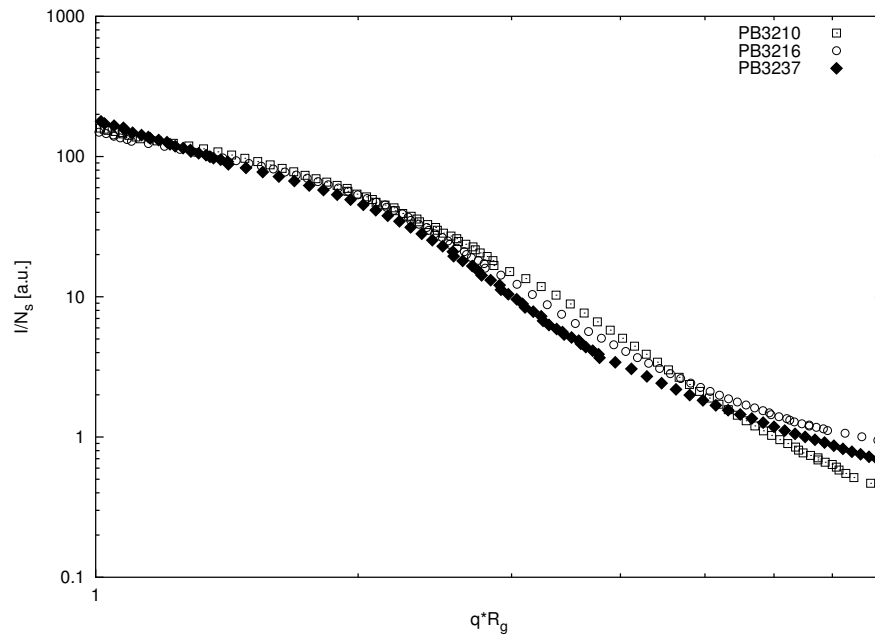
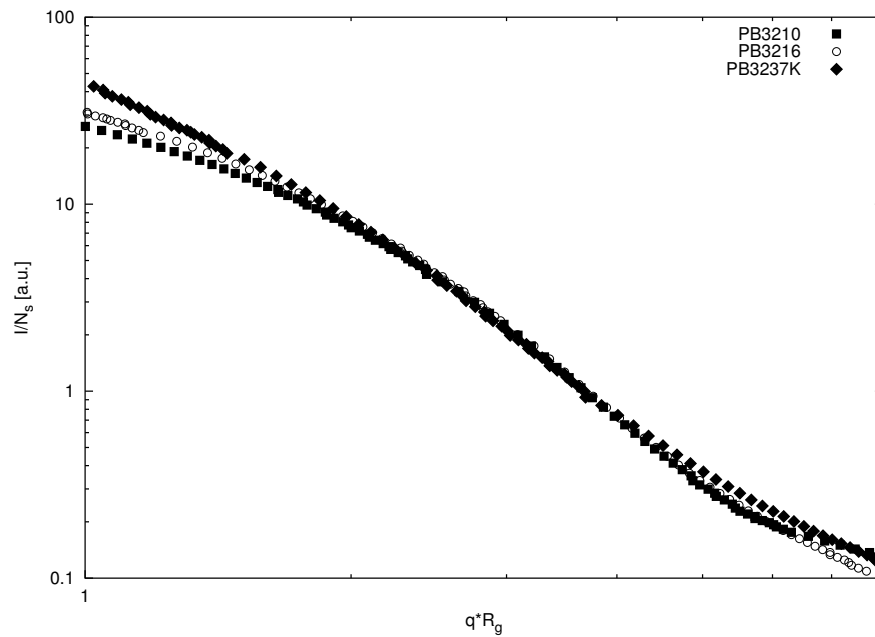


Abbildung 5.5: Darstellung der Selbstähnlichkeit der Formfaktoren durch skalieren der Wirkungsquerschnitte der 32-Arm-Sternpolymere in niedermolekularem Lösemittel (Cyclohexan) mit der jeweiligen Monomeranzahl und dem Gyrationradius.

Die Art der Abweichung ist durch das Molekulargewicht des linearen Polymers bestimmt, da die Größe der zylindrischen Blobs nach Gleichung 3.41 von der Monomeranzahl des linearen Polymers mit $P^{1/3}$ abhängen.



(a) Wirkungsquerschnitte der Mischung mit PB5K Skaliert mit der jeweiligen Monomeranzahl und dem Gyrationradius.



(b) Wirkungsquerschnitte der Mischung mit PB77K Skaliert mit der jeweiligen Monomeranzahl und dem Gyrationradius.

Abbildung 5.6: Darstellung der Selbstähnlichkeit der Formfaktoren der 32-Arm-Sternpolymere in Mischung mit hochmolekularen Lösemitteln.

5.1.3 Konzentrationsabhängigkeit der Gyrationradien

In dem folgenden Abschnitt wird die Konzentrationsabhängigkeit der Gyrationradien behandelt. Zum Vergleich mit den Gyrationradien der Sternpolymere in einem guten, niedermolekularen Lösemittel wurden die sternförmigen Polymere in Cyclohexan bei einer Konzentration von $\phi = 0.01$ vermessen. Es wurden sowohl Messungen mit der Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung, als auch der Lichtstreuung durchgeführt. Die ermittelten Gyrationradien, bestimmt durch eine Guinier-Auswertung sind in Tabelle 5.1 für beide Meßmethoden aufgeführt. Die Werte die aus den beiden Meßmethodengewonnen wurden, stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Sowohl die Gyrationradien, als auch die Molekulargewichte (siehe Tabelle 4.1), die ebenso bestimmt worden sind, entsprechen denen in der Literatur [Juc95], [RZT92], [VFPR01] aufgeführten. Somit können große Abweichungen in den Meßergebnissen durch die Normierung auf absolute Wirkungsquerschnitte ausgeschlossen werden. Für diese Sternpolymere in einem guten, niedermolekularen Lösemittel wurden die Vorhersagen zum Skalenverhalten aus dem Modell von Daoud und Cotton in guter Näherung verifiziert [Juc95].

Eine konzentrationsabhängige Zimm-Auftragung zur Bestimmung der molekularen Größen, des Gyrationradius, des molaren Segmentvolumens und daraus folgend des Molekulargewichts und des zweiten Virialkoeffizienten führte zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Als Hauptproblem erwies sich dabei, daß der y-Achsenabschnitt negativ war, was ein Charakteristikum von verzweigten Polymeren ist [PD99]. Die Streuzentren von verzweigten Polymeren sind nicht notwendigerweise homogen in Hinblick auf ihre Streulängendichte-Verteilung, worauf jedoch das Verfahren der Zimm-Auftragung basiert. Zusätzlich ist die Bedingung $R_g * q \ll 1$ nicht für alle hier verwendeten Sternpolymere in befriedigender Weise erfüllt. Diese Bedingung ist zwar im Falle polydisperser Teilchen aufgeweicht, aber die Polydispersität der hier verwendeten Sternpolymere ist gering. Daher

Tabelle 5.1: Gyrationradien R_g der Sternpolymere in gutem, niedermolekularem Lösemittel Cyclohexan bestimmt durch Guinier-Auswertung; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$

Probe	$R_g(SANS)$ [nm]	$R_g(LS)$ [nm]
PB1815	12.4	12.3
PB1825	17.4	17.4
PB3210	10.0	10.1
PB3216	13.4	13.3
PB3237	22.4	22.4
PB6430	18.5	18.5
PB6407	9.8	9.7
PB12807	10.5	10.5

konnten die genannten Größen und auch der Formfaktor für $\phi \rightarrow 0$ nicht auf diese Weise ermittelt werden.

Um dennoch die Gyrationradien der Sternpolymere bestimmen zu können, wurden die Streukurven mit Hilfe des Dozier-Formfaktors nach Gleichung 3.86 angepaßt. Parameter des Fits waren der Gyrationradius R_g , α und ein Intensitätsparameter $I(0)$. Alle Anpassungen wurden an den doppeltlogarithmisch aufgetragenen Daten durchgeführt. Dies führte zu besseren Ergebnissen, jedoch stieg der Aufwand für die einzelnen Fits stark an, da der Fitalgorithmus instabiler wurde.

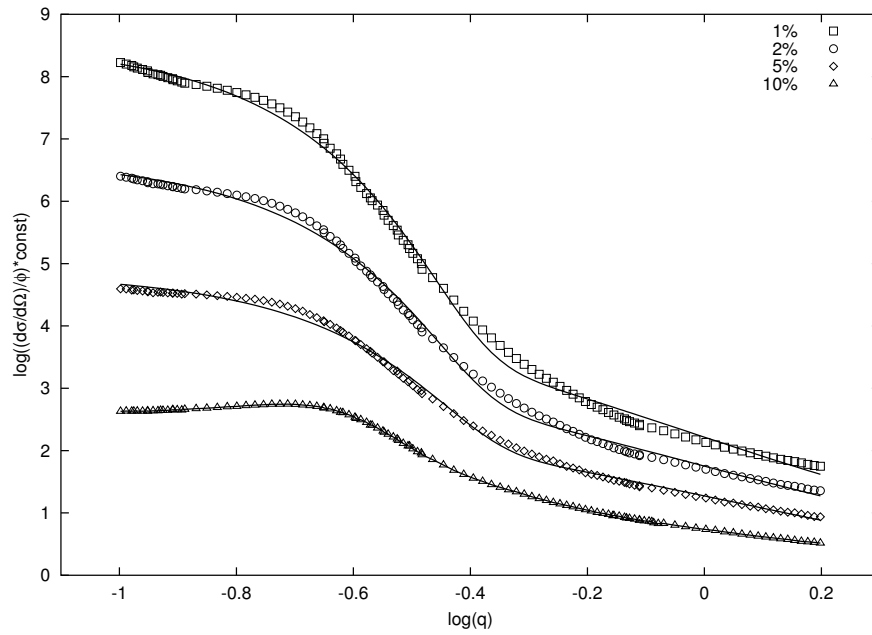
Die Abbildung 5.7(a) zeigt die Anpassungen der Streukurven des PB6430 Sternpolymers in einer Matrix von PB5K bei verschiedenen Konzentrationen. Das selbe ist für die Matrix PB77K in Abbildung 5.7(b) zu sehen. Durchgezogene Linien bezeichnen die Anpassungen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen

Tabelle 5.2: Gyrationradien R_g der Sternpolymere in Nanometern in linearer Matrix PB77K bestimmt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ (Spalte 2–5) und Anpassungen mit Dozier-Formfaktor (Spalte 6–9); Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$

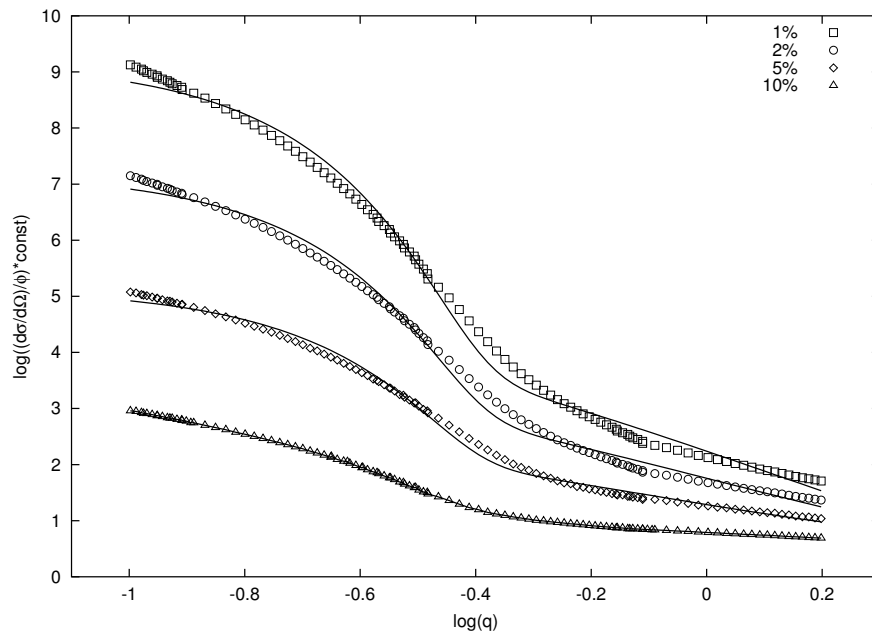
Sample	Kratky plot				Dozier			
	$\phi = 0.01$	0.02	0.05	0.1	$\phi = 0.01$	0.02	0.05	0.1
PB1815	12.0	11.9	12.1	12.0	8.3	8.3	8.3	8.3
PB1825	11.3	11.3	11.1	11.2	10.0	10.0	10.0	10.0
PB3210	8.0	8.1	7.9	7.9	7.4	7.4	7.4	7.3
PB3216	14.9	14.7	14.8	14.8	8.9	8.9	8.9	8.9
PB3237	16.3	16.1	16.2	16.1	11.2	11.2	11.3	11.2
PB6430	13.6	13.4	13.5	13.6	10.3	10.3	10.3	10.2

sind in beiden Abbildungen die Kurven mittels Multiplikation mit verschiedenen Faktoren gegeneinander verschoben. Abweichungen von den Streukurven bestehen im Abknickpunkt zwischen dem Anteil, der den Kugelformfaktor beschreibt, und der zu größeren Werten des Streuvektors hin wichtig werdenden Fourier-Transformierten der Paarkorrelationsfunktion der Monomerverteilung. Da die Dozier-Funktion für Sternpolymere in guten, niedermolekularen Lösemitel entwickelt wurde, besteht eine Fehlanpassung der Paarkorrelationsfunktion, wie dies auch schon in Abschnitt 5.1.1 diskutiert wurde. Dies beeinflußt auch den Anteil des Kugelformfaktors jedoch nur in geringem Ausmaß. Ein Vergleich mit Anpassungen an einen reinen Kugelformfaktor mit und ohne Berücksichtigung der Polydispersität zeigen nur geringe Abweichungen der ermittelten Gyrationradien, sodaß diese nicht gesondert aufgeführt werden.

In Tabelle 5.2 sind die Gyrationradien der protonierten Sternpolymere in linearer Matrix PB77K, ermittelt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ und



(a) Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in Matrix PB5K.



(b) Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung 5.7: Anpassungen der Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers mittels des Dozier-Formfaktors in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Anpassungen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Kurven mittels Multiplikation mit verschiedenen Faktoren gegeneinander verschoben.

Tabelle 5.3: Gyrationradien R_g der Sternpolymere in Nanometern in linearer Matrix PB5K bestimmt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ und Anpassungen mit Dozier-Formfaktor; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$

Sample	Kratky plot				Dozier			
	0.01	0.02	0.05	0.1	0.01	0.02	0.05	0.1
PB1815	10.3	9.6	8.5	6.6	8.4	7.9	7.2	5.7
PB1825	14.3	13.7	11.7	8.6	9.8	9.4	9.0	7.4
PB3210	8.8	8.4	7.8	5.6	7.7	7.4	6.8	4.7
PB3216	11.0	10.5	9.7	7.4	8.5	8.1	7.6	6.2
PB3237	15.6	15.0	14.4	9.1	11.5	11.2	10.7	6.9
PB6430	12.9	11.7	11.3	8.9	9.8	9.6	9.1	7.5

Anpassungen mit Dozier-Formfaktor, für verschiedene Konzentrationen aufgelistet. Die Spalten 2–5 enthalten die Werte der Kratky-Auswertung und in den Spalten 6–9 die der Anpassungen mit Dozier-Formfaktor. Verglichen mit den Gyrationradien der sternförmigen Polymere in einem guten, niedermolekularen Lösemittel sind die Radien kleiner, bei beiden Arten der Auswertung. Damit ist die qualitative Aussage, daß die Sterne in einem hochmolekularen Lösemittel eine kollabierte Konformation einnehmen, quantifiziert. Augenfällig ist jedoch, daß es keine Abhängigkeit der Gyrationradien von der Konzentration gibt: Diese sind im experimentell beobachteten Konzentrationsbereich im Rahmen des Fehlers konstant. Es scheint, als könnten die großen, linearen Polymerketten nicht die Sternpolymere interpenetrieren. Somit werden die einzelnen Sternpolymere voneinander separiert und folglich werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Sternpolymeren voneinander abgeschirmt. Es ändert sich also nur die Konformation, d.h. die interne Struktur, nicht jedoch der Gyrationradius.

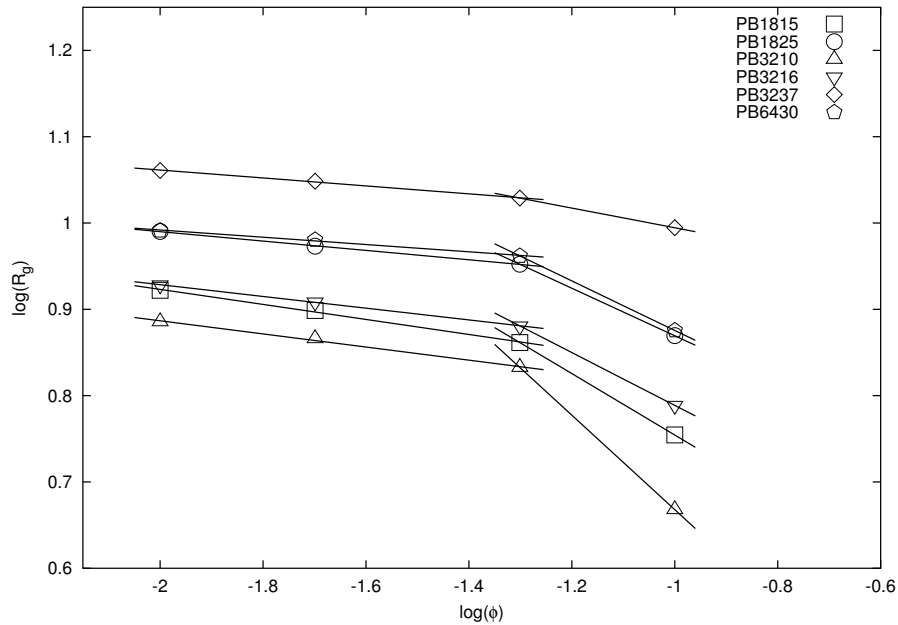


Abbildung 5.8: Doppeltlogarithmische Auftragung der konzentrationsabhängigen Gyrationradien der sternförmigen Polymer in einer linearen Matrix PB5K, bestimmt durch Anpassung an den Dozier-Formfaktor. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Meßpunkte.

Für Sternpolymere in niedermolekularem Lösemittel wurden abhängig von der Armanzahl Unterschiede in der Entwicklung der Gyrationradien experimentell beobachtet [Juc95]. Während für 18-Arm- und 32-Arm-Sterne die Gyrationradien mit steigender Konzentration kleiner werden, bleiben diese bei einem 64-Arm-Stern konstant. Im Gegensatz dazu bleiben die Gyrationradien aller protonierten Sternpolymere in einer Matrix von PB77K im experimentell beobachteten Konzentrationsintervall konstant. Ebenso ist die Entwicklung der Gyrationradien zu kleineren Werten für Sternpolymere in einer Matrix von PB5K einheitlich.

In Tabelle 5.3 sind die Gyrationradien der protonierten Sternpolymere in linearer Matrix PB5K, ermittelt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ und Anpassun-

gen mit einem Dozier-Formfaktor, für verschiedene Konzentrationen aufgelistet. Die Spalten 2–5 enthalten die Werte der Kratky-Auswertung und in den Spalten 6–9 die der Anpassungen mit einem Dozier-Formfaktor. Wie die Gyrationradien der sternförmigen Polymere in der Matrix PB77K sind diese, verglichen mit denen in einem guten, niedermolekularen Lösemittel kleiner, bei beiden Arten der Auswertung. Auch in diesem Fall nehmen die Sternpolymer eine kollabierte Konformation ein. Für beide Arten der Matrix sind die Gyrationradien von vergleichbarer Größe. Jedoch sind die Gyrationradien der sternförmigen Polymere in der Matrix des kleinen, linearen Polymers PB5K abhängig von der Konzentration. Die Sternpolymere ändern mit steigender Konzentration ihre Konformation zu einer mit einem geringeren Gyrationradius.

In der Abbildung 5.8 ist die Entwicklung der Gyrationradien der Sternpolymere in der linearen Matrix PB5K in doppeltlogarithmischer Form dargestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit ist vergleichbar mit den 18-Arm- und 32-Arm-Sternpolymeren in gutem, niedermolekularem Lösemittel. Unterhalb einer bestimmten Konzentration nimmt der Gyrationradius nur in gering ab, oberhalb der Überlappkonzentration ist jedoch eine starke Reduktion des Gyrationradius zu beobachten.

Da keine Zimm-Auftragung möglich war konnten auch nicht die Struktur Faktoren in genügender Güte bestimmt werden. Damit war es auch nicht möglich die Überlappkonzentration aus den experimentellen Daten zu bestimmen. Eine grobe Abschätzung der Überlappkonzentration

$$\phi^* = \frac{M_w \varrho}{4/3\pi N_A R_g} \quad (5.1)$$

liefert für die Sternpolymere PB3237 und PB6430 $\phi^* \approx 4\%$. Diese Approximation überschätzt jedoch nach Literatur die Überlappkonzentration [Juc95]. Für das Sternpolymer PB3237 in guten, niedermolekularen Lösemittel wurde sie mit

$\phi^* \approx 2.5\%$ bestimmt. Aus den Gleichungen (3.70) folgt eine Abhängigkeit des Gyrationradius oberhalb der Überlappkonzentration von $\phi^{-3/4}$. Der Exponent für ϕ^z der Sternpolymere PB3237 und PB6430 beträgt $z_{PB3237} = -0.11$ und $z_{PB6430} = -0.29$. Somit ist dieses Skalengesetz für beide Sternpolymere nicht gültig. Auch für die anderen Sternpolymer entspricht kein Exponent dieser Vorhersage, jedoch ist die jeweilige Überlappkonzentration, aufgrund der kleineren Gyrationradien auch höher.

5.1.4 Überprüfung der Skalengesetze

Die Skalengesetze, welche in Abschnitt (3.3) hergeleitet worden sind, sind hier nochmals in ihrer endgültigen Form wiedergegeben:

$$R \cong aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5} \quad N \gg f^{1/2} P^{3/4}, \quad (5.2)$$

$$R \cong aN^{1/3} f^{1/3} \quad N \ll f^{1/2} P^{3/4}, \quad (5.3)$$

und werden im folgenden Abschnitt auf ihre Gültigkeit hin überprüft.

Es muß zunächst geklärt werden, welche der Bedingungen $N \ll f^{1/2} P^{3/4}$ oder $N \gg f^{1/2} P^{3/4}$ für die Probensysteme gültig ist. In Abbildung 5.9 sind die Grenzen $f^{1/2} P^{3/4}$ für verschiedene Funktionalitäten $f = 18, f = 32, f = 64$ abhängig von der Monomeranzahl der linearen Ketten P dargestellt. Die vertikalen Linien geben die Position der zwei linearen Polymere mit $N = 102$ bzw. $N = 1413$. Horizontale Linien bezeichnen die Sternpolymere, charakterisiert durch ihre jeweilige Anzahl der Monomere pro Arm. Liegen die Schnittpunkte der horizontalen Linien mit den vertikalen ober- bzw. unterhalb der Grenzlinien, entsprechend ihrer jeweiligen Armanzahl, so ist die Bedingung erfüllt.

Alle Schnittpunkte für die Mischungen mit dem kurzen, linearen Polymer PB5K liegen oberhalb, sodaß die Bedingung $N \gg f^{1/2} P^{3/4}$ und somit das Skalengesetz $R \cong aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5}$ gültig ist. Entsprechend gilt für die Mischungen mit dem langen, linearen Polymer PB77K $N \ll f^{1/2} P^{3/4}$, und folglich sollte R mit $aN^{1/3} f^{1/3}$ skalieren.

Werden die Gyrationradien skaliert mit $f^{1/3}$ gegen $N^{1/3}$ aufgetragen und genügen die Sternpolymere dem Skalengesetz, dann sollten alle Werte auf einer Geraden liegen. In Abbildung 5.10 sind die skalierten Gyrationradien der verschiedenen, protonierten Sternpolymere in Mischungen der linearen Polymere PB5K

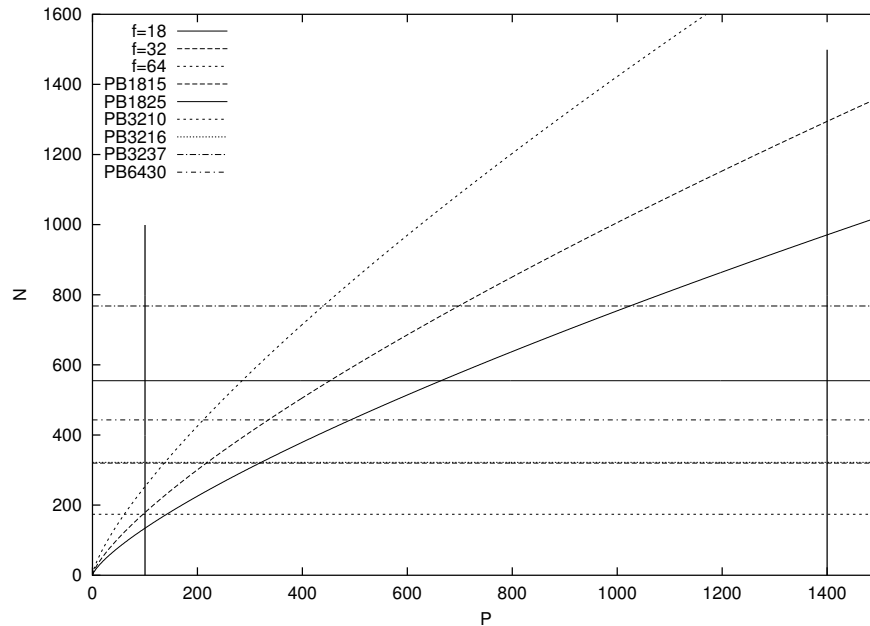


Abbildung 5.9: Die Graphen $f = 18$, $f = 32$, $f = 64$ geben die Grenze $f^{1/2}P^{3/4}$ für unterschiedliche Funktionalitäten, waagerechte Linien die Monomerenanzahl der Arme der verwendeten Sternpolymere, vertikale Linien die Position der beiden linearen Polymere an.

und PB77K bei einem konstanten Volumenbruch von $\phi = 0.01$ dargestellt. Als Gyrationenradien wurden die Werte aus den Dozier-Anpassungen benutzt. Die durchgezogene Linie zeigt den theoretisch erwarteten Verlauf. Wie die Abbildung deutlich zeigt, liegen die skalierten Werte beider Matrix-Arten nicht auf einer Geraden. Folglich verhalten sich die Gyrationenradien für beide Arten der Mischung, nicht nach dem Skalengesetz (5.3). Für das lange, lineare Polymer PB77K ist die Bedingung $N \ll f^{1/2}P^{3/4}$ erfüllt. Allerdings trifft eine Grundannahme der zugrunde liegenden Theorie von Raphaël [RPF93] für das lange, lineare Polymer PB77K nicht zu. Gefordert wird dort, daß der Polymerisationsgrad der linearen Ketten P kleiner als der eines Armes N ist, es gilt $N \gg P$. Für die Mischungen des kleinen, linearen Polymers ist die Bedingung $N \gg P$ erfüllt, nicht jedoch

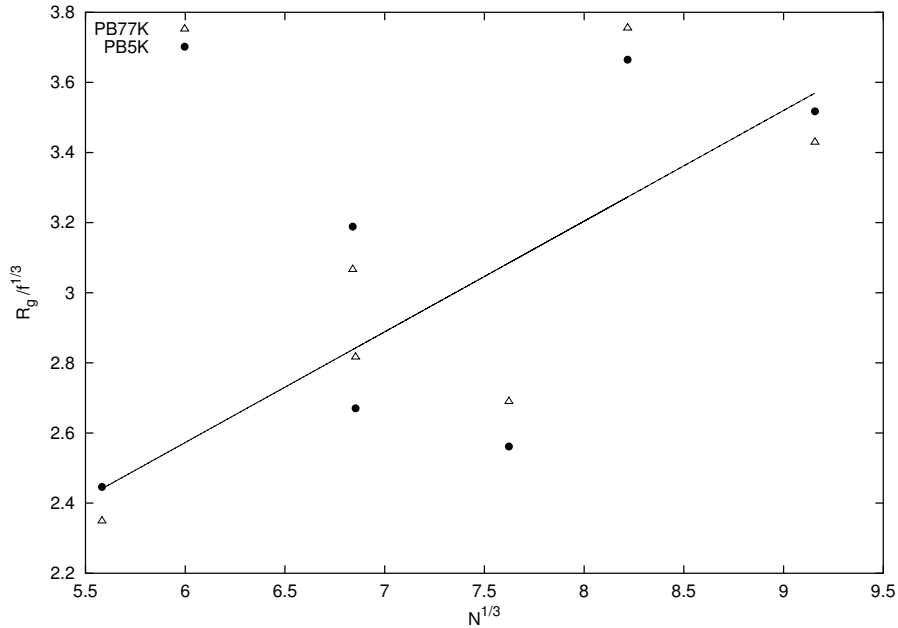


Abbildung 5.10: Darstellung des Skalengesetzes $R \sim aN^{1/3}f^{1/3}$ für $N \ll f^{1/2}P^{3/4}$ und beide Arten der Matrix PB5K und PB77K: Die Gyrationradien gewonnen aus der Dozier-Auswertung (Konzentration $\phi = 0.01$) werden mit $N^{1/3}$ und $f^{1/3}$ skaliert. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch zu erwartenden Verlauf.

$N \ll f^{1/2}P^{3/4}$, somit sollten die Gyrationradien, nach Voraussetzung, auch nicht in dieser Weise skalieren. Aus dieser Abbildung 5.10 geht auch hervor, da die Werte der beiden Mischungsarten immer paarweise auftreten, sodaß für beide Mischungsarten das selbe Skalengesetz gelten könnte.

Dies wird nun im folgenden geprüft. Die Auftragung der Gyrationradien der protonierten Sternpolymere in Mischungen beider linearen Polymere, skaliert mit $f^{1/5}$ und $P^{-1/5}$ versus $N^{3/5}$, ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Die skalierten Gyrationradien liegen nun mit nur geringen Abweichungen auf einer Geraden. Die Sternpolymere in beiden Mischungstypen skalieren also nach dem gleichen Gesetz. Für das kleine, lineare Polymer entspricht dies dem theoretisch vorhergesagten

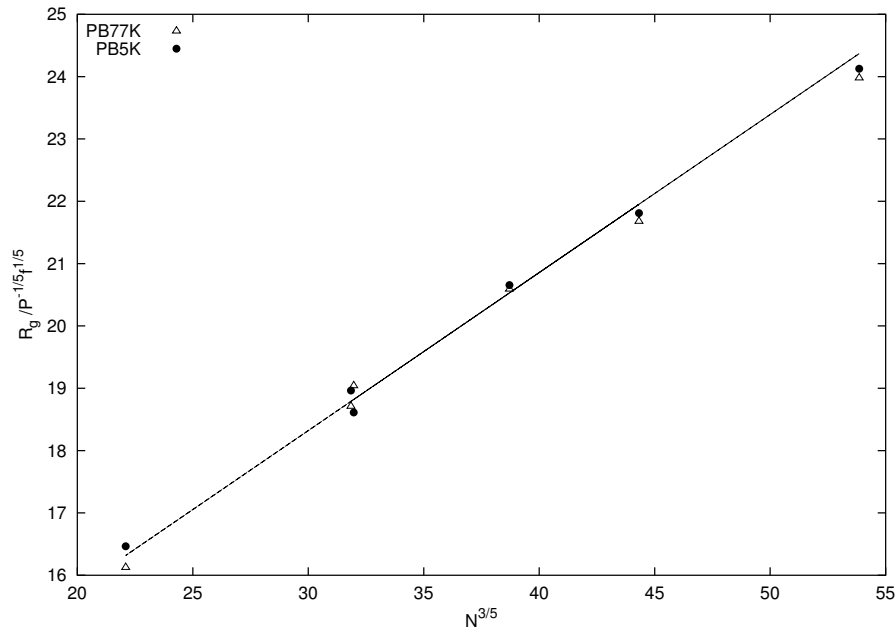


Abbildung 5.11: Darstellung des Skalengesetzes $R \sim aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5}$ für $N \gg f^{1/2} P^{3/4}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K: Die Gyrationradien gewonnen aus der Dozier-Auswertung (Konzentration $\phi = 0.01$) werden mit $N^{3/5}$, $f^{1/5}$ und $P^{-1/5}$ skaliert. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch zu erwartenden Verlauf.

Verhalten.

Das Skalenverhalten der Sternpolymere für Mischungen mit dem kleinen, linearen Polymer PB5K wurde verifiziert. Aus dem Flory-Huggins-Ansatz in Abschnitt 3.3 folgt, daß die Virialkoeffizienten $A_2 \sim a^3/P$ und $A_3 \sim a^6/P$ betragen. Mit diesen Koeffizienten ergibt sich das verifizierte Skalenverhalten. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zu Sternpolymeren in guten, niedermolekularen Lösemitteln Drei-Körper-Wechselwirkungen abgeschirmt werden; sie spielen nur eine untergeordnete Rolle. Auch der zweite Virialkoeffizient, der auch den Ausgeschlossen-Volumeneffekt beschreibt, ist reduziert.

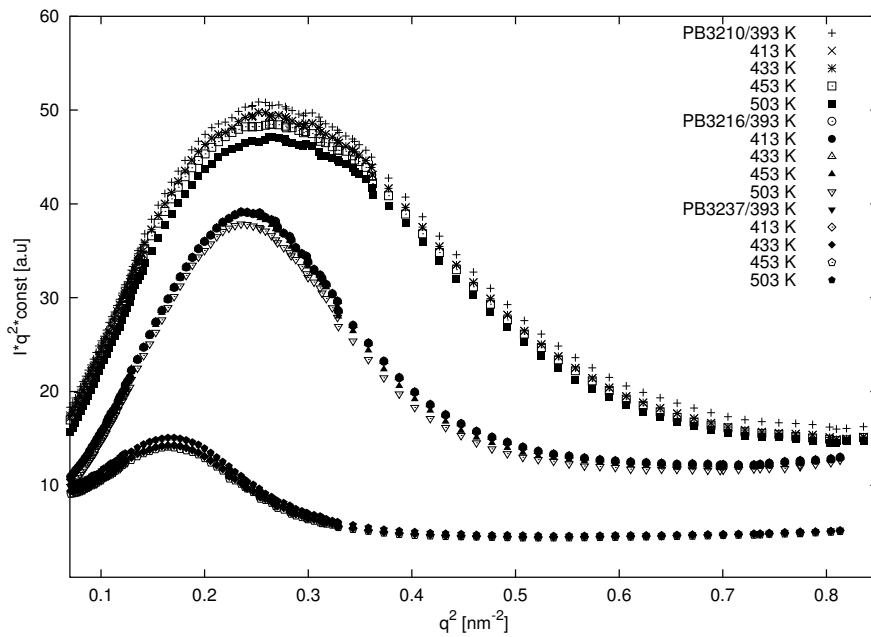
5.1.5 Temperaturabhängigkeit der Gyrationradien

Die Temperaturabhängigkeit der Gyrationradien und der Wirkungsquerschnitte wird im folgenden untersucht. Die verschiedenen Sternpolymere in Mischungen mit den linearen Matrizen PB5K und PB77K bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen $\phi = 0.05$ und $\phi = 0.1$ wurden in einem Temperaturintervall von 20°C bis 130°C vermessen. Höhere Temperaturen als 130°C wurden nicht verwendet, da ansonsten eine Degradation des Polybutadien zu erwarten ist. Um solche Schäden ausschließen zu können, wurde nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur (20°C) diese erneut vermessen. Die beiden Wirkungsquerschnitte bei Raumtemperatur sind identisch, sodaß ein solcher Effekt nicht beobachtbar ist.

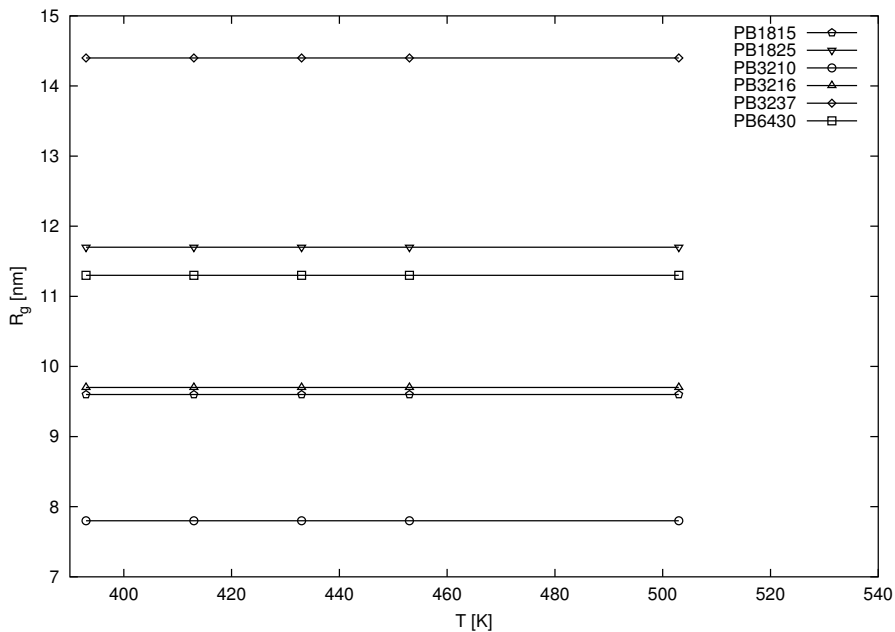
Da die Streukurven in der normalen doppeltlogarithmischen Auftragung fast keine sichtbaren Unterschiede erkennen lassen, wurde für die Darstellung eine Kratky-Auftragung gewählt. In Abbildung 5.12(a) sind die Streukurven der 32-Arm-Sterne für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der Exponent der Auftragung ist $\nu = 2$ mit $q^{1/\nu}$. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurden die Kurven der unterschiedlichen Sterne mit jeweils dem gleichen Faktor multipliziert. Wird jeweils die Streukurven eines der drei Sternpolymere betrachtet, so unterscheiden sich diese nur geringfügig in der Intensität, jedoch nicht in der Position der Peakmaxima. Die Gyrationradien im experimentell betrachteten Temperaturintervall bleiben konstant und entsprechen den ermittelten Werten bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.12(b) sind die Gyrationradien der verschiedenen, protonierten Sternpolymere in der linearen Matrix PB5K, bei einer Konzentration von $\phi = 0.05$, als Funktion der Temperatur aufgezeichnet, die den Befund aus der Kratky-Auftragung bestätigt. Die selbe Auftragung A.6(a) für die Messungen mit der

Matrix PB77K ist im Anhang zu sehen. Auch eine Erhöhung der Konzentration der Sternpolymere auf $\phi = 0.1$ ändert nichts an dem beschriebenen Verhalten. Dieses geht aus den Abbildungen A.6(b) für die Messungen mit der linearen Matrix PB77K und A.5(b) mit PB5K hervor, die im Anhang abgebildet sind.



(a) Kratky-Auftragung der Wirkungsquerschnitte der 32-Arm-Sterne in Matrix PB5K mit $\phi = 0.05$ für verschiedene Temperaturen; der Übersichtlichkeit wegen wurden die Kurven der unterschiedlichen Sterne mit jeweils einem Faktor multipliziert.



(b) Gyrationradien der Sternpolymere, bestimmt aus einer Kratky-Auftragung in Matrix PB5K als Funktion der Temperatur; die Konzentration betrug $\phi = 0.05$

5.1.6 Stern-Stern Mischungen in variabler Matrix

In diesem Abschnitt werden Mischungen zweier Sternen in variablen Lösemitteln untersucht. Zu diesem Zweck wurden ähnlich wie in Abschnitt 4.2 Proben präpariert. Jedoch bestand in diesem Fall die Matrix nicht aus einem Homopolymer, sondern setzte sich aus folgenden Komponenten in unterschiedlichen Anteilen zusammen. Der Anteil der beiden Sternpolymere blieb konstant mit jeweils $\phi = 0.05$. Die protonierten Sterne waren PB3210 und PB6430, während der deuterierte Stern in beiden Fällen PB6407 war. Als Matrix wurde eine Mischung aus deuteriertem Cyclohexan und deuteriertem linearem Polymer PB77K mit unterschiedlichen Anteilen verwendet. Der Anteil des linearen Polymers an der Matrix wurde von $\phi = 0$ auf $\phi = 1.0$ gesteigert.

In der Abbildung 5.12 sind die Wirkungsquerschnitte des protonierten PB6430 Sternpolymers in Mischung mit deuteriertem PB6407 zu sehen. Das Lösemittel ändert sich von reinem niedermolekularem (Cyclohexan) zu purer hochmolekularer PB77K Matrix. Die Prozentzahlen bezeichnen den Anteil des linearen Polymers PB77K am Lösemittel. Zusätzlich enthält die Abbildung den Graph mit der Bezeichnung PB6430, der die Streukurve des reinen PB6430 Sternpolymers mit PB77K als Matrix bezeichnet. Dieselbe Auftragung der Wirkungsquerschnitte des protonierten PB3210 Sternpolymers in Mischung mit deuteriertem PB6407 ist in der Abbildung A.7 im Anhang zu sehen. Qualitativ ist die Entwicklung der verschiedenen Konformationen eines Sternpolymers von reinem niedermolekularem zu hochmolekularem Lösemittel zu sehen. Im reinen niedermolekularen Lösemittel hat sich aufgrund der hohen Konzentration von $\phi = 0.1$ des gesamten Sternpolymeranteils ein starker Korrelationspeak gebildet. Mit zunehmendem Anteil an linearem Polymer wird der Korrelationspeak ausgedämpft. Die Streukurve des PB6430 Sternpolymeres in Mischung mit PB6407 in reiner Matrix PB77K hat, verglichen mit der reinen PB6430 in reiner Matrix PB77K, einen anderen Ver-

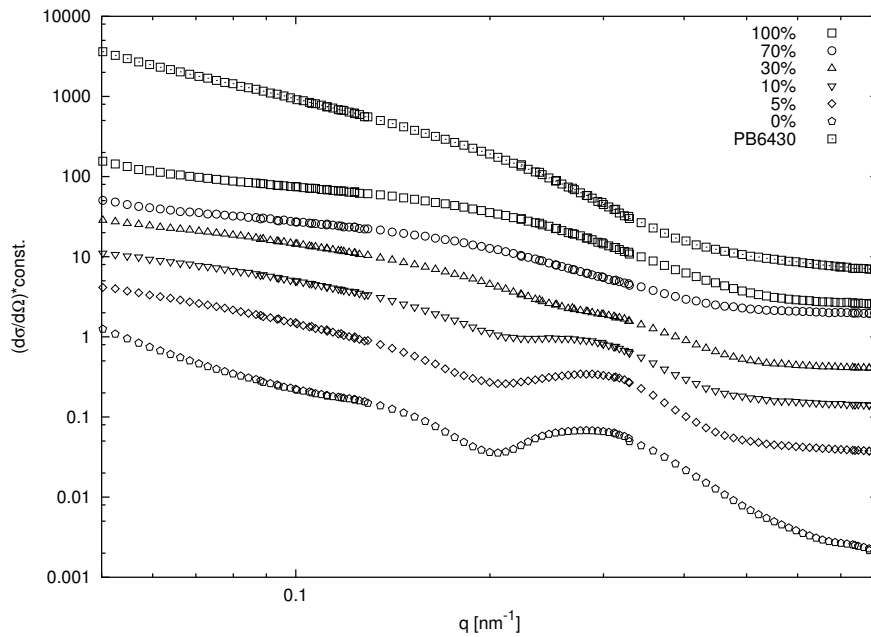


Abbildung 5.12: Wirkungsquerschnitte des protonierten PB6430 Sternpolymers in Mischung mit deuteriertem PB6407. Das Lösemittel ändert sich von niedermolekularem (Cyclohexan) zu hochmolekularem (PB77K). Die Prozentzahlen bezeichnen den Anteil des linearen Polymers PB77K am Lösemittel. Der Graph mit der Bezeichnung PB6430 ist die Streukurve des reinen PB6430 Sternpolymers mit PB77K als Matrix.

lauf. Darin zeigt sich der Einfluß des zweiten Sternpolymers. Die Entwicklung der Mischungen mit dem Sternpolymer PB3210 sind analog.

Die Entwicklung der Gyrationradien in Abhängigkeit des Anteils des linearen Polymers PB77K erweist sich als komplex. In Tabelle 5.4 sind die Gyrationradien der Sternpolymere PB6430 und PB3237 in Abhängigkeit des Anteils des linearen Polymers PB77K aufgelistet. Beide Polymere haben bei $\phi = 0$ des linearen Polymers, einen kleineren Gyrationradius als den in einer Lösung ohne das PB6407 Sternpolymers. Zum einen ist dies auf die Konzentrationsabhängigkeit des Gyrationradius des PB3210 Sternpolymers zurückzuführen, der bei PB6430

Tabelle 5.4: Gyrationradien in Nanometern der Sternpolymers PB6430 und PB3210 in einer Matrix bestehend aus PB6407d/PB77K/Cyclohexane in Abhängigkeit des Anteils an linearem Polymer PB77K ; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$

Probe	$\phi = 0.0$	0.05	0.1	0.3	0.7	1.0
PB6430	14.5	7.7	8.5	8.9	8.6	7.9
PB3210	8.2	5.3	6.5	7.4	6.9	6.2

nicht auftritt. Zum anderen macht sich auch hier der Einfluß des zweiten Sternpolymers bemerkbar. Wird lineares Polymer zugegeben, so ist bei $\phi = 0.05$ die Reduktion der Gyrationradien drastisch. Dies bedeutet, daß schon ein kleiner Anteil von linearem Polymer genügt um ein Sternpolymer kollabieren zu lassen. Bei weiterer Zugabe von linearem Polymer durchläuft der Gyrationradius ein Minimum, um dann wieder leicht anzusteigen. Für dieses komplexe Verhalten konnte keine Erklärung gefunden werden. Es ist zu beobachten, daß trotz der drastischen Änderung des Gyrationradius der Korrelationspeak, in abgeschwächter Form, erhalten bleibt. Das bedeutet, daß obwohl die Überlappkonzentration aufgrund der reduzierten Gyrationradien erhöht ist, die Ordnung vorerst bestehen bleibt. In reinem niedermolekularem Lösemittel liegen die Peakpositionen bei $q_{PB6430} = 0.282nm^{-1}$ und $q_{PB3210} = 0.167nm^{-1}$. Folglich sind die Längenskalen der Ordnung $d_{PB6430} = 22.2nm$ und $d_{PB3210} = 37.6nm$.

5.1.7 Effektiver Interaktionsparameter

In diesem Abschnitt werden die aus den Streukurven extrahierten, effektiven Interaktionsparameter dargestellt. Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters χ wurden die Streukurven mit der Funktion, die durch Gleichung (3.97) gegeben ist angepaßt. Diese Daten wurden in einem Intervall des Streuvektors $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ angepaßt. Als freier Parameter wurde neben χ ein „Intensitätsparameter“ verwendet, um beispielsweise Fehler in der Normierung auszugleichen. Die Annahme eines gaußschen Sternes und somit die Validität der mit dieser Methode bestimmten effektiven Interaktionsparameter erscheint zunächst fragwürdig. Jedoch wurde von Dozier et al. [DHF91] gezeigt, daß die Abweichung vom realen Sternformfaktor im experimentell benutzten Intervall des Streuvektors minimal, d.h. vernachlässigbar ist. Diese sind erst bei größeren Werten des Streuvektors relevant, da im Bereich kleiner q -Werte noch der Kugelformfaktor bestimmend ist.

In Abbildung 5.13 sind exemplarisch einige Streukurven mit den entsprechenden Anpassungen dargestellt. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Anpassungen. Um eine bessere Darstellung zu gewährleisten, wurden die Streukurven mittels eines Faktors in der Höhe gegeneinander verschoben. Die Funktion der Anpassung (3.97) ist nur sensitiv auf die globale Krümmung der Graphen und nicht auf lokale Abweichungen, wie Korrelationspeaks, welche bei höheren Konzentrationen auftreten. Zur Bestimmung des effektiven Interaktionsparameters ist nur die Position des Wendepunktes der Streukurve relevant. Daher sind solche Einflüsse vernachlässigbar.

Der effektive Interaktionsparameter wurde für alle protonierten Sternpolymere in hochmolekularer Matrix als Funktion der Konzentration bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Zeilen 2–5 enthalten die Werte für die

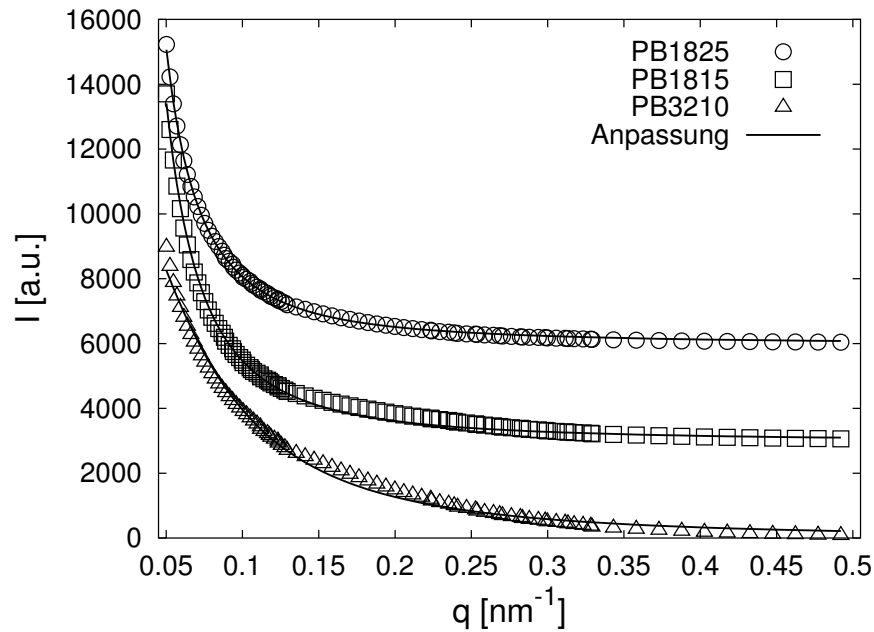


Abbildung 5.13: Exemplarische Darstellung einiger Streukurven mit den entsprechenden Anpassungen nach Gleichung (3.97) zur Bestimmung der effektiven Interaktionsparameter. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Anpassungen. Der besseren Darstellung wegen sind die Kurven gegeneinander mittels eines Faktors verschoben.

Interaktionsparameter der Mischungen mit der Matrix PB5K, die Zeilen 6–9 mit der Matrix PB77K, bei aufsteigender Konzentration. Die einzelnen Spalten bezeichnen die entsprechenden Sternpolymere.

Alle konzentrationsabhängigen Interaktionsparameter χ_ϕ der sternförmigen Polymere in der linearen Matrix PB5K liegen innerhalb derselben Größenordnung. Auch zeigen alle dasselbe Verhalten: Mit zunehmender Konzentration wird auch der Interaktionsparameter monoton größer. Dies ist in der Abbildung 5.14(a) für alle Sternpolymere bei einer Temperatur von 20°C zu sehen. Es lässt sich jedoch aus den Werten für die einzelnen Sternpolymere keine einfache Systematik in Hinblick auf die Funktionalität oder dem Armgewicht ableiten. So ist beispielsweise

Tabelle 5.5: Konzentrationsabhängiger Interaktionsparameter $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ bei einer Temperatur von 20°C für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K; Fehler: $\Delta\chi/\chi = 10\%$

Matrix	ϕ	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	0.01	6.22	5.32	7.15	8.24	6.47	5.73
	0.02	6.29	5.37	7.22	8.33	6.54	5.79
	0.05	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
	0.10	6.85	5.85	7.87	9.07	7.11	6.31
PB77K	0.01	3.07	3.78	2.88	5.33	3.11	4.18
	0.02	3.10	3.81	2.91	5.39	3.14	4.23
	0.05	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36
	0.10	3.37	4.14	3.16	5.85	3.42	4.61

der Wert des Interaktionsparameters des Sternpolymers PB3210 als kleinstem 32-Arm-Sternpolymer größer als der vom, dem größten Polymer PB3237, allerdings auch kleiner als der von PB3216, dem mittleren 32-Arm-Sternpolymer.

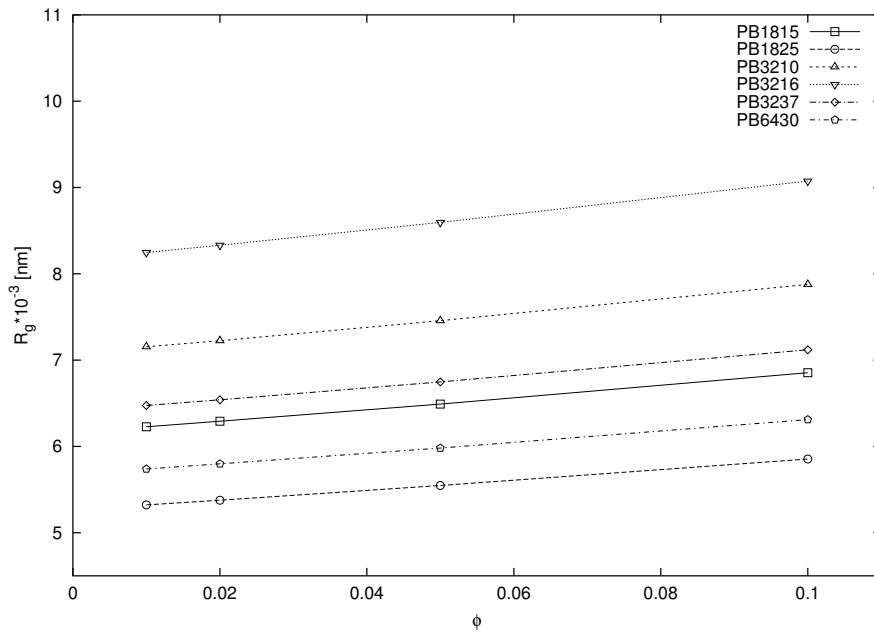
Für die protonierten Sternpolymere in einer linearen Matrix aus PB77K sind die Werte der konzentrationsabhängigen Interaktionsparameter χ_ϕ ebenfalls in einer Größenordnung mit denen in der linearen Matrix PB5K. Allerdings sind die effektiven Interaktionsparameter der sternförmigen Polymere in der linearen Matrix PB77K etwa um die Hälfte kleiner. Nach Gleichung 3.51 hängen der zweite und dritte Virialkoeffizient, die die Wechselwirkungen durch das ausgeschlossene Volumen und die Drei-Körper-Wechselwirkungen beinhalten, durch $A_2 \sim a^3/P$ und $A_3 \sim a^6/P$ von der Monomeranzahl P der linearen Polymere ab. Dadurch wird die Reduktion des effektiven Interaktionsparameters mit der Monomeranzahl erklärt. Jedoch wird klar, daß dies nicht die einzigen Arten von Wechselwirkungen

sein können. Das Verhalten ist gleich, da auch in diesem Fall die Interaktionsparameter mit der Konzentration zunehmen, wie dies aus der Abbildung 5.14(b) hervorgeht. Hier ist also ebenfalls keine simple Systematik der Funktionalität und/oder Armgewicht abzuleiten.

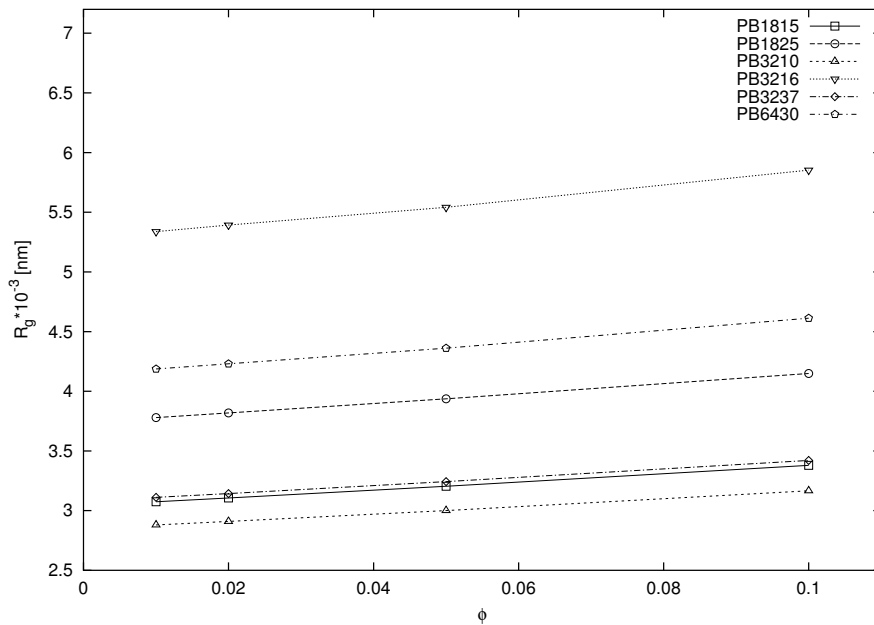
Die konzentrationsabhängigen Wechselwirkungen der einzelnen sternförmigen Polymere untereinander und mit den linearen Ketten des Polymers PB5K führen zu einer weiteren Änderungen der Gyrationradien der Sternpolymere. Im Gegensatz dazu sorgen diese Wechselwirkungen in dem experimentell beobachteten Konzentrationsbereich mit den linearen Ketten des Polymers PB77K nur für eine Änderung der Konformation, ohne den Gyrationradius zu ändern. Jedoch zeigen die Messungen aus dem letzten Abschnitt 5.1.6, daß schon geringe Konzentrationen des linearen Polymers PB77K ausreichen, um die Sternpolymere kollabieren zu lassen.

Die Tabelle 5.6 enthält in der beschriebenen Art die Werte der temperaturabhängigen Interaktionsparameter χ_T für beide Arten der Matrix bei einer Konzentration von $\phi = 0.05$. Wie dort ersichtlich, sind die Werte konstant über den gesamten betrachteten Temperaturbereich, sowohl für die lineare Matrix PB5K, als auch für die Matrix des langen Polymers PB77K. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Tatsache, daß die Streukurven keinerlei Temperaturabhängigkeit zeigen, wie dies in Abbildung 5.12(a) belegt wird. Da beide Polymere der binären Mischung bis auf den Isotopunterschied von Deuterium und Proton chemisch identisch sind, sollte der enthalpische Anteil der Wechselwirkung, der ebenfalls den temperaturabhängigen Anteil darstellt, Null sein. Damit erklärt sich auch die Unabhängigkeit der Gyrationradien von der Temperatur.

Um die gemessenen, effektiven Interaktionsparameter mit den Vorhersagen aus der erweiterten Flory-Huggins-Theorie von Fredrickson, Liu und Bates [FB94]



(a) $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ mit linearem Polymer PB5K bei einer Temperatur von 20°C



(b) $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ mit linearem Polymer PB77K bei einer Temperatur von 20°C

Abbildung 5.14: Konzentrationsabhängiger Interaktionsparameter $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere mit a) linearem Polymer PB5K und b) PB77K bei einer konstanten Temperatur von 20°C

Tabelle 5.6: Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$; Fehler: $\Delta\chi/\chi = 10\%$

Matrix	T [K]	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	393	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
	413	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
	433	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
	453	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
	503	6.49	5.54	7.45	8.59	6.74	5.98
PB77K	393	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36
	413	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36
	433	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36
	453	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36
	503	3.20	3.93	3.00	5.54	3.24	4.36

vergleichen zu können, wurden die theoretischen Interaktionsparameter χ_{theo} mittels der Gleichung 3.5 konzentrationsabhängig berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle 5.7 in bekannter Weise aufgelistet. Es zeigt sich, daß die theoretischen und die gemessenen Interaktionsparameter von derselben Größenordnung sind. Allerdings sind die Abweichungen der vorhergesagten von den gemessenen Werten durch Fehler in der Bestimmung der Gyrationradien R_g und der Monomeranzahl N der Sternpolymer und linearen Polymere nicht zu erklären. Die Differenzen $\Delta\chi = \chi_\phi - \chi_{theo}$ der gemessenen und dem theoretischen, konzentrationsabhängigen Interaktionsparameter sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Aus diesen Differenzen folgt, daß außer den konzentrationsabhängigen entropischen, Wechselwirkungen durch die Architektur der Sternpolymere weitere betrachtet werden müssen.

Tabelle 5.7: Theoretischer Interaktionsparameter $\chi_{theo} * 10^{-3}$ als Funktion der Konzentration; berechnet nach Gleichung (3.5); für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K

Matrix	ϕ	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	0.01	3.017	1.836	3.293	6.163	2.452	4.282
	0.02	3.035	1.847	3.366	6.198	2.466	4.307
	0.05	3.090	1.882	3.591	6.306	2.512	4.383
	0.1	3.189	1.945	3.992	6.499	2.594	4.521
PB77K	0.01	1.673	0.765	0.866	4.379	1.240	2.745
	0.02	1.682	0.768	0.921	4.401	1.247	2.759
	0.05	1.707	0.780	1.089	4.469	1.267	2.803
	0.1	1.753	0.802	1.389	4.591	1.302	2.879

Einen solchen Anteil stellt die Wechselwirkung aufgrund der Deuterierung der linearen Polymere mit den protonierten Sternpolymeren dar. Die Deuterierung ist nötig zur Kontrastierung von Polymeren bei Neutronenstreuexperimenten. Der Interaktionsparameter der Isotopenmarkierung χ_{iso} wurde für Mischungen linearer Polybutadien-Ketten von Bates [BWK85, BW86] und Sakurai [SHH⁺90] vermessen. Eine vergleichende Untersuchung dieser Ergebnisse kann in [ATCS98] gefunden werden. Die Temperaturabhängigkeit für χ_{iso} wird beschrieben als

$$\chi_{iso}(T) = 1.68 * 10^{-4} + 0.39/T. \quad (5.4)$$

Bei einer Temperatur von 20°C erhält man den Wert für $\chi_{iso} = 1.16 * 10^{-3}$. Dieser Wert ist signifikant kleiner als die berechneten, konzentrationsabhängigen Interaktionsparameter. Daraus folgt, daß der Hauptanteil am effektiven Interaktionsparameter entropisch durch die Architektur-Unterschiede bedingt ist. Die Temperaturabhängigkeit des Isotopen-Interaktionsparameters wird offenbar durch den größeren entropischen Anteil aufgrund der Architektur kompensiert. Dadurch er-

klärt sich trotz der Temperaturabhängigkeit des Interaktionsparameters der Isotopenmarkierung χ_{iso} , die Unabhängigkeit des effektiven Interaktionsparameters von der Temperatur. Dies verdeutlichen die Abbildungen 5.15(a) für das lineare Polymer PB5K und 5.15(b) für die lineare Matrix PB77K bei einer Konzentration von $\phi = 0.05$. Die große Bedeutung des entropische Anteils zeigt auch die Tatsache des Ergebnis, daß der temperaturabhängige Interaktionsparameter auch für höhere Konzentrationen $\phi = 0.1$ nicht von der Temperatur abhängig ist. Dies geht aus den Abbildungen A.8(a) für das lineare Polymer PB5K und A.8(b) der linearen Matrix PB77K hervor.

Die Tabelle 5.9 enthält die Differenzen $\Delta\chi = \chi_\phi - (\chi_{theo} + \chi_{iso})$ der Summe aus Isotopen- und theoretisch berechneten Interaktionsparameter und dem gemessenen, konzentrationsabhängigen Interaktionsparameter. Die meisten der Differenzen für die Messungen der linearen Matrix PB77K sind klein, d.h. die Abweichungen vom Ursprungswert des gemessenen, konzentrationsabhängigen Interaktionsparameters betragen weniger als 20%. Damit kann in erster Näherung der effektive Interaktionsparameter als Summe aus den Anteilen des Isotopen-Interaktionsparameters und dem entropischen Anteil erklärt werden.

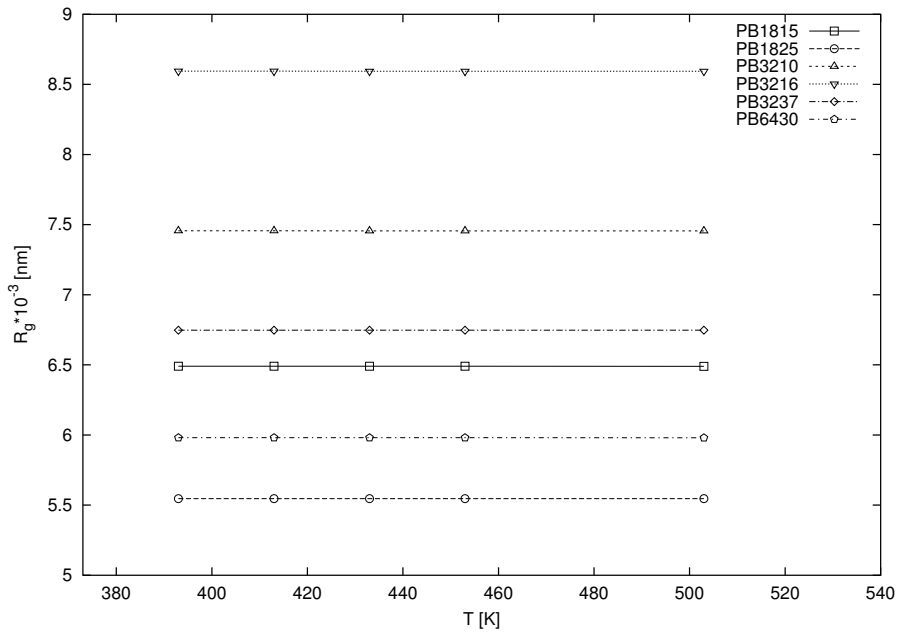
Dies stimmt jedoch nicht für die Mischungen mit dem linearen Polymer PB5K, weshalb in diesem Fall weitere Beiträge zum effektiven Interaktionsparameter zu berücksichtigen sind. So besteht der Kern des Sternpolymers, das Dendrimer nicht aus Polybutadien. Interpenetriert das kleine, lineare Polymer PB5K die Kernregion des Sternpolymers, dann ändert sich der Interaktionsparameters nach Literatur jedoch wenig [GFT⁺01]. Für beide Arten der Matrix ergibt sich eine mit der Konzentration anwachsende Differenz $\Delta\chi = \chi_\phi - (\chi_{theo} + \chi_{iso})$. Erklärt wird dies durch die Abhängigkeit des Isotopen-Interaktionsparameters von der Konzentration [Cri98], der auch eine Abhängigkeit von der Monomeranzahl der beteiligten Polymerketten aufweist [BWK85].

Tabelle 5.8: Differenzen von konzentrationsabhängigen Interaktionsparametern $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ und theoretischen Interaktionsparametern χ_{theo} als Funktion von ϕ

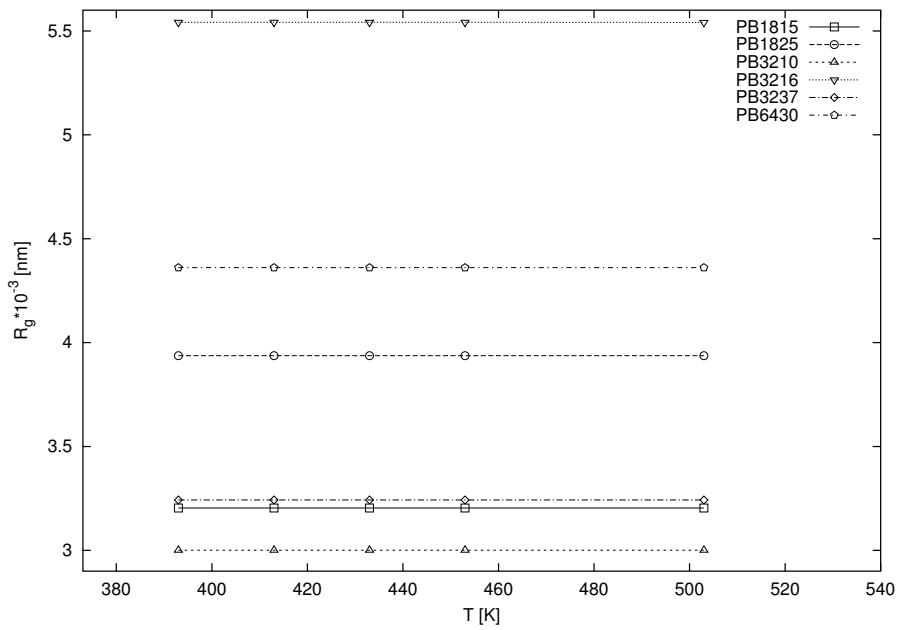
Matrix	ϕ	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	0.01	3.21	3.48	3.86	2.08	4.02	1.45
	0.02	3.25	3.52	3.85	2.13	4.07	1.49
	0.05	3.40	3.66	3.86	2.28	4.23	1.59
	0.10	3.66	3.90	3.88	2.57	4.52	1.78
PB77K	0.01	1.40	3.02	2.02	0.96	1.87	1.44
	0.02	1.42	3.04	1.99	0.99	1.90	1.48
	0.05	1.50	3.15	1.92	1.08	1.98	1.56
	0.10	1.62	3.34	1.78	1.26	2.12	1.74

Tabelle 5.9: Differenzen von konzentrationsabhängigen Interaktionsparametern $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ und der Summe aus Isotopie-Interaktionsparameter χ_{iso} und theoretischen Interaktionsparametern χ_{theo} als Funktion von ϕ

Matrix	ϕ	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	0.01	2.04	2.32	2.69	0.92	2.86	0.29
	0.02	2.11	2.37	2.77	1.00	2.92	0.35
	0.05	2.31	2.54	3.00	1.27	3.13	0.53
	0.10	2.67	2.85	3.42	1.75	3.50	0.86
PB77K	0.01	0.24	1.85	0.85	0.19	0.70	0.28
	0.02	0.27	1.89	0.88	0.13	0.74	0.32
	0.05	0.37	2.01	0.97	0.01	0.84	0.45
	0.10	0.54	2.22	1.14	0.32	1.01	0.71



(a) $\chi_T \cdot 10^{-3}$ der Mischungen mit linearem Polymer PB5K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$



(b) $\chi_T \cdot 10^{-3}$ der Mischungen mit linearem Polymer PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$

Abbildung 5.15: Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere mit a) linearem Polymer PB5K und b) PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$

Kapitel 6

Experimente zur Adsorption

6.1 Adsorption von linearen und sternförmigen Polymeren

Es werden die Einflüsse der Polymer-Architektur auf den Adsorptions- und Strukturbildungsprozeß betrachtet. Die linearen Polymere haben entweder ein kleineres (PB42K, PB130K) oder vergleichbares (PB770K, PB1000K) Molekulargewicht im Vergleich zu den untersuchten Sternmoleküle. Lösungen der Homopolymere in Cyclohexan wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und der Adsorptionsprozeß bzw. das Schichtenwachstum mittels Ellipsometrie zeitaufgelöst untersucht. Die zeitaufgelösten Messungen wurden in speziell dafür konstruierten Meß-Zellen durchgeführt. Diese bestehen aus Teflon, um beständig gegen organische Lösemittel zu sein, und haben ein Probenvolumen von ungefähr 2 ml. Es werden Quarzfenster aus Hellma Suprasil 300 verwendet. Diese sind in einem Winkel angebracht der gewährleistet, daß der einfallende Strahl senkrecht zur Fensterfläche ist. Mit dieser speziellen Zellenform werden bei der Messung Brechungseffekte vermieden. Als Dichtungen dienen O-Ringe aus Chemraz[®] der Firma Greene & Tweed, die eine besondere Beständigkeit gegenüber Cyclohexan haben. Eine genaue Beschreibung der Meßzelle ist in [Mah01] enthalten. Das

Cyclohexan ist ein gutes Lösemittel und zwischen Polybutadien und Silizium besteht keine polare Anziehung, da daß Polybutadien ungeladen ist. Damit ist die Adsorption entropiegetrieben, d.h. durch Verdrängung von vielen kleinen Lösemittelmolekülen durch ein Makromolekül gewinnt das Gesamtsystem an inneren Freiheitsgraden [Sch96, JR99].

Zunächst wurde versucht, für die einzelnen Polymere Adsorptions-Isothermen zu vermessen. Zu diesem Zweck wurden Lösungen aller protonierten Sternpolymere und protonierten, linearen Sternpolymere (PB42K, PB130K, PB770K, PB1000K) mit den Konzentrationen $c_1 = 0.0001$ mg/ml, $c_2 = 0.0002$ mg/ml, $c_3 = 0.0005$ mg/ml, $c_4 = 0.001$ mg/ml, $c_5 = 0.002$ mg/ml, $c_6 = 0.005$ mg/ml, $c_7 = 0.01$ mg/ml, $c_8 = 0.015$ mg/ml, $c_9 = 0.02$ mg/ml und $c_{10} = 0.05$ mg/ml durch Verdünnen der Stammlösung mit $c_{10} = 0.05$ mg/ml hergestellt. In diese Lösungen wurden gereinigte Silizium-Wafer (Reinigungsprozedur siehe Abschnitt 4.2.1) für mindestens 48h gelagert. Das Probenvolumen betrug 5ml und die Wafer-Stücke hatten eine Abmessung von 1×0.5 cm², womit gewährleistet war, daß sich die Konzentration während der Adsorption nicht wesentlich änderte. Anschließend wurden die Substrate aus der Lösung entnommen, sofort mit destilliertem Cyclohexan abgespült und zum Abschluß mit staubfreiem Stickstoff abgeblasen um sie zu trocknen. Im Anschluß wurden von den getrockneten Proben dann mittels Null-Ellipsometrie und spektraler Ellipsometrie die Dicke d der Polymerschicht bestimmt.

Innerhalb der Konzentrationsreihe ergeben sich für alle untersuchten Polymere Schichtdicken von 1-3 nm. Diese Werte sind jedoch stark fehlerbehaftet. Aus einer umfassenden Fehleranalyse ellipsometrischer Messungen von Motschmann et al. [Mot97], ergibt sich ein Fehler von ± 2 nm. Dieser Fehler ist abhängig, vom Reziproken der Schichtdicke (jedoch nicht proportional), von der Genauigkeit der Analysator- und Kompensatoreinstellungen, vom Einfallswinkel und im vor

Tabelle 6.1: Dominante, laterale Strukturgrößen und RMS-Rauhigkeit

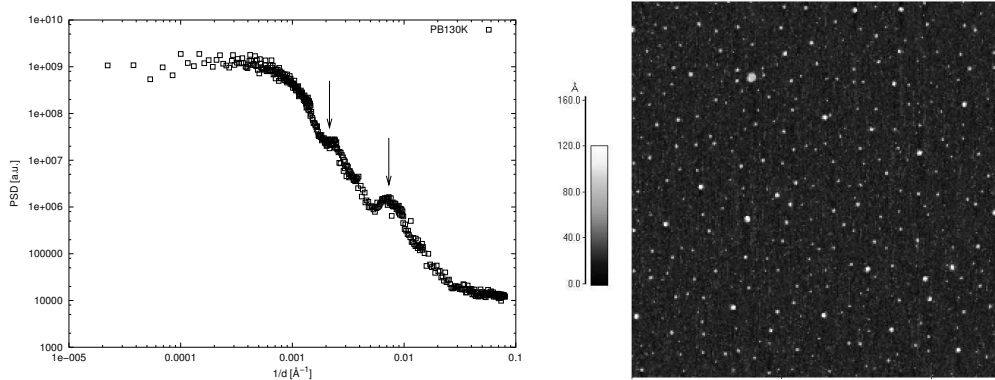
Probe	ξ_1 [nm] $\pm 5\%$	ξ_2 [nm] $\pm 5\%$	σ [nm] $\pm 2\%$
PB1815	450	140	1.3
PB1825	570	175	1.1
PB3210	90	50	1.2
PB3216	235	75	1.2
PB3237	320	90	1.3
PB6430	280	70	1.2
PB42K	130	85	1.2
PB130K	290	90	1.6
PB770K	150	40	1.9
PB1000K	175	95	1.8

allen Dingen vom Brechungsindex. Aufgrund dieses großen Fehlers konnte im betrachteten Konzentrationsbereich das Abknicken der Adsorptions-Isothermen nicht beobachtet werden. Aus demselben Grund wird deshalb nur ein über alle Polymere gemittelttes Intervall der adsorbierten Polymermenge $A = d \cdot \rho$ der getrockneten Schichten angegeben. Es ergibt sich $A=0.9-1.7 \text{ mg/m}^2$. Solche geringen Mengen sind typisch für die Adsorption von Polymeren und weisen darauf hin, daß die Polymere in Monolagen, oder Submonolagen auf der Oberfläche angeordnet sind.

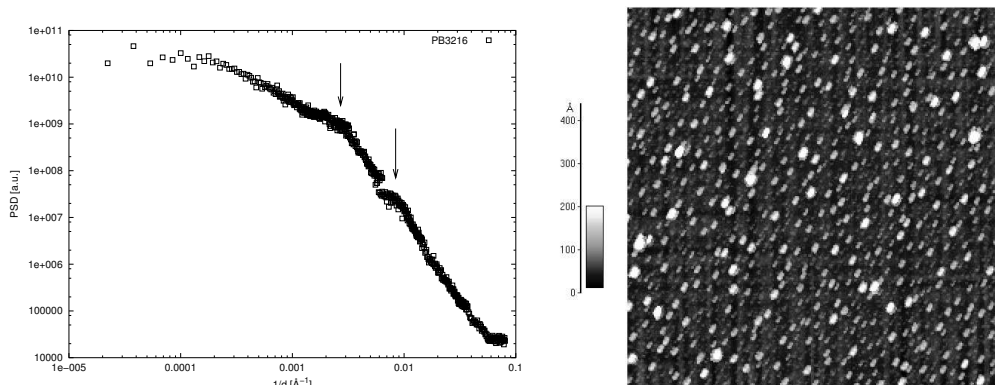
Von den getrockneten Filmen wurden Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen (RKM) zur Darstellung der Oberflächenstrukturen gemacht. Um die Regularität der Strukturen zu prüfen, wurden Aufnahmen von verschiedenen Orten der Probe genommen. Als Kantenlänge der abgetasteten Areale wurden $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ und $40 \mu\text{m}$ gewählt. Für größere Kantenlängen konnten die kleinen

Strukturen an der Oberfläche nicht mehr dargestellt werden. Ausgewertet wurden diese Bilder mittels der in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen, zweidimensionalen Fourier-Transformation, um Informationen über die dominierenden Längenskalen zu erhalten. In der Abbildung 6.1 sind exemplarisch Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen des linearen Polymers PB130K (Abb. 6.1(b)) und des Sternpolymers PB3216 (Abb. 6.1(d)) dargestellt. Links neben den RKM-Bildern stehen die entsprechenden Graphen der spektralen Leistungsdichte (PSD) Abb. 6.1(a) und 6.1(c) im reziproken Raum gezeigt. Um den überstrichenen q -Bereich der PSD's zu vergrößern, wurden diese jeweils aus den verschieden großen Mikroskopie-Bildern zusammengesetzt. Die Kantenlängen der gezeigten RKM-Bilder betragen $5 \mu\text{m}$.

Beide Polymerarten bilden tropfenförmige Strukturen aus, die in der Größenordnung zwischen Einzelmolekülen und Agglomeraten liegen. Häufig vorkommende laterale Abstände sorgen für einen Peak in der spektralen Leistungsdichte. Diese Peaks müssen nicht notwendigerweise die Größen der tropfenförmigen Strukturen, d.h. der Polymermoleküle und -agglomerate, erfassen, sondern auch oder exklusiv die Abstände zwischen diesen, wenn diese regelmäßig sind [MBGCS99, MBGC⁺00]. In der Tabelle 6.1 sind die in den spektralen Leistungsdichten als Peaks hervortretenden lateralen Strukturgrößen und die RMS-Rauhigkeit aufgelistet. Durch Vergleich mit horizontalen oder vertikalen Schnitten der RKM-Bilder können diese Strukturen den Abständen (Strukturfaktor-Information) oder Tropfen-Durchmessern (Formfaktor-Information) zugeordnet werden. Es ergibt sich, daß bis auf zwei Ausnahmen, nämlich PB42K und PB130K, die größere laterale Strukturgröße ξ_1 den Abständen zwischen den Tropfen und die kleinere ξ_2 den Tropfendurchmessern entspricht. Bei den beiden Ausnahmen entsprechen diese beiden Strukturgrößen zwei Abständen. Es besteht offenbar eine breitere Verteilung der Tropfengröße, wodurch kein Peak in der spektralen Leistungsdichte entsteht. Die RMS-Rauhigkeit σ ist im Verhältnis zu den Strukturgrößen klein



(a) PSD-Master-Kurve des linearen Polymers PB130K (b) RKM-Bild des linearen Polymers PB130K



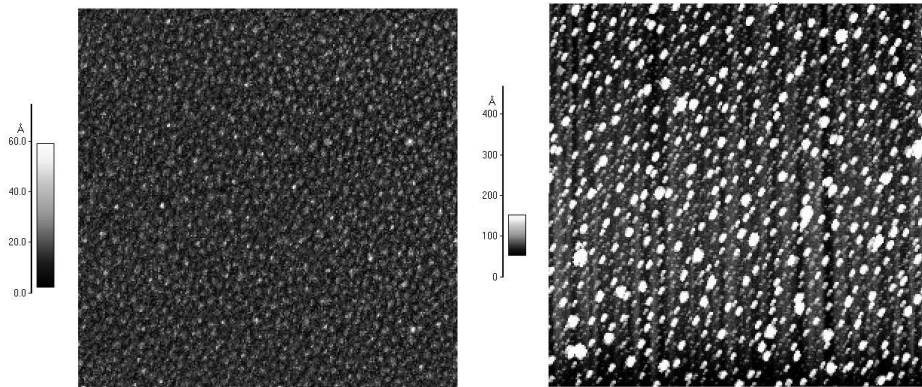
(c) PSD-Master-Kurve des PB3216 Sternpolymers (d) RKM-Bild des PB3216 Sternpolymers

Abbildung 6.1: PSD-Master-Kurven und Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen des PB3216 Sternpolymers (Abb. 6.1(d)) und linearen Polymers PB130K (Abb. 6.1(b)). Die Kantenlängen der abgetasteten Areale betragen $5 \mu\text{m}$. Die Pfeile in den Graphen der PSD-Master-Kurven (Abb. 6.1(c) und 6.1(a)) bezeichnen die Positionen von dominanten Längenskalen ξ_1 und ξ_2 .

und deutet darauf hin, daß die Belegungsdichte gering ist und die Polymertropfen durch größere Strecken relativ zur Längenskala voneinander getrennt sind.

Da die Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen nur Informationen zur lokalen Struktur liefern und selbst durch Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe nicht gewährleistet ist, daß die beobachteten Phänomene für die gesamte Oberfläche gelten wurden, Röntgen-Reflektionsmessungen durchgeführt. Diese Kurven wurden mittels eines Parrat-Formalismus ausgewertet. Die Auflösungsgrenze des verwendeten Seiffert-Diffraktometers liegt im Bereich der hier untersuchten Schichtdicken. Daher läßt sich aus den Röntgen-Reflektions-Kurven nicht direkt die Schichtdicke bestimmt werden. Da jedoch der Abfall einer Reflektionskurve in der Nähe der Totalreflektionskante durch die Rauigkeit der Probe bestimmt wird, konnte dieser Parameter, aufgrund der Mittlung über eine große Fläche (einige cm^2), statistisch verifiziert werden. Die Werte der Rauigkeit aus den Reflektionsmessungen korrespondieren mit denen aus der Rasterkraft-Mikroskopie bestimmten.

Um die Frage zu klären, ob die Strukturbildung schon in der Lösung erfolgt oder ein Effekt der Trocknung oder der Entnetzung des Polymers auf der Oberfläche ist wurde folgendes Experiment durchgeführt. Zunächst wurden Substrate in die Polymer-Lösungen eingebracht und abgewartet, bis die Adsorption vollständig war. Danach wurde die Lösung durch reines Lösemittel ersetzt, um die Trocknungseffekte auszuschließen. Anschließend wurden die Substrate mit der Polymerschicht unter eine UV-Lampe gestellt, deren Strahlung zu einer Spaltung der Butadien-Doppelbindungen und somit zu einer Vernetzung auf der Oberfläche führt. Damit werden die einzelnen Polymermoleküle immobilisiert. Wie in der Abbildung 6.2(a) zu sehen ist, führt dies im Falle des linearen Polymers PB130K zu einer geänderten Oberflächenstruktur bei gleicher mittlerer Schichtdicke und geringerer Rauigkeit von $\sigma = 0.7$ nm. Daraus folgt, daß die Tropfenstruktur sich



(a) RKM-Bild des linearen Polymers PB130K nach UV-Bestrahlung (b) RKM-Bild des PB3216 Sternpolymers nach UV-Bestrahlung

Abbildung 6.2: Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen des linearen Polymers PB130K (Abb. 6.2(a)) und des PB3216 Sternpolymers (Abb. 6.2(b)) nach UV-Bestrahlung. Die Kantenlängen der abgetasteten Areale betragen $5 \mu\text{m}$.

entweder während der Trocknung oder danach bildet. Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen an „frischen“ Proben, d.h. einer Zeitverzögerung zwischen Präparation und Messung von weniger als fünf Minuten, zeigen schon die fertige Tropfenstruktur. Der Prozeß der Entstehung der Tropfenstruktur ist daher vermutlich eine Mischung von Trocknungseffekten und Entnetzung. Die Entnetzung von sehr dünnen Homopolymerfilmen wurde auch in dem System Polystyrol aus SiO_x beobachtet [MBS98].

Die Strukturen der Sternpolymere hingegen, in Abbildung 6.2(b) dargestellt, sind nach der Bestrahlung in Hinblick auf Schichtdicke, Rauigkeit und dominanten Längenskalen gleich geblieben. Dies kann zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen können die Sternpolymere als einzelne separate Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, sodaß kein Sternmolekül überlappt. Damit entsteht durch die UV-Strahlung kein Polymer Netzwerk, d.h. die einzelnen Sternpolymere sind weiterhin auf der Oberfläche mobil. Die Strukturen wären dann ebenfalls auf eine Entnet-

zung nach oder während der Trocknung zurückzuführen. Zum anderen könnten die Agglomerate schon in der Lösung entstehen und wären damit durch eine oberflächeninduzierte Entmischung bedingt. Dies konnte jedoch nicht abschließend beantwortet werden.

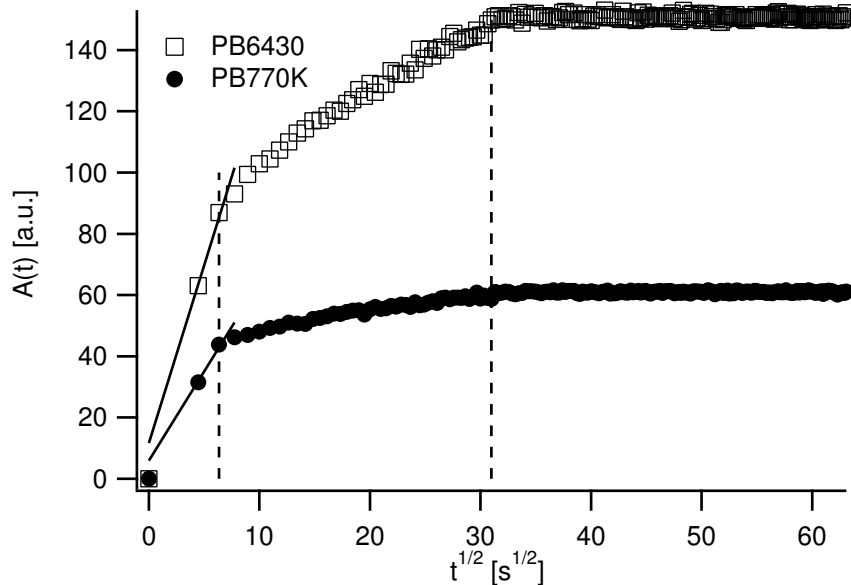


Abbildung 6.3: Adsorbierte Menge als Funktion von \sqrt{t} eines linearen Polymers PB77K und eines Sternpolymers PB6430. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Adsorptionsvorgang als diffusionsgetriebenen Prozeß. Die Übergang der einzelnen Prozesse sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Konzentration betrug $c_1 = 0.001$ mg/ml. Die beiden Graphen sind unterschiedlich skaliert aus darstellungstechnischen Gründen.

Die Kinetik der Adsorption wurde mittels zeitabhängiger Messungen erfaßt. Durch Auftragung der adsorbierten Menge $A(t)$ gegen \sqrt{t} folgt im Falle zu Beginn einer diffusionsgetriebenen Adsorption eine Gerade. Aus dem Anstieg der Gerade kann der Diffusions-Koeffizient gewonnen werden. In Abbildung 6.3 sind die adsorbierten Mengen als Funktion von \sqrt{t} eines linearen Polymers PB77K und

Tabelle 6.2: Diffusions-Koeffizienten einiger ausgewählter Polymere

Probe	D [10^{-7} cm ² /s]
PB3216	1.4
PB6430	1.1
PB770K	0.68

eines Sternpolymers PB6430 dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Adsorptionsvorgang als diffusionsgetriebenen Prozeß, aus deren Steigungen die Diffusions-Koeffizienten extrahiert werden kann. Die Konzentration betrug $c_1 = 0.001$ mg/ml. Die Diffusionskoeffizienten D liegen alle in der Größenordnung von 10^{-7} cm²/s, ein Wert der typisch für ungeladene Polymere ist [Wal99, Mot97]. Eine vergleichbare Zahl für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich auch aus der Lichtstreuung. Exemplarisch sind einige Werte des Diffusions-Koeffizienten D für ausgewählte Polymer in Tabelle 6.2 aufgelistet. Damit handelt es sich zu Beginn um einen diffusionsgetriebenen Prozeß, wie er typisch für ungeladene Polymere ist [FSM90].

Der Unterschied in der Adsorption von linearen zu sternförmigen Polymeren liegt im weiteren Verlauf des Prozeßes. Während bei den linearen Polymeren die Gleichgewichtsbelegung A_∞ kontinuierlich erreicht wird, ist bei Sternpolymeren ein zweiter Prozeß der Adsorption zu beobachten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß falls die Strukturbildung auf einem Entmischungsprozeß basiert, die Sternpolymere zu Beginn einfach auf der Oberfläche physisorbieren. Beim anschließenden Wachstum der Tropfenstruktur wird die Interpenetration der Sternpolymere untereinander mit Anwachsen des osmotischen Druckes als repulsive Kraft wichtig. Dies würde die Annahme stützen, daß die Tropfen sich während der Adsorption bilden, und nicht erst durch Entnetzung. Jedoch müssen um diese Frage abschließend beurteilen zu können, noch weitere Untersuchungen folgen.

6.2 Adsorption binärer Mischungen von Sternpolymeren

Um den Einfluß der Arm-Arm-Wechselwirkungen zu untersuchen wurden symmetrische Lösungen aus binären Mischungen von Sternpolymeren präpariert und die Proben in beschriebener Art und Weise durch Adsorption hergestellt. Dabei wurde nur die Funktionalität des deuterierten Sternpolymers geändert, indem die beiden sternförmigen Moleküle PB12807 mit $f = 128$ oder PB6407 mit $f = 64$ bei gleichem Armgewicht als eine der beiden Komponenten benutzt wurde. Diese Proben wurden um die lateralen Strukturen nicht nur lokal zu erfassen mittels Streuung unter streifendem Einfall, sowohl mit Neutronen- (GISANS), als auch mit Röntgenstrahlen (GISAXS) untersucht.

Aus den zweidimensionalen Intensitätsverteilungen (siehe Abbildungen im Anhang A.9) wurden horizontale Schnitte an den Stellen gemacht, die dem Yoneda-Peak des zu betrachtenden Polymers entsprechen. Die so gewonnenen, symmetrischen Schnitte werden zur Verbesserung der Statistik in der Mitte „gefaltet“. Im Falle der GISANS-Messungen wurde der Schnitt am Yoneda-Peak des deuterierten Polymers gemacht, da es im Vergleich zu dem protonierten eine höhere Intensität hatte, zumal die Gesamtintensität des gestreuten Signals sehr gering war. Dies war bedingt durch die extrem dünnen Schichten, wodurch nur sehr wenig Streuvolumen zur Verfügung stand. Da Röntgenstrahlung für die Elektronendichteverteilung sensitiv ist, findet in den GISAXS-Messungen keine Trennung zwischen deuteriertem und protoniertem Material statt, sondern es entsteht ein statistisches Bild der Oberflächenstruktur. Der Unterschied zwischen GISAXS und GISANS besteht darin, daß die Röntgenmessung Informationen zur Topographie der Probe liefert, während die Messung mit Neutronen die innere chemische Struktur der Tropfen abgetastet wird.

Tabelle 6.3: Dominante, laterale Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6407 der SFM-Messungen. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ_{SFM}^{128} der PB12807-Mischungen, die letzten Spalte die ξ_{SFM}^{64} der PB6407-Mischungen. Der relative Fehler beträgt $\pm 5\%$.

Probe	$\xi_{1,SFM}^{128}$ [nm]	$\xi_{2,SFM}^{128}$ [nm]	$\xi_{1,SFM}^{64}$ [nm]	$\xi_{2,SFM}^{64}$ [nm]
PB1815	350	90	230	68
PB1825	220	55	180	65
PB3210	120	78	87	33
PB3216	165	42	124	20
PB3237	120	72	98	32
PB6430	123	50	108	51

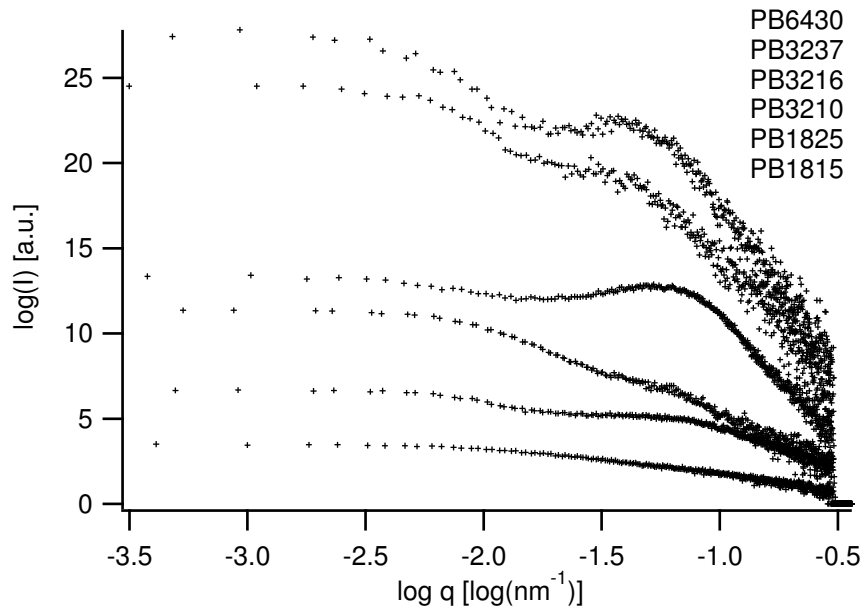
Die aus den GISAXS-Streukurven gewonnenen, lateralen Längenskalen korrespondieren mit denen aus den spektralen Leistungsdichten der Raster-Mikroskopie-Aufnahmen, wodurch diese statistisch verifiziert werden. In Tabelle 6.3 sind die Werte der dominanten, lateralen Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6307 der SFM-Messungen aufgelistet. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ_{SFM}^{128} der PB12807-Mischungen, die letzten beiden Spalten die ξ_{SFM}^{64} der PB6407-Mischungen. Diese Werte weichen erheblich von denen in Tabelle 6.1 der reinen Sternpolymere ab. Bis auf eine Ausnahme, dem Sternpolymer PB3210, sind im Vergleich alle lateralen Längenskalen kleiner geworden. Dabei sind die Werte für die Mischungen mit PB6407 kleiner als die der PB12807-Mischungen. Dies bedeutet, daß aufgrund der repulsiven Arm-Arm-Wechselwirkung die Polymeragglomerate kleiner werden, dafür aber enger zusammenliegen.

Tabelle 6.4: Dominante, laterale Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6407 der GISANS-Messungen. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ^{128} der PB12807-Mischungen, die letzte Spalte die ξ^{64} der PB6407-Mischungen. Der relative Fehler beträgt $\pm 5\%$.

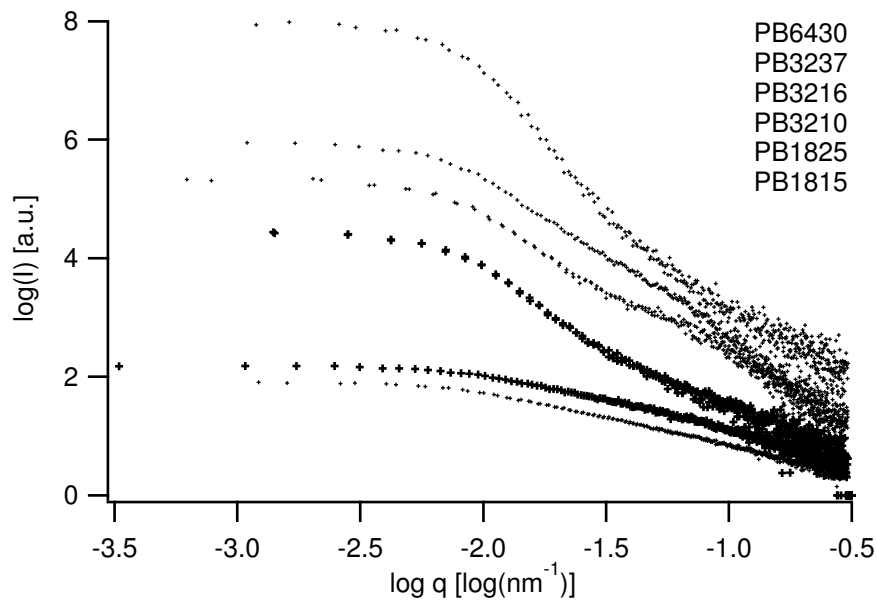
Probe	ξ_1^{128} [nm]	ξ_2^{128} [nm]	ξ^{64} [nm]
PB1815	95	40	53
PB1825	78	42	52
PB3210	141	66	54
PB3216	165	41	58
PB3237	156	26	53
PB6430	160	94	55

In der Abbildung 6.4 sind die Mischungen mit dem deuterierten Polymer höherer Funktionalität PB12807 und dem geringerer Funktionalität PB6407 gegenübergestellt. Die Abbildung 6.4(a) zeigt die Streukurven der Mischungen mit PB12807 und die Abbildung 6.4(b) die von PB6407. Die Reihenfolge der Kurven von oben nach unten entspricht der in der Legende. Wie aus diesen Abbildungen hervorgeht ist bei den Mischungen mit dem Polymer höherer Funktionalität PB12807 ein zusätzlicher Peak, d.h. laterale Längenskala beobachtbar. In Tabelle 6.4 sind die Werte der dominanten, lateralen Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6407, der GISANS-Messungen aufgelistet. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ^{128} der PB12807-Mischungen, die letzte Spalte die ξ^{64} der PB6407-Mischungen. Auffällig ist, daß die Längenskala ξ^{64} für alle Mischungen nahezu konstant bleibt. Wie die Längenskalen der PB12807 kann dies zum einen durch Agglomeration mehrerer deuterierter Sternpolymer-Moleküle zu einem Tropfen bedingt sein. Dies würde eine Phasenseparation auf der Oberfläche aufgrund Unterschiede in der Armanzahl, Armlänge und/oder Isotopenef-

fekte bedeuten. Die andere Interpretations-Möglichkeit besteht darin, daß einzelne deuterierte Sternmoleküle in den verschiedenen Tropfen in den entsprechenden Abständen angeordnet sind. Es besteht keine offensichtliche Systematik der Längenskalen der PB12807-Mischungen in Bezug auf Funktionalität oder Armgewicht der protonierten Sterne. Um eine solche Entwicklung zu können müßten systematisch noch mehr unterschiedliche Mischungen von Sternpolymeren mit differierender Funktionalität und Armgewicht untersucht werden. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden.



(a) Mischungen des deuterierten Polymers PB12807 mit den protonierten Sternpolymeren



(b) Mischungen des deuterierten Polymers PB6407 mit den protonierten Sternpolymeren

Abbildung 6.4: GISANS-Messungen der Mischungen der deuterierten Sternpolymere PB12807 und PB6407 mit protonierten Sternpolymeren. Die Reihenfolge der Kurven geht mit der der Legenden konform.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt zum einen Untersuchungen der Festkörpereigenschaften, wie das Mischungsverhalten von Sternpolymeren mit linearen Ketten. Zum anderen wurde das Adsorptionsverhalten von linearen und sternförmigen Polymeren vergleichend betrachtet.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das Mischungs- und Durchdringungsverhalten von linearen Polymeren und Sternpolymeren mittels Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Dabei wurde sowohl die Temperatur-, als auch die Konzentrationsabhängigkeit untersucht. Aus den Streudaten wurde neben den Gyrationradien ein effektiver Wechselwirkungsparameter extrahiert.

Das Skalenverhalten der Sternpolymere wurde anhand der Vorhersagen des adaptierten Modells von Fredrickson [FB94] überprüft. Es ergab sich, daß die Sternpolymere, sowohl in der Matrix PB5K, als auch in der Matrix PB77K dasselbe Skalenverhalten zeigen. Die Gyrationradien skalieren mit $R \cong aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5}$. Dies wurde richtig von dem Modell für die Mischungen mit PB5K vorhergesagt. Für die Mischungen mit PB77K existieren leider keine solchen Vorhersagen. Damit ergibt sich für Sternpolymere in Matrix PB5K der zweite und dritte Virialkoeffizient,

die die Ausgeschlossene-Volumen- respektive Drei-Körper-Wechselwirkungen beschreiben zu $A_2 \sim a^3/P$ und $A_3 \sim a^6/P$. Folglich sind diese Wechselwirkungen im Vergleich mit denen in nieder-molekularem Lösemittel durch die Monomeranzahl der linearen Ketten reduziert, d.h. diese Wechselwirkungen sind abgeschirmt.

Während die Sternpolymere in der Matrix PB5K mit steigender Konzentration, ähnlich wie in nieder-molekularem Lösemittel, eine Konformation annehmen die den Gyrationradius verkleinert, zeigen sie in Matrix PB77K keine solche Konzentrationsabhängigkeit. Hier bewirkt die zunehmende Konzentration in dem beobachteten Konzentrationsbereich eine Konformationsänderung ohne den Gyrationradius zu verändern. Dies beruht vermutlich darauf, daß die großen linearen PB77K Polymere nicht die Sterne durchdringen können, sondern im Gegenteil die Sternpolymere voneinander abschirmen. Das kleine lineare Polymer weißt damit mehr Ähnlichkeit zu einem nieder-molekularen Lösemittel auf. Das vorhergesagte Verhalten $R \sim \phi^{-3/4}$ im Bereich der Überlappkonzentration konnte für die großen Sternpolymere PB3237 und PB6430 nicht verifiziert werden. Für die anderen Sternpolymere konnte die Überlappkonzentration nicht mit der notwendigen Sicherheit bestimmt werden, weshalb diese nicht auf das Skalengesetz überprüft wurden.

Unabhängig von der linearen Matrix wurde keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Da, abgesehen von der Isotopenmarkierung, Stern- und lineares Polymer chemisch identisch sind existieren auch keine enthalpischen Kräfte die temperaturabhängig sein könnten.

Aus den Versuchen zu binären Mischung von Sternen in variablem Lösemittel, bei dem das Lösemittel von nieder-molekular (Cyclohexan) zu hoch-molekular (PB77K) variiert wurde, folgt, daß schon geringe Anteile von linearen Ketten ausreichen, damit ein Sternpolymer eine kollabierte Konformation einnimmt. Al-

lerdings ändert sich dabei die Ordnung, gekennzeichnet durch einen Korrelationspeak vorerst nicht. Dies geschieht erst bei größeren Anteilen des linearen Polymers am Lösemittel. Es zeigte sich darüberhinaus daß die Abhängigkeit des Gyrationradius von der Zusammensetzung des Lösemittels sehr komplex ist.

Es konnte gezeigt werden, daß der aus den Streudaten extrahierte effektive Wechselwirkungsparameter für die Mischungen mit PB77K durch die Summe aus dem theoretisch berechneten, entropischen Anteil, und einem Isotop-Wechselwirkungsparameter beschrieben werden kann. Dies gilt nicht mehr für die Mischungen mit PB5K, bei denen offensichtlich weitere Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde das Adsorptions-Verhalten von linearen und sternförmigen Polybutadien-Polymeren vergleichend untersucht. Weiterhin wurde der Einfluß der Arm-Arm-Wechselwirkungen auf die Strukturbildung der adsorbierten Sternpolymere betrachtet. Für beide Polymerarten gilt zunächst daß sie sowohl als einzelne Moleküle als auch als Agglomerate auf der Oberfläche zu beobachten sind. Für die linearen Polymere geschieht die Strukturbildung durch einen Prozeß während oder nach der Trocknung, z.B. Entnetzung. Dies konnte für die sternförmigen Polymere nicht nachgewiesen werden. Folglich kann auch eine Entmischung in der Lösung für die Strukturierung verantwortlich sein.

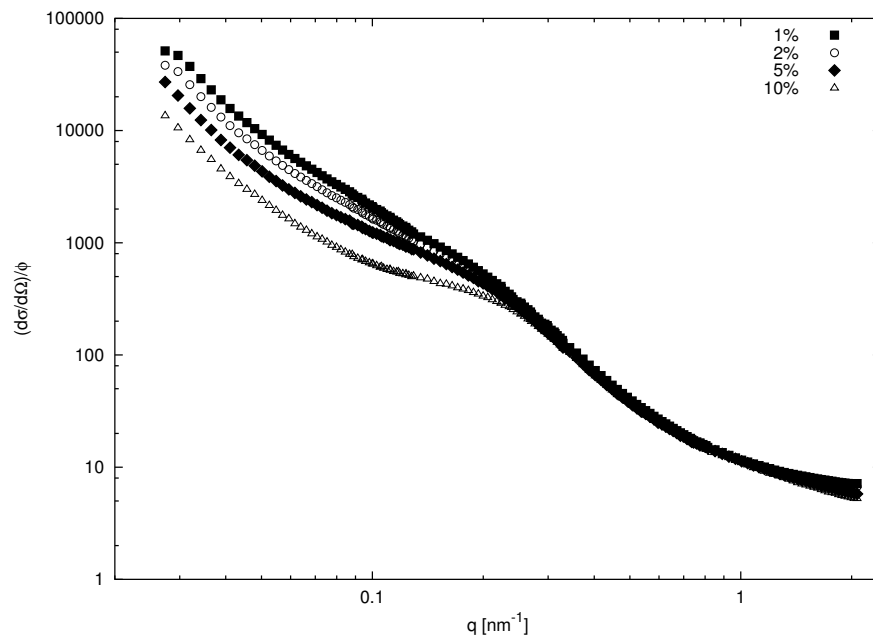
Abschließend wurde der Einfluß der Arm-Arm-Wechselwirkungen, die nach dem Modell von Halperin und Joanny [HJ91b] den entscheidenden Unterschied in der Adsorption von linearen und Sternpolymeren sind, untersucht. Es zeigte sich daß die Mischungen, welche sich nur in der Armanzahl ($f=128$ oder $f=64$) des einen Sterns als Mischungskomponente unterschieden, die Strukturgrößen drastisch änderten. Im Vergleich zur Adsorption der Homopolymere, waren die Strukturgrößen reduziert. Entsprechend verkleinern sich sowohl die Tropfengröße, als auch die Abstände zwischen diesen Strukturen. Die Strukturen der Mischungen

mit dem Sternpolymer mit $f=64$, d.h der kleineren Armanzahl waren die Strukturen am kleinsten. Dies ist durch repulsive Arm-Arm-Wechselwirkungen zu erklären. Um jedoch daraus exakte Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus ziehen zu können, müßten systematisch noch mehr unterschiedliche Mischungen von Sternpolymeren mit differierender Funktionalität und Armgewicht untersucht werden. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden.

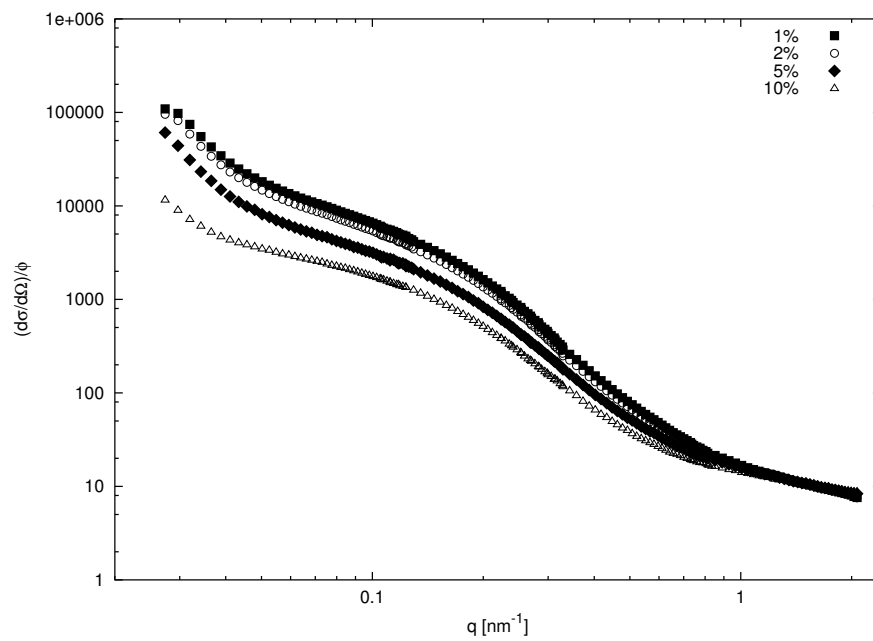
Anhang A

Anhang

A.1 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.1

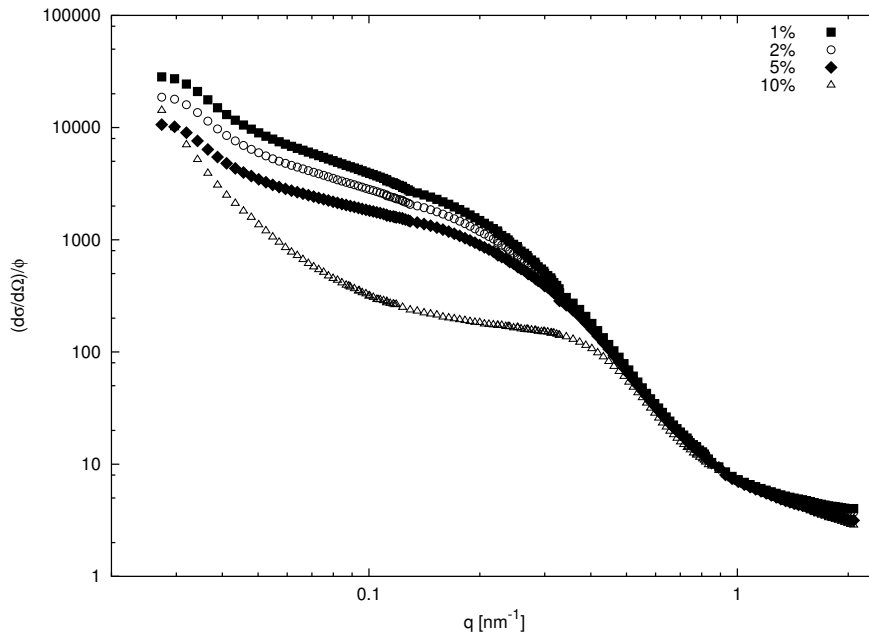


(a) Wirkungsquerschnitte des PB1825 Sternpolymers in Matrix PB5K.

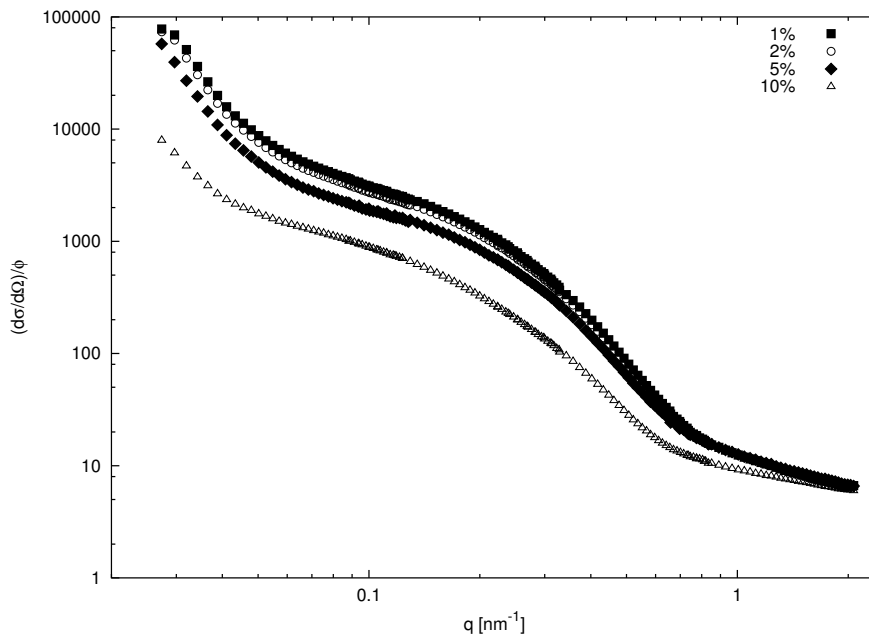


(b) Wirkungsquerschnitte des PB1825 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung A.1: Wirkungsquerschnitte des PB1825 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.

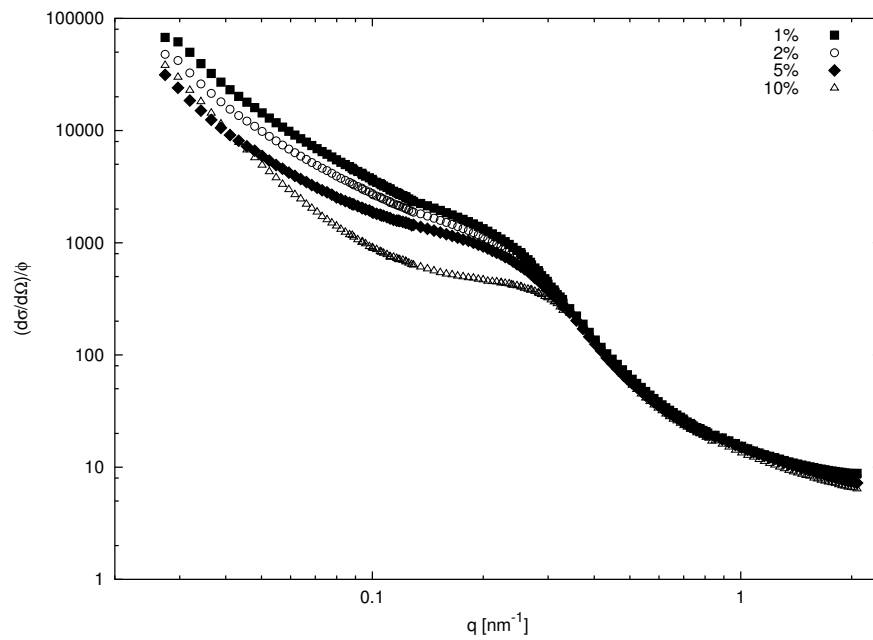


(a) Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in Matrix PB5K.

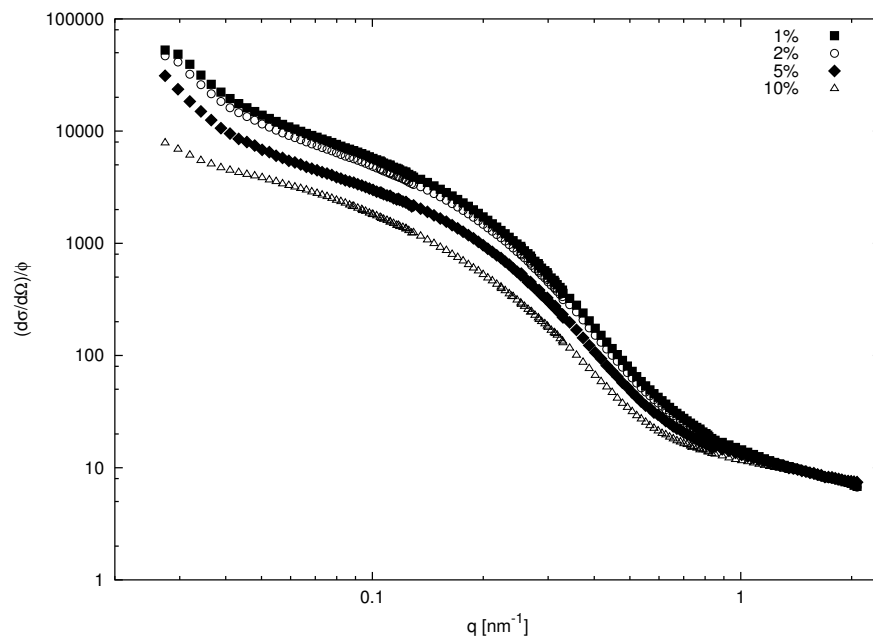


(b) Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung A.2: Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.



(a) Wirkungsquerschnitte des PB3216 Sternpolymers in Matrix PB5K.



(b) Wirkungsquerschnitte des PB3216 Sternpolymers in Matrix PB77K.

Abbildung A.3: Wirkungsquerschnitte des PB3216 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.

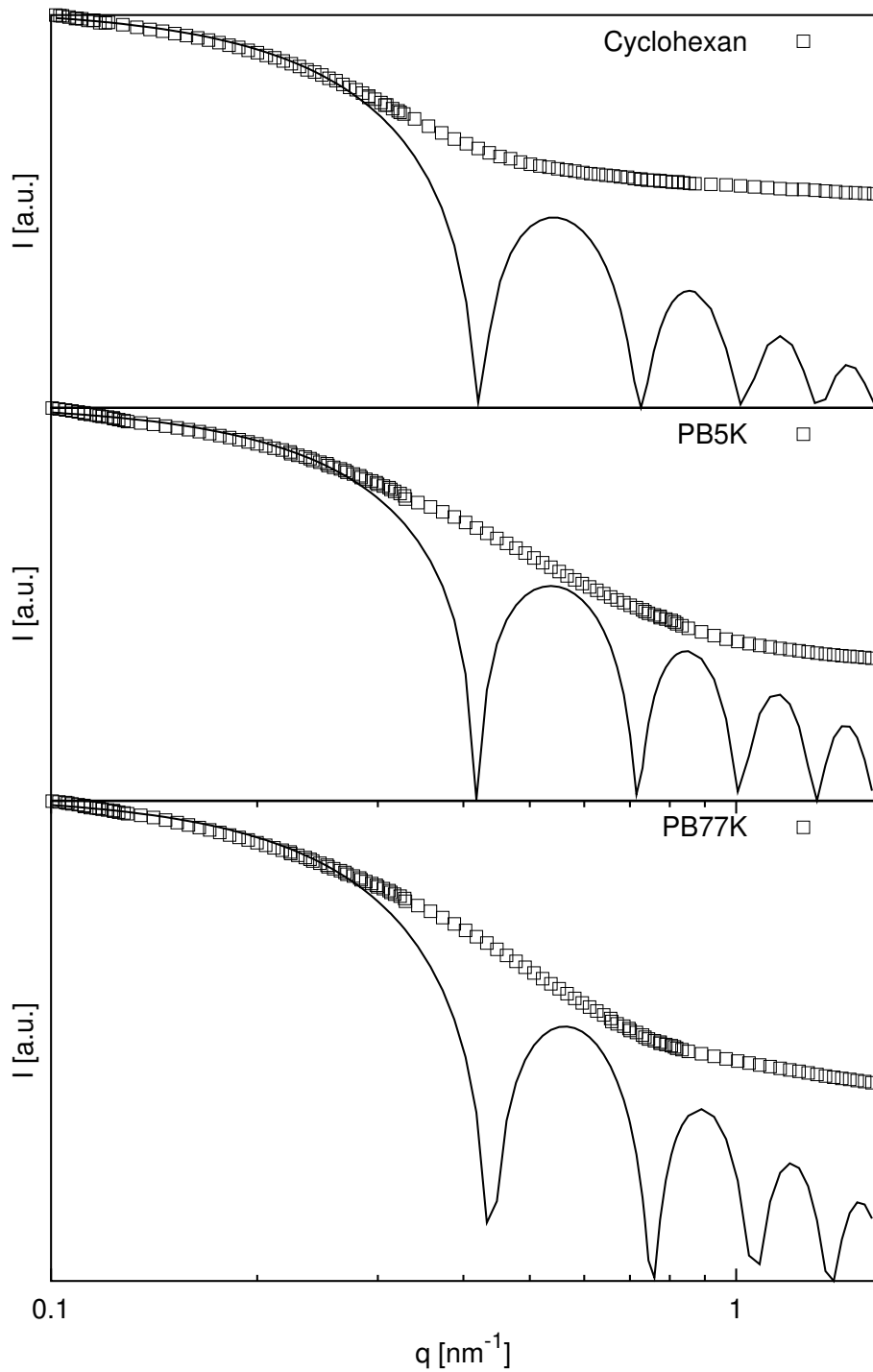


Abbildung A.4: Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in unterschiedlichen Lösemitteln und vergleichend ein, jeweils an die Kurve angefitzter Formfaktor für monodisperse Kugeln.

A.2 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.5

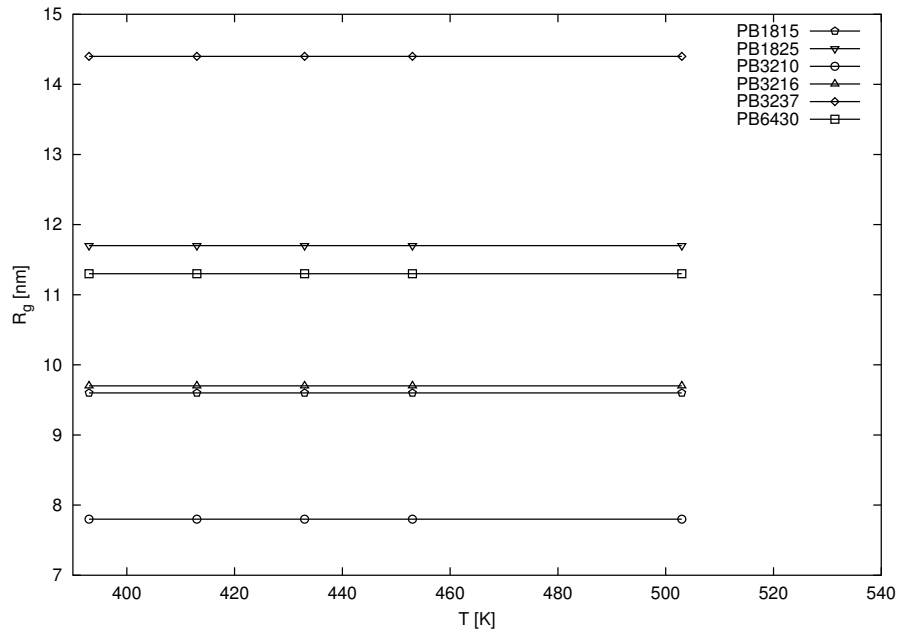
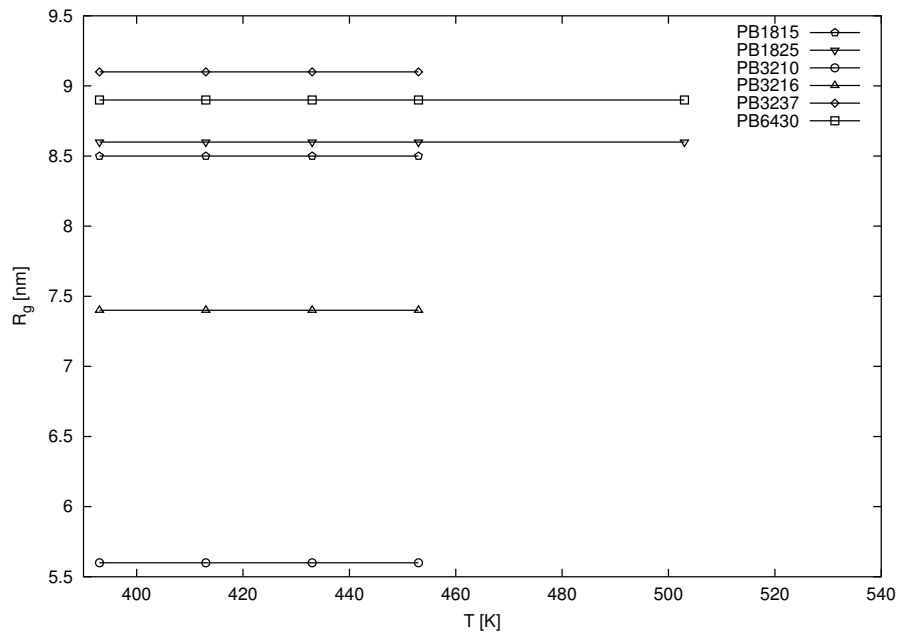
(a) Gyrationradien der Sternpolymere mit $\phi = 0.05$ (b) Gyrationradien der Sternpolymere mit $\phi = 0.1$

Abbildung A.5: Gyrationradien der Sternpolymere, bestimmt aus einer Kratky-Auftragung, in Matrix PB5K als Funktion der Temperatur

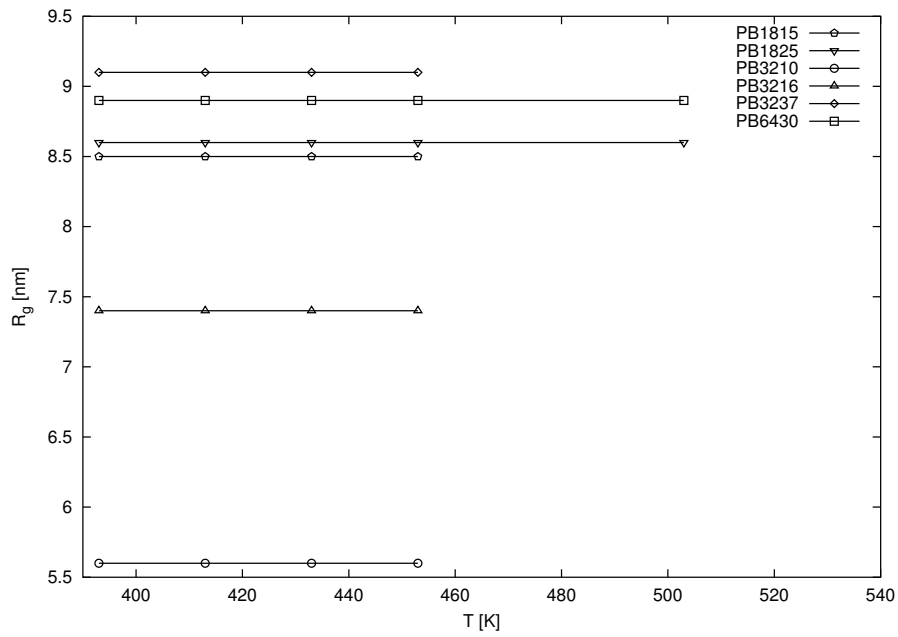
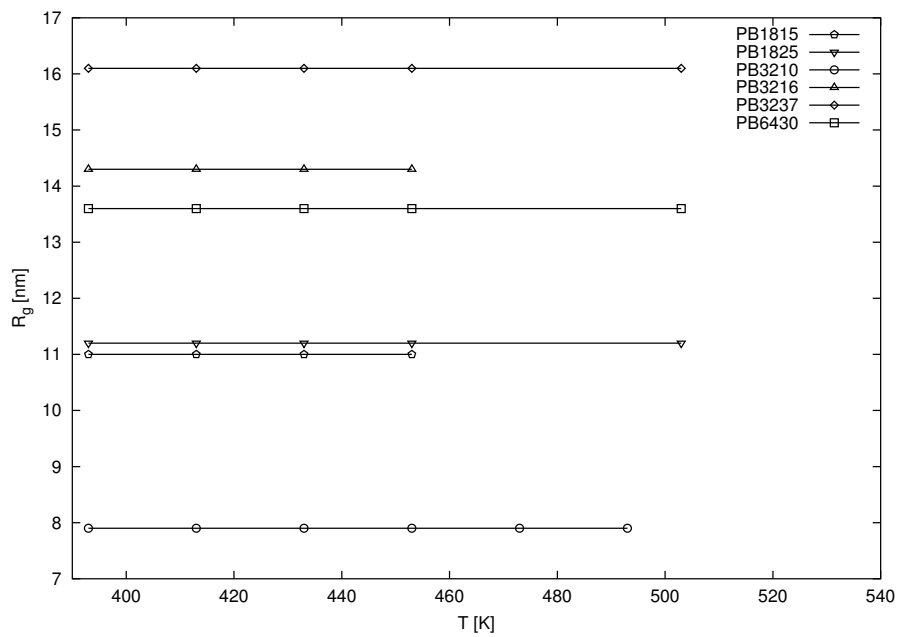
(a) Gyrationradien der Sternpolymere mit $\phi = 0.05$ (b) Gyrationradien der Sternpolymere mit $\phi = 0.1$

Abbildung A.6: Gyrationradien der Sternpolymere, bestimmt aus einer Kratky-Auftragung, in Matrix PB77K als Funktion der Temperatur

A.3 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.6

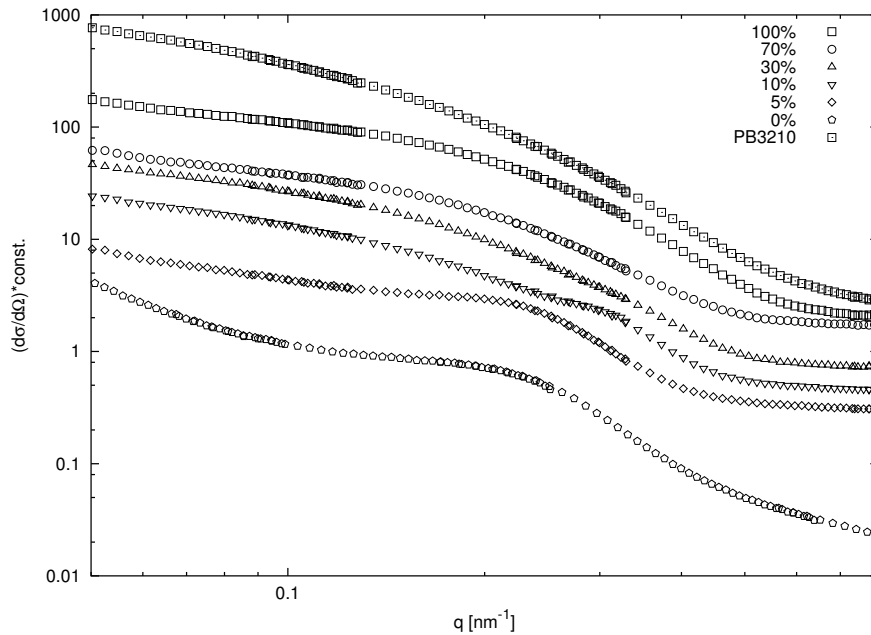
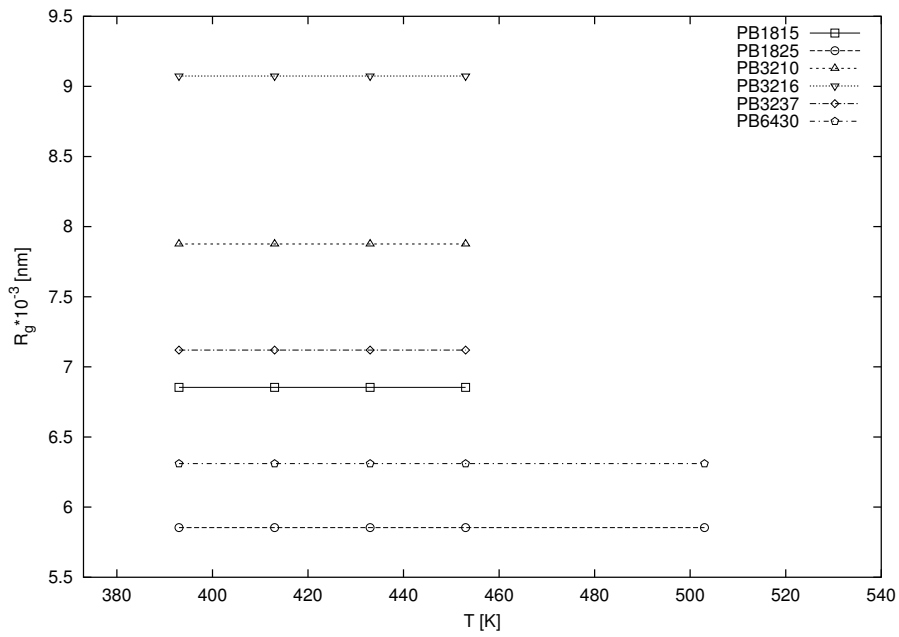
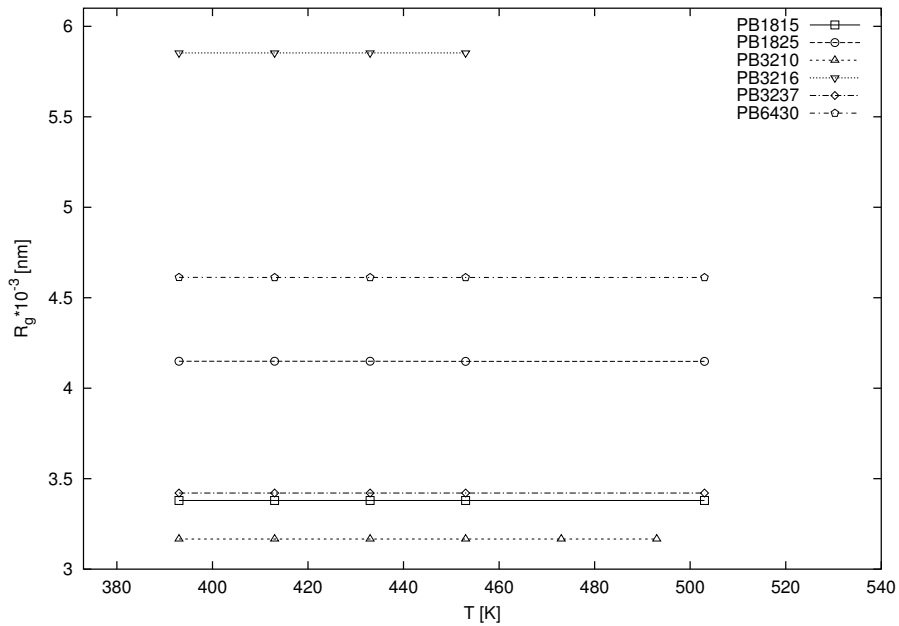


Abbildung A.7: Wirkungsquerschnitte des protonierten PB3210 Sternpolymers in Mischung von deuteriertem PB6407. Das Lösemittel ändert sich von niedermolekularem (Cyclohexan) zu hochmolekularem (PB77K). Die Prozentzahlen bezeichnen den Anteil des linearen Polymers PB77K am Lösemittel. Der Graph mit der Bezeichnung PB3210 ist die Streukurve des reinen PB3210 Sternpolymers mit PB77K als Matrix.

A.4 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 5.1.7



(a) $\chi_T \cdot 10^{-3}$ der Mischungen mit linearem Polymer PB5K bei einer Konzentration von $\phi=0.1$



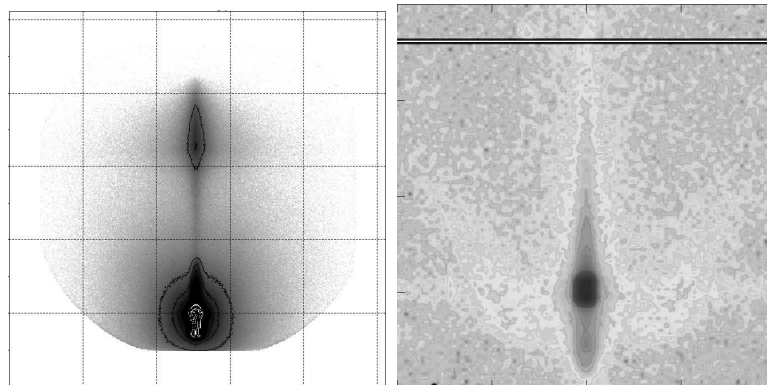
(b) $\chi_T \cdot 10^{-3}$ der Mischungen mit linearem Polymer PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.1$

Abbildung A.8: Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere und linearem Polymer PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.1$

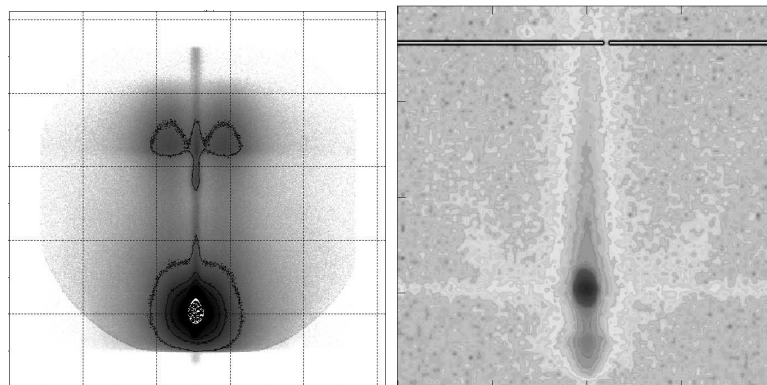
Tabelle A.1: Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.10$

Matrix	T [K]	PB1815	PB1825	PB3210	PB3216	PB3237	PB6430
PB5K	393	6.85	5.85	7.87	9.07	7.11	6.31
	413	6.85	5.85	7.87	9.07	7.11	6.31
	433	6.85	5.85	7.87	9.07	7.11	6.31
	453	6.85	5.85	7.87	9.07	7.11	6.31
	503	-	5.85	-	-	-	6.31
PB77K	393	3.37	4.14	3.16	5.85	3.42	4.61
	413	3.37	4.14	3.16	5.85	3.42	4.61
	433	3.37	4.14	3.16	5.85	3.42	4.61
	453	3.37	4.14	3.16	5.85	3.42	4.61
	493	-	-	3.16	-	-	-
	503	3.37	4.14	3.16	-	3.42	4.61

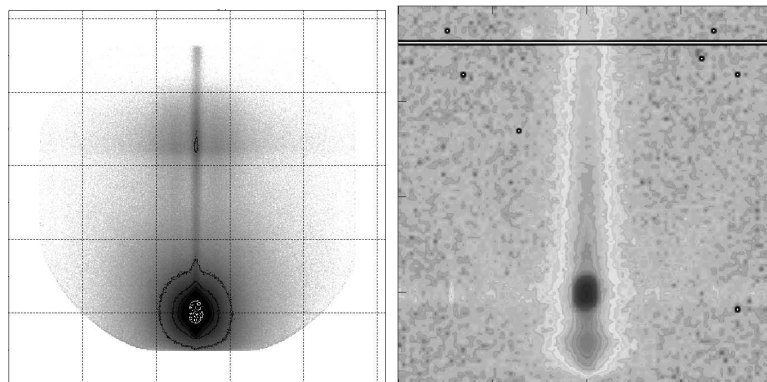
A.5 Anhang zu Experimenten aus Abschnitt 6.2



(a) GISAXS: PB1815/PB12807 (b) GISANS: PB1815/PB12807



(c) GISAXS: PB3126/PB12807 (d) GISANS: PB3126/PB12807



(e) GISAXS: PB6430/PB12807 (f) GISANS: PB6430/PB12807

Abbildung A.9: Zweidimensionale Intensitätsverteilung aus GISAS-Messungen: rechts aus GISAXS, links aus GISANS.

includeveroeff

Literaturverzeichnis

- [AB87] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometrie and Polarized Light*. North Holland Amsterdam, 1987.
- [ACCVL96] M. Adam, J. P. Carton, S. Corona-Vallet, and D. Lairez. Dilute solutions of diblock copolymers in a selective solvent. i. evidence for spherical star like micelles. *Journal de Physique II*, 6(12):1781–95, 1996. Publisher: Editions de Physique, France.
- [Agg76] S. L. Aggarwal. Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems: an overview of present status and future potential. *Polymer*, 17(11):938–56, 1976. UK.
- [AL93] M. Adam and D. Lairez. Fractal conformation of polymers. *Fractals-An Interdisciplinary Journal on the Complex Geometry of Nature*, 1(2):149–69, 1993. Singapore.
- [ATCS98] T. Araki, Q. Tran-Cong, and M. Shibayama. *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*. Dekker, New York, 1998.
- [BB01] M. Benhamou and F. Benzouine. Interaction force between incompatible star-polymers in dilute solution. *European Physical Journal A*, 5(3):275–80, 2001. Publisher: EDP Sciences; Springer-Verlag, France.

- [BCF95] M. Bishop, J. H. R. Clarke, and J. J. Freire. Structure function of linear and star polymers in the small wave vector regime. *Journal of Chemical Physics*, 102(12):5094–9, 1995. USA.
- [Ben53] H. Benoit. *Journal of Polymer Science*, 11:507, 1953.
- [BK88] J. Batoulis and K. Kremer. Residual 3-body interactions of a theta -polymer: star polymers. *Europhysics Letters*, 7(8):683–8, 1988. Switzerland.
- [BMD02] D. Bonchev, E. J. Markel, and A. H. Dekmezian. Long chain branch polymer chain dimensions: application of topology to the zimm-stockmayer model. *Polymer*, 43(1):203–22, 2002. Publisher: Elsevier, UK.
- [Boo89] A. T. Boothroyd. Observation of residual 3-body interactions in star-branched polymers at the theta -point. *Europhysics Letters*, 9(4):327–32, 1989. Switzerland.
- [BS91] M. Bishop and W. Smith. Brownian dynamics simulation of linear and star polymers. *Journal of Chemical Physics*, 95(5):3804–7, 1991. USA.
- [BSF⁺88] A. T. Boothroyd, G. L. Squires, L. J. Fetters, A. R. Rennie, Ambge de Vallera, and J. C. Horton. Small-angle neutron scattering study (sans) of star-branched polymers in dilute solution. *Materials Science Forum*, 27-28:451–6, 1988. Switzerland.
- [BW86] F.S. Bates and G.D. Wignall. *Phys. Rev. Lett*, 57:1429, 1986.
- [BWK85] F.S. Bates, G.D. Wignall, and W.C. Koehler. *Phys.Rev.Lett.*, 55:2425–2428, 1985.

- [BZ84] T. M. Birshtein and E. B. Zhulina. Conformations of star-branched macromolecules. *Polymer*, 25(10):1453–61, 1984. UK.
- [CDF87] B. J. Cherayil, J. F. Douglas, and K. F. Freed. Effect of residual interactions on polymer properties near the theta point. ii. higher moments and comparison with monte carlo calculations. *Journal of Chemical Physics*, 87(5):3089–98, 1987. USA.
- [CHMP79] J. M. G. Cowie, A. Horta, I. J. McEwen, and K. Prochazka. Upper and lower critical solution temperatures for star branched polystyrene in cyclohexane. *Polymer Bulletin*, 1(5):329–35, 1979. West Germany.
- [CM93] N. Clarke and T. C. B. McLeish. Kinetics of concentration fluctuations and spinodal decomposition in star/star and star/linear polymer blends. *Journal of Chemical Physics*, 99(12):10034–40, 1993. USA.
- [Cri98] B. Crist. *Macromolecules*, 31:5853–5860, 1998.
- [CS94] T. A. Cherepanova and A. V. Stekolnikov. Conformational properties of linear and star polymers grafted to a solid surface. *Molecular Physics*, 83(6):1065–89, 1994. UK.
- [CW87] M. E. Cates and T. A. Witten. Diffusion near absorbing fractals: harmonic measure exponents for polymers. *Physical Review a (General Physics)*, 35(4):1809–24, 1987. USA.
- [DC82] M. Daoud and J. P. Cotton. Star shaped polymers: a model for the confirmation and its concentration dependence. *Journal de Physique I*, 43(3):531–8, 1982. France.
- [Deb47] P. Debey. *J. Phys. Coll. Chem.*, 51:18, 1947.

- [dG75] P. G. de Gennes. Reptation of stars. *Journal de Physique I*, 36(12):1199–203, 1975. France.
- [dG79] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
- [DHF91] W.D. Dozier, J.S. Huang, and L.J. Fetters. *Macromolecules*, 24:2810, 1991.
- [DMK⁺01] D. R. Daniels, T. C. B. McLeish, R. Kant, B. J. Crosby, R. N. Young, A. Pryke, J. Allgaier, D. J. Groves, and R. J. Hawkins. Linear rheology of diluted linear, star and model long chain branched polymer melts. *Rheologica Acta*, 40(5):403–15, 2001. Publisher: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Germany.
- [Edw49] S.F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, 88:265, 1949.
- [Erb97] V. Erb. Filmbildung von endfunktionalisierten Polystyrolen und Bestimmung der Segmentverteilung mit Reflexionsmethoden. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1997. Dissertation.
- [ERF⁺91] B. Ewen, D. Richter, L. J. Fetters, J. S. Huang, and B. Farago. Neutron scattering studies on the relation between structure and dynamics of star-shaped polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131(2):131–3, 1991. Netherlands.
- [FB94] G.H. Fredrickson and F.S. Bates. *Macromolecules*, 27:2503, 1994.
- [FFV⁺00] G. Fleischer, G. Fytas, D. Vlassopoulos, J. Roovers, and N. Hadjichristidis. Self-diffusion of multiarm star polymers in solution far from and near the ordering transition. *Physica A*, 280(3-4):266–78, 2000. Publisher: Elsevier, Netherlands.

- [FHP96] G. Floudas, N. Hadjichristidis, and T. Pakula. Local and global dynamics in model graft and star copolymers. *Proceedings of the Workshop Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials. A Euroconference. World Scientific. 1996*, pages 279–80, 1996. Giordano M Leporini D Tosi MP Singapore.
- [FJT89] R. Fayt, R. Jerome, and P. Teyssie. Molecular design of multicomponent polymer systems. xiv. control of the mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends by block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 27(4):775–93, 1989. USA.
- [FK85] D. P. Fletcher and J. Klein. Temperature dependence of the diffusion coefficient of entangled linear and star-branched polymers. *Polymer Communications*, 26(1):2–4, 1985. UK.
- [Flo47] P.J. Flory. *J. Chem. Phys.*, 17:303, 1947.
- [FMR⁺93] B. Farago, M. Monkenbusch, D. Richter, J. S. Huang, L. J. Fetters, and A. P. Gast. Collective dynamics of tethered chains: breathing modes. *Physical Review Letters*, 71(7):1015–18, 1993. USA.
- [FRT87] L. J. Fetters, R. W. Richards, and E. L. Thomas. Fluctuation scattering in a multi-arm styrene-isoprene star diblock copolymer. *Polymer*, 28(13):2252–6, 1987. UK.
- [FSM90] S. Förster, M. Schmidt, and Antonietti M. *Polymer*, 31:781, 1990.
- [GFT⁺99] C. C. Greenberg, M. D. Foster, C. M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, P. D. Butler, B. Hammouda, and R. P. Quirk. Effective interaction parameter between topologically distinct polymers. *Polymer*, 40(16):4713–16, 1999. Publisher: Elsevier, UK.

- [GFT⁺01] C. C. Greenberg, M. D. Foster, C. M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, R. P. Quirk, P. D. Butler, and C. Hawker. Effective interaction parameter between branched and linear polystyrene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39(21):2549–61, 2001. Publisher: Wiley, USA.
- [Gut00] J. S. Gutmann. Strukturbildung in dünnen Filmen aus Mischngen statistischer Copolymere. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2000. Dissertation.
- [HB95] V. Holý and T Baumbach. Nonspecular x-ray diffraction from rough multilayers. *Phys. Rev. B*, 49(15):10668–10676, 1995.
- [HJ91a] A. Halperin and J. F. Joanny. Adsorption of star polymers. *Journal de Physique II*, 1(6):623–36, 1991. France.
- [HJ91b] A. Halperin and J.F. Joanny. Adsorption of star polymers. *J. phys. II*, pages 623–636, 1991.
- [HK00] C. C. Hua and H. Y. Kuo. Full-chain dynamics of entangled linear and star polymers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 38(1):248–61, 2000. Publisher: Wiley, USA.
- [HT95] V. Holý and Baumbach T. Interface roughness in surface sensitive x-ray methods. *J. Phys. D*, 28:A220–A226, 1995.
- [HW01] Liu Hewen and C. E. Wilen. Theoretical consideration of the molecular mass distribution of starlike polymers formed by attachment of linear polymers to dendritic cores. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39(22):2751–8, 2001. Publisher: Wiley, USA.

- [JDG93] H. E. Johnson, J. F. Douglas, and S. Granick. Topological influences on polymer adsorption and desorption dynamics. *Physical Review Letters*, 70(21):3267–70, 1993. USA.
- [JDL⁺01] A. Jusufi, J. Dzubiella, C. N. Likos, C. Von Ferber, and H. Lowen. Effective interactions between star polymers and colloidal particles. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 13(28):6177–94, 2001. Publisher: IOP Publishing, UK.
- [JR99] R.A.L. Jones and R.W. Richards. *Polymers at surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1999.
- [Juc95] O. Jucknischke. Untersuchung der Struktur von Sternpolymeren in Lösung mit Neutronenkleinwinkelstreuung. Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 1995. Dissertation.
- [Kra99] J. Kraus. Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation und Rauigkeit in dünnen Filmen im Glaszustand. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1999. Dissertation.
- [Lek87] J. Lekner. *Theory of reflection*. Martinus Nijhof, Dordrecht, Boston, Lanchaster, 1987.
- [Lik01] C.N. Likos. *Physics Reports*, 348:267, 2001.
- [LLP⁺98] C. N. Likos, H. Lowen, A. Poppe, L. Willner, J. Roovers, B. Cubitt, and D. Richter. Ordering phenomena of star polymer solutions approaching the theta state. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 58(5):6299–307, 1998. Publisher: APS through AIP, USA.
- [LLW⁺98] C. N. Likos, H. Lowen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgaier, and D. Richter. Star polymers viewed as ultrasoft

- colloidal particles. *Physical Review Letters*, 80(20):4450–3, 1998. Publisher: APS, USA.
- [LWL⁺00a] H. Löwen, M. Watzlawek, C. N. Likos, M. Schmidt, A. Jusufi, and A. R. Dentons. Phase transitions in colloidal suspensions and star polymer solutions. *IOP Publishing. Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(8A):A465–9, 2000. UK.
- [LWL⁺00b] H. Löwen, M. Watzlawek, C. N. Likos, M. Schmidt, A. Jusufi, H. Graf, A. R. Denton, and C. von Ferber. Phase transitions in soft matter systems. *AIP. American Institute of Physics Conference Proceedings*, (519):140–50, 2000. USA.
- [Mah01] B. Mahltig. Adsorption, Charakterisierung und Eigenschaften von Diblockpolyampholyten an flüssig/fest Grenzflächen. Technische Universität Dresden, 2001. Dissertation.
- [MBGC⁺00] P. Müller-Buschbaum, J.S. Gutmann, R. Cubitt, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, A. Gehrke, and W. Petry. *Physica B*, 283:53, 2000.
- [MBGCS99] P. Müller-Buschbaum, J.S. Gutmann, R. Cubitt, and M. Stamm. *Colloid Polym Sci.*, 277:1193, 1999.
- [MBS98] P Müller-Buschbaum and M. Stamm. Dewetting of thin polymer films: an x-ray scattering study. *Physica B*, 248:229–37, 1998.
- [MICM98] C. M. Marques, D. Izzo, T. Charitat, and E. Mendes. Scattering from solutions of star polymers. *European Physical Journal B*, 3(3):353–8, 1998. Publisher: EDP Sciences; Springer-Verlag, France.
- [MM98] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers. *Physical Review Letters*, 81(3):725–8, 1998. Publisher: APS, USA.

- [Mot97] H. Motschmann. Aufbau eines Ellipsometers zum Studium von Monoschichten an der Wasser-Luft-Grenzfläche und Adsorptionsprozesse aus Lösungen von Blockcopolymeren. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1997. Dissertation.
- [OB91a] K. Ohno and K. Binder. Monte carlo simulation of many-arm star polymers in two-dimensional good solvents in the bulk and at a surface. *Journal of Statistical Physics*, 64(3-4):781–806, 1991. USA.
- [OB91b] K. Ohno and K. Binder. Scaling theory for radial distributions of star polymers in dilute solution in the bulk and at a surface. ii. epsilon expansion for monomer densities. *Journal of Chemical Physics*, 95(7):5459–73, 1991. USA.
- [OB91c] K. Ohno and K. Binder. Scaling theory for radial distributions of star polymers in dilute solution in the bulk and at a surface, and scaling of polymer networks near the adsorption transition. *Journal of Chemical Physics*, 95(7):5444–58, 1991. USA.
- [OSBF94] K. Ohno, M. Schulz, K. Binder, and H. L. Frisch. Dynamics of star polymers in a good solvent: a kramers potential treatment. *Journal of Chemical Physics*, 101(5):4452–60, 1994. USA.
- [Pak98] T. Pakula. Static and dynamic properties of computer simulated melts of multiarm polymer stars. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 8(1-2):21–30, 1998. Publisher: Elsevier, UK.
- [Par54] L.G. Parrat. *Phys. Rev.*, 95:395, 1954.
- [PD99] R.A. Pethrick and J.V. Dawkins. *Modern techniques for polymer characterization*. Jon Wiley & Sons, New York, 1999.
- [Ped90] J.S. Pedersen. *J. Appl. Cryst.*, 23:321, 1990.

- [Pin91] P. Pincus. *Macromolecules*, 24:2912, 1991.
- [PR83] G.D. Parfitt and C.H. Rochester. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. Academic Press, London, New York, 1983.
- [RE88] D. Richter and B. Ewen. Neutron spin-echo investigations on the dynamics of polymers. *Journal of Applied Crystallography*, 21:715–28, 1988. Denmark.
- [RF00] A. M. Rubio and J. J. Freire. Interaction between two star polymers in a good solvent. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1-2):89–96, 2000. Publisher: Elsevier, UK.
- [Ric90] D. Richter. Neutron spin echo investigations on the dynamics of polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 180A:93–100, 1990. UK.
- [RJW⁺93] D. Richter, O. Jucknische, L. Willner, L. J. Fetters, M. Lin, J. S. Huang, J. Roovers, C. Toporovski, and L. L. Zhou. Scaling properties and ordering phenomena of star polymers in solution. *Journal de Physique IV*, 3(C8):3–12, 1993. France.
- [RM89] J. Roovers and J. E. Martin. The hard-sphere model for linear and regular star polybutadienes. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 27(12):2513–24, 1989. USA.
- [Roo81] J. Roovers. The steady-state shear compliance of regular star polymers. *Polymer*, 22(12):1603–5, 1981. UK.
- [Roo85] J. Roovers. Properties of the plateau zone of star-branched polybutadienes and polystyrenes. *Polymer*, 26(7):1091–5, 1985. UK.
- [Roo91] J. Roovers. Melt rheology of highly branched polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131(2):793–8, 1991. Netherlands.

- [RPF93] E. Raphaël, P. Pincus, and G.H. Fredrickson. *Macromolecules*, 26:1996–2006, 1993.
- [RSEN87] D. Richter, B. Stuhn, B. Ewen, and D. Nерger. Collective relaxation of star polymers—a neutron spin-echo study. *Physical Review Letters*, 58(23):2462–5, 1987. USA.
- [RT80] J. Roovers and P. M. Toporowski. Hydrodynamic studies on model branched polystyrenes. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 18(9):1907–17, 1980. USA.
- [RZT92] J. Roovers, L.L. Zhou, and N. Toporowski, and Hadjichristides. *Rubber Chem. Technol.*, 65:303, 1992.
- [RZT⁺93] J. Roovers, L.L. Zhou, P. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, and N. Hadjichristides. *Macromolecules*, 26:4234, 1993.
- [SAR97] J. Stellbrink, J. Allgaier, and D. Richter. Dynamics of star polymers: evidence for a structural glass transition. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 56(4):R3772–5, 1997. Publisher: APS through AIP, USA.
- [Sch96] M.J. Schwuger. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1996.
- [SHH⁺90] S. Sakurai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, I.G. Hargis, S. Aggarwal, and C.C. Han. *Macromolecules*, 23:451, 1990.
- [Sil91] H. Sillescu. Reptation and constraint release polymer diffusion. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131(2):593–7, 1991. Netherlands.
- [SKS94] A. Sikorski, A. Kolinski, and J. Skolnick. Dynamics of star branched polymers in a matrix of linear chains—a monte carlo study. *Macromolecular Theory and Simulations*, 3(4):715–29, 1994. Germany.

- [SP00] A. Striolo and J. M. Prausnitz. Osmotic second virial cross coefficients for star and linear polystyrenes. *Journal of Chemical Physics*, 113(7):2927–31, 2000. Publisher: AIP, USA.
- [SR96] A. Sikorski and P. Romiszowski. Motion of star-branched vs. linear polymer: a monte carlo study. *Journal of Chemical Physics*, 104(21):8703–12, 1996. Publisher: AIP, USA.
- [SR98] A. Sikorski and P. Romiszowski. Shape of star-branched polymers at various solvent conditions. a computer simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 109(14):6169–74, 1998. Publisher: AIP, USA.
- [SSGS88] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38, Num. 4:2297 – 2311, 1988.
- [TK82] A. Takahashi and M. Kawagushi. The structure of macromolecules adsorbed on interfaces. *Advances in Polymer Science*, 46:1–65, 1982.
- [vFH96] C. von Ferber and Yu Holovatch. Polymer stars in three dimensions. three-loop results. *Teoreticheskaya i Matematicheskaya Fizika*, 109(1):34–50, 1996. Publisher: Plenum, Russia.
- [vFH97a] C. von Ferber and Yu Holovatch. Copolymer networks and stars: scaling exponents. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 56(6):6370–86, 1997. Publisher: APS through AIP, USA.
- [vFH97b] C. von Ferber and Yu Holovatch. Copolymer networks: multifractal dimension spectra in polymer field theory. *Europhysics Letters*, 39(1):31–6, 1997. Publisher: Eur. Phys. Soc, Switzerland.

- [vFH97c] C. von Ferber and Yu Holovatch. Statistics of multicomponent polymer stars. *Condensed Matter Physics*, (10):9–40, 1997. Publisher: Natl. Acad. Sci. Ukr, Ukraine.
- [VFH99] C. Von Ferber and Yu Holovatch. Multifractality of brownian motion near absorbing polymers. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 59(6):6914–23, 1999. Publisher: APS through AIP, USA.
- [vFJa⁺00] C. von Ferber, A. Jusufi, M. alnWatzlawek, C. N. Likos, and H. Lowen. Polydisperse star polymer solutions. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 62(5):6949–56, 2000. Publisher: APS through AIP, USA.
- [VFPH01] D. Vlassopoulos, G. Fytas, S. Pispas, and N. Hadjichristidis. Spherical polymeric brushes viewed as soft colloidal particles: zero-shear viscosity. *Elsevier. Physica B*, 296(1-3):184–9, 2001. Netherlands.
- [VFPR01] D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, and J. Roovers. Multiarm star polymers dynamics. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 13(41):R855–76, 2001. Publisher: IOP Publishing, UK.
- [Vin82] G.H. Vineyard. Grazing-incidence diffraction and the distorted wave born approximation for the study of surfaces. *Phys. Rev. B*, 26:4146, 1982.
- [VK84] C. H. Vlahos and M. K. Kosmas. Effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers. *Polymer*, 25(11):1607–12, 1984. UK.
- [VPF⁺97] D. Vlassopoulos, T. Pakula, G. Fytas, J. Roovers, K. Karatasos, and N. Hadjichristidis. Ordering and viscoelastic relaxation in mul-

- tiarm star polymer melts. *Europhysics Letters*, 39(6):617–22, 1997. Publisher: Eur. Phys. Soc, Switzerland.
- [VPF⁺99] D. Vlassopoulos, T. Pakula, G. Fytas, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis. Controlling the self-assembly and dynamic response of star polymers by selective telechelic functionalization. *Journal of Chemical Physics*, 111(4):1760–4, 1999. Publisher: AIP, USA.
- [Wal99] H. Walter. Struktur adsorbierter Polyampholytschichten. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1999. Dissertation.
- [WGLW86] M. K. Wilkinson, D. S. Gaunt, J. E. G. Lipson, and S. G. Whittington. Lattice models of branched polymers: statistics of uniform stars. *Journal of Physics A-Mathematical and General*, 19(5):789–96, 1986. UK.
- [WJR⁺92] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, B. Farago, L. J. Fetters, and J. S. Huang. Ordering phenomena of star polymers in solution by sans. *Europhysics Letters*, 19(4):297–303, 1992. Switzerland.
- [WKG88] S. G. Whittington, M. K. Kosmas, and D. S. Gaunt. The radius of gyration of a branch of a uniform star polymer. *Journal of Physics A-Mathematical and General*, 21(22):411–16, 1988. UK.
- [WLL98] M. Watzlawek, H. Lowen, and C. N. Likos. The anomalous structure factor of dense star polymer solutions. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 10(37):8189–205, 1998. Publisher: IOP Publishing, UK.
- [WLL99] M. Watzlawek, C. N. Likos, and H. Lowen. Phase diagram of star polymer solutions. *Physical Review Letters*, 82(26):5289–92, 1999. Publisher: APS, USA.

- [WP82] Jr. Witten, T. A. and J. J. Prentis. The interpenetration of two chain polymers in a good solvent. *Journal of Chemical Physics*, 77(8):4247–53, 1982. USA.
- [WP93] D. R. M. Williams and P. A. Pincus. Filled polymer brushes: a hydrodynamic analogy. *Europhysics Letters*, 24(1):29–34, 1993. Switzerland.
- [WPC86] T. A. Witten, P. A. Pincus, and M. E. Cates. Macrocrystal ordering in star polymer solutions. *Europhysics Letters*, 2(2):137–40, 1986. Switzerland.
- [WS91] S. G. Whittington and C. E. Soteris. Polymers in slabs, slits, and pores. *Israel Journal of Chemistry*, 31(2):127–33, 1991. Israel.
- [WSS74] Schmatz W., T. Springer, and K. Schelten. *J. Appl. Phys.*, 7:96, 1974.
- [Yet00] A. Yethiraj. Integral equation theory for the surface segregation from blends of linear and star polymers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1-2):115–23, 2000. Publisher: Elsevier, UK.
- [YNA01] S. Yamada, G. Nakamura, and T. Amiya. Shear properties for thin films of star and linear polymer melts. *Langmuir*, 17(5):1693–9, 2001. Publisher: American Chem. Soc, USA.
- [Yon63] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 131:2010, 1963.
- [ZL94] D. Zhao and T. Lookman. Monte carlo simulation of nonuniform star polymers in the square lattice. *Europhysics Letters*, 26(5):339–43, 1994. Switzerland.

- [ZYBB88] B. Zhulina Ye, O. V. Borisov, and T. M. Birshtein. Coil-globule transition in star-like macromolecules. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 30(4):774–81, 1988. USSR.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Strahlenganges bei Streuung unter streifendem Einfall	15
2.2	Schematischer Strahlenverlauf einer Neutronenkleinwinkelstreu- anlage, Länge der Kollimation L , Abstand Probe-Detektor l , Radien der Kollimations- bzw. Probenblende r_k und r_p	30
2.3	Schematische Darstellung von Reflektion und Transmission eines einfallenden Lichtstrahles an einem Multischichtensystem	33
2.4	Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskopes: (1) orts- auflösende Photodiode, (2) Laser, (3) Piezoresonator, (4) Regel- elektronik, (5) Blattfeder mit Spitze, (6) Probe, (7) Probentisch	35
2.5	Verschiebung der Frequenz bei Annäherung an die Probenober- fläche. Die Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze bewirkt eine Verschiebung der Eigenfrequenz. Beim tapping mode bewirkt die Frequenzverschiebung eine Vergrößerung, beim non- contact mode eine Reduktion der Schwingungsamplitude.	36
2.6	Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials als Funk- tion des Abstandes von Spitze und Oberfläche.	37
2.7	Schematischer Ablauf der Auswertung der Rasterkraft-Mikroskop- Aufnahmen	39

3.1	Schematische Darstellung von Mischungen im Gittermodell nach Flory-Huggins. Von links nach rechts: a) Mischungen niedermolekularer Stoffe, b) Lösung von Polymermolekülen in einem niedermolekularen Lösungsmittel, c) Mischungen von Polymermolekülen	42
3.2	Modell von Sternpolymeren nach Daoud und Cotton	46
3.3	Schematische Darstellung zylindrischer Blobs in der inneren Sternregion	51
3.4	Anormaler Strukturfaktor für $f = 32$ (a) mittlere und (b) hohe „Packungsbrüche“, entnommen aus [Lik01]	64
3.5	Schematische Darstellung der verschiedenen Konformationen eines adsorbierten Sternpolymers.	72
4.1	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Sternpolymers, grau dargestellt die linearen Ketten der Arme, schwarz das Dendrimer, welches den Kern darstellt.	74
4.2	Schematische Darstellung der SANS2-Beamline am FRG-1 des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht	78
4.3	Photographie des Versuchsaufbaus: im Vordergrund der Rüssel zur Verringerung der Luftstreuung, Meßkammer mit Anschluß für Schutzgas, im Hintergrund Anfang des Detektorrohres	79
4.4	Schematische Darstellung der BW4-Beamline am HASYLAB/DESY in Hamburg: a) Wiggler, b) Kippabsorber, c) + g) Toroidspiegel, d) Doppelkristallmonochromator, e) + h) Kreuzschlitz, f) Ionisationskammer, i) Probe, j) Detektor	81
4.5	Schematischer Aufbau eines Null-Ellipsometer	82
4.6	Schematischer Aufbau eines phasenmoduliertes Spektrellopsometer: D - Detektor, M - Monochromator, LWL - Lichtwellenleiter, A - Analysator, PEM - photoelastischer Modulator, S - Probe, P - Polarisator, X - XenonLampe	83

5.1	Wirkungsquerschnitte des PB1815 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.	89
5.2	Wirkungsquerschnitte des PB3237 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.	90
5.3	Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K.	91
5.4	Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers in unterschiedlichen Lösemitteln und Im Vergleich ein jeweils an die Kurve angefitteter Formfaktor für monodisperse Kugeln.	93
5.5	Darstellung der Selbstähnlichkeit der Formfaktoren durch skalieren der Wirkungsquerschnitte der 32-Arm-Sternpolymere in niedermolekularem Lösemittel (Cyclohexan) mit der jeweiligen Monomeranzahl und dem Gyrationradius.	95
5.6	Darstellung der Selbstähnlichkeit der Formfaktoren der 32-Arm-Sternpolymere in Mischung mit hochmolekularen Lösemitteln. . .	96
5.7	Anpassungen der Wirkungsquerschnitte des PB6430 Sternpolymers mittels des Dozier-Formfaktors in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Anpassungen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Kurven mittels Multiplikation mit verschiedenen Faktoren gegeneinander verschoben.	100
5.8	Doppeltlogarithmische Auftragung der konzentrationsabhängigen Gyrationradien der sternförmigen Polymer in einer linearen Matrix PB5K, bestimmt durch Anpassung an den Dozier-Formfaktor. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Meßpunkte. .	102
5.9	Die Graphen $f = 18, f = 32, f = 64$ geben die Grenze $f^{1/2}P^{3/4}$ für unterschiedliche Funktionalitäten, waagerechte Linien die Monomeranzahl der Arme der verwendeten Sternpolymere, vertikale Linien die Position der beiden linearen Polymere an.	106

- 5.10 Darstellung des Skalengesetztes $R \sim aN^{1/3}f^{1/3}$ für $N \ll f^{1/2}P^{3/4}$ und beide Arten der Matrix PB5K und PB77K: Die Gyrationradien gewonnen aus der Dozier-Auswertung (Konzentration $\phi = 0.01$) werden mit $N^{1/3}$ und $f^{1/3}$ skaliert. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch zu erwartenden Verlauf. 107
- 5.11 Darstellung des Skalengesetztes $R \sim aN^{3/5}f^{1/5}P^{-1/5}$ für $N \gg f^{1/2}P^{3/4}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K: Die Gyrationradien gewonnen aus der Dozier-Auswertung (Konzentration $\phi = 0.01$) werden mit $N^{3/5}$, $f^{1/5}$ und $P^{-1/5}$ skaliert. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch zu erwartenden Verlauf. . 108
- 5.12 Wirkungsquerschnitte des protonierten PB6430 Sternpolymers in Mischung mit deuteriertem PB6407. Das Lösemittel ändert sich von niedermolekularem (Cyclohexan) zu hochmolekularem (PB77K). Die Prozentzahlen bezeichnen den Anteil des linearen Polymers PB77K am Lösemittel. Der Graph mit der Bezeichnung PB6430 ist die Streukurve des reinen PB6430 Sternpolymers mit PB77K als Matrix. 113
- 5.13 Exemplarische Darstellung einiger Streukurven mit den entsprechenden Anpassungen nach Gleichung (3.97) zur Bestimmung der effektiven Interaktionsparameter. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Anpassungen. Der besseren Darstellung wegen sind die Kurven gegeneinander mittels eines Faktors verschoben. . . . 116
- 5.14 Konzentrationsabhängiger Interaktionsparameter $\chi_\phi \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere mit a) linearem Polymer PB5K und b) PB77K bei einer konstanten Temperatur von 20°C . 119
- 5.15 Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere mit a) linearem Polymer PB5K und b) PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$ 124

6.1 PSD-Master-Kurven und Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen des PB3216 Sternpolymers (Abb. 6.1(d)) und linearen Polymers PB130K (Abb. 6.1(b)). Die Kantenlängen der abgetasteten Areale betragen $5 \mu\text{m}$. Die Pfeile in den Graphen der PSD-Master-Kurven (Abb. 6.1(c) und 6.1(a)) bezeichnen die Positionen von dominanten Längenskalen ξ_1 und ξ_2 129

6.2 Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahmen des linearen Polymers PB130K (Abb. 6.2(a)) und des PB3216 Sternpolymers (Abb. 6.2(b)) nach UV-Bestrahlung. Die Kantenlängen der abgetasteten Areale betragen $5 \mu\text{m}$ 131

6.3 Adsorbierte Menge als Funktion von \sqrt{t} eines linearen Polymers PB77K und eines Sternpolymers PB6430. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Adsorptionsvorgang als diffusionsgetriebenen Prozeß. Die Übergang der einzelnen Prozeße sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Konzentration betrug $c_1 = 0.001 \text{ mg/ml}$. Die beiden Graphen sind unterschiedlich skaliert aus darstellungstechnischen Gründen. 132

6.4 GISANS-Messungen der Mischungen der deuterierten Sternpolymere PB12807 und PB6407 mit protonierten Sternpolymeren. Die Reihenfolge der Kurven geht mit der der Legenden konform. . . . 138

A.1 Wirkungsquerschnitte des PB1825 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K. 144

A.2 Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K. 145

A.3 Wirkungsquerschnitte des PB3216 Sternpolymers in unterschiedlichen Konzentrationen: a) in PB5K Matrix, b) in Matrix PB77K. 146

A.4	Wirkungsquerschnitte des PB3210 Sternpolymers in unterschiedlichen Lösemitteln und vergleichend ein, jeweils an die Kurve angefiteter Formfaktor für monodisperse Kugeln.	147
A.5	Gyrationsradien der Sternpolymere, bestimmt aus einer Kratky-Auftragung, in Matrix PB5K als Funktion der Temperatur	149
A.6	Gyrationsradien der Sternpolymere, bestimmt aus einer Kratky-Auftragung, in Matrix PB77K als Funktion der Temperatur	150
A.7	Wirkungsquerschnitte des protonierten PB3210 Sternpolymers in Mischung von deuteriertem PB6407. Das Lösemittel ändert sich von niedermolekularem (Cyclohexan) zu hochmolekularem (PB77K). Die Prozentzahlen bezeichnen den Anteil des linearen Polymers PB77K am Lösemittel. Der Graph mit der Bezeichnung PB3210 ist die Streukurve des reinen PB3210 Sternpolymers mit PB77K als Matrix.	151
A.8	Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ von Mischungen verschiedener Sternpolymere und linearem Polymer PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.1$	153
A.9	Zweidimensionale Intensitätsverteilung aus GISAS-Messungen: rechts aus GISAXS, links aus GISANS.	156

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Ansätze der „distorted wave Born approximation“ (DWBA) und „Born approximation“ (BA)	16
2.2	Zusammenstellung einiger kohärenter Steulängen	26
3.1	Berechnete Nullstellen aus der Ableitung der Benoit-Funktion in der Kratky-Darstellung für verschiedene Funktionalitäten f	61
4.1	Molekulare Charakteristika der verwendeten Sternpolymere: Probenname, Armanzahl f , Molekulargewicht $M_{w,s}$ und Anzahl der Monomere pro Arm N ; (h - protoniert, d - deuteriert)	75
4.2	Molekulare Charakteristika der verwandten linearen Polymere: Probenname, Molekulargewicht M_w , Monomerenanzahl N und Polydispersität M_w/M_n (h - protoniert, d - deuteriert)	76
5.1	Gyrationradien R_g der Sternpolymere in gutem, niedermolekularem Lösemittel Cyclohexan bestimmt durch Guinier-Auswertung; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$	98
5.2	Gyrationradien R_g der Sternpolymere in Nanometern in linearer Matrix PB77K bestimmt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ (Spalte 2–5) und Anpassungen mit Dozier-Formfaktor (Spalte 6–9); Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$	99

5.3	Gyrationradien R_g der Sternpolymere in Nanometern in linearer Matrix PB5K bestimmt durch Kratky-Auswertung mit $\nu = 3/5$ und Anpassungen mit Dozier-Formfaktor; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$.	101
5.4	Gyrationradien in Nanometern der Sternpolymers PB6430 und PB3210 in einer Matrix bestehend aus PB6407d/PB77K/Cyclohexane in Abhängigkeit des Anteils an linearem Polymer PB77K ; Fehler: $\Delta R_g/R_g = 5\%$	114
5.5	Konzentrationsabhängiger Interaktionsparameter $\chi_\phi * 10^{-3}$ bei einer Temperatur von 20°C für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K; Fehler: $\Delta\chi/\chi = 10\%$	117
5.6	Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T * 10^{-3}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.05$; Fehler: $\Delta\chi/\chi = 10\%$	120
5.7	Theoretischer Interaktionsparameter $\chi_{theo} * 10^{-3}$ als Funktion der Konzentration; berechnet nach Gleichung (3.5); für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K	121
5.8	Differenzen von konzentrationsabhängigen Interaktionsparametern $\chi_\phi * 10^{-3}$ und theoretischen Interaktionsparametern χ_{theo} als Funktion von ϕ	123
5.9	Differenzen von konzentrationsabhängigen Interaktionsparametern $\chi_\phi * 10^{-3}$ und der Summe aus Isotopie-Interaktionsparameter χ_{iso} und theoretischen Interaktionsparametern χ_{theo} als Funktion von ϕ	123
6.1	Dominante, laterale Strukturgrößen und RMS-Rauhigkeit	127
6.2	Diffusions-Koeffizienten einiger ausgewählter Polymere	133

6.3	Dominante, laterale Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6407 der SFM-Messungen. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ_{SFM}^{128} der PB12807-Mischungen, die letzten Spalte die ξ_{SFM}^{64} der PB6407-Mischungen. Der relative Fehler beträgt $\pm 5\%$	135
6.4	Dominante, laterale Strukturgrößen der Mischungen mit PB12807 und PB6407 der GISANS-Messungen. Die ersten beiden Spalten enthalten die Strukturgrößen ξ^{128} der PB12807-Mischungen, die letzte Spalte die ξ^{64} der PB6407-Mischungen. Der relative Fehler beträgt $\pm 5\%$	136
A.1	Temperaturabhängiger Interaktionsparameter $\chi_T \cdot 10^{-3}$ für beide Arten der Matrix PB5K und PB77K bei einer Konzentration von $\phi=0.10$	154