

Simone Krüger

**Untersuchungen zur Chemi-
und Thermolumineszenz von
konjugierten Polymeren**

233

Forschungsbericht



Die Aufgaben
der Bundesanstalt
stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM hat gemäß ihrem Gründungserlaß die Zweckbestimmung, die Entwicklung der deutschen Wirtschaft zu fördern. Sie ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z.B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfaßt die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- Forschung und Entwicklung
- Prüfung, Analyse und Zulassung
- Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstitutionen, eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Meßwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MNPQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1700 Mitarbeiter, darunter mehr als 700 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dr. rer. nat. Simone Krüger

**Untersuchungen zur Chemi-
und Thermolumineszenz
von konjugierten Polymeren**

Forschungsbericht 233
Berlin, 2000

Impressum

Forschungsbericht 233
Herausgegeben von
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Postanschrift: D-12200 Berlin
Telefon (0 30) 81 04-0
Telefax (0 30) 8 11 20 29
E-Mail: info@bam.de
Internet: <http://www.bam.de>

Copyright © 2000 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Bürgermeister-Smidt-Str. 74-76
D-27568 Bremerhaven
Postfach 10 11 10
D-27511 Bremerhaven
Telefon (04 71) 9 45 44-0
Telefax (04 71) 9 45 44 77/88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM, Referat G.3

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89701-360-6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die thermisch aktivierte Lumineszenz konjugierter Polymere vorgestellt. Nach oxidativer Anregung wird Chemilumineszenz beobachtet, die zur Untersuchung der thermooxidativen Stabilität genutzt wird. Mit der thermisch aktivierten Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung, der Thermolumineszenz, können morphologische und strukturelle Veränderungen in Polymeren beobachtet werden.

Die Stilben-Verbindungen wurden als Modellsubstanzen für konjugierte Polymere eingesetzt. Die thermooxidative Stabilität der Stilben-Oligomere ist von der Konjugationslänge, von der Art der Substituenten, von der Polymermatrix, in die sie eingebettet sind und von der Konzentration abhängig. Weiterhin wird die thermooxidative Stabilität der Modellsubstanzen von verschiedenen Bedingungen, wie Gasatmosphäre, Lichtintensität und -wellenlänge sowie von der Lagerungszeit beeinflusst.

Die verschiedenen untersuchten Poly(p-phenylenevinylene) repräsentieren eine Verbindungsklasse der konjugierten Polymere, die wegen ihrer spektralen Eigenschaften in den letzten Jahren ausgiebig untersucht wurden. Die thermooxidative Degradation läßt sich bereits bei Raumtemperatur nachweisen. Die thermooxidative Stabilität der Poly(p-phenylenevinylene) und der oligomeren Modellverbindungen kann durch die geeignete Wahl von Substituenten, durch die Polymermatrix oder durch Faktoren, wie Licht, Lagerungszeit und Gasatmosphäre erhöht bzw. beeinflusst werden. Günstige Lagerungsbedingungen sind z. B. Lagerung unter Stickstoff und Lichtausschluß.

Keine der untersuchten Verbindungen zeigt nach UV-Anregung Thermolumineszenz. Die Energie des UV-Lichtes reicht nicht aus, um eine Ladungstrennung in den Verbindungen hervorzurufen. Nach Elektronenstrahl-Anregung zeigen die verschiedenen Poly(p-phenylenevinylene) einen breiten unstrukturierten Thermolumineszenz-Peak, der auf eine Energieverteilung der Haftstellen zurückzuführen ist. Dabei besteht ein komplizierter Zusammenhang zwischen molekularer Beweglichkeit in den konjugierten Polymeren und deren Stabilität. Weiterhin können energetische Haftstellentiefen bzw. Aktivierungsenergien bestimmt werden, die für elektrooptische Anwendungen, z. B. in LEDs interessant sind. P-PPV/PS-Blends zeigen nach γ -Bestrahlung eine Abhängigkeit zwischen Thermolumineszenz und Bestrahlungsdosis, die möglicherweise für Dosimeter-Anwendungen ausgenutzt werden kann.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, daß die CL-Methode sich als eine äußerst empfindliche Sonde für gelösten und eindiffundierten Sauerstoff erwies und somit als ein verhältnismäßig einfacher und schneller Stabilitätstest für konjugierte Polymere hervorragend geeignet ist.

Abstract

In this work results of the investigation of thermally activated luminescence of conjugated polymers are presented. Chemiluminescence produced by oxidative processes is a highly sensitive indicator of the thermooxidative stability of polymers. On the other hand, thermoluminescence can be excited by thermal and irradiative activation. This method is well suited to observe changes in morphology and structure of polymers.

Stilbenes were used as simple models of conjugated polymers. The thermooxidative stability of such stilbene oligomers depends on the length of their conjugation, the type of polymer matrix used for imbedding the stilbenes as well as on their concentration within the polymer matrix. Furthermore, the ambient gas type, the intensity of irradiation, the wave length and the time of storage also influence the thermooxidative stability of stilbenes.

The various poly(p-phenylene vinylene)'s represent a class of conjugated polymers with special spectral properties, therefore they have been intensively investigated for several years. The thermooxidative stability of poly(p-phenylene vinylene)'s and analogous model compounds can be modified by variation of substituents, polymer matrices, and other parameters such as irradiation, storage and ambient gases. Optimum storage conditions were found to be deposition in inert gases and the absence of any light.

All investigated substances did not show any indications of UV induced thermoluminescence. It is obvious that the energy of the UV irradiation is not sufficient to produce a separation of charges within the functional groups or molecules of the investigated substances.

In contrast, electron beam irradiation is able to excite a broad and uncharacteristic thermoluminescence peak with all poly(p-phenylene vinylene)'s which were assigned to the energy distribution of all electron traps. There is a connection between the molecular segment motions within the conjugated macromolecules and the stability of traps. Furthermore, the activation energy and the depths of traps could be determined. Such information is important for applications in the electrooptical field e. g. for LED's. γ irradiated poly(p-phenylene vinylene)'s – polystyrene blends have shown a characteristic thermoluminescence which is dependent on the irradiation dose. This finding could be applied to develop a highly sensitive dosimeter.

Another important result of this work was that the chemiluminescence method is a very sensitive detector for oxygen in polymers dissolved or steadily diffusing from ambient atmospheres. This method is well suited to be a simple, fast and very sensitive test of the thermooxidative stability of conjugated polymers.

Inhalt

Seite

1	Einleitung und Problemstellung	7
2	Entwicklungsstand der CL - und TL-Methodik auf dem Gebiet der Polymere	8
3	Thermisch aktivierte Lumineszenz	10
3.1	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung	10
3.1.1	Grundprozesse der Chemilumineszenz	10
3.1.2	Chemilumineszenz von Polymeren	13
3.2	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung	15
3.2.1	Grundprozesse der Thermolumineszenz	15
3.2.2	Modelle der Thermolumineszenz	16
3.2.3	Charakterisierung von Polymeren durch Thermolumineszenz	20
4	Experimenteller Teil	21
4.1	Proben	21
4.1.1	Stilbenverbindungen	21
4.1.2	Poly(p-phenylphenylvinylen), P-PPV	21
4.1.3	Poly(p-phenylvinylen)-Derivate	21
4.1.4	P-PPV in verschiedenen Polymermatrizes	22
4.2	Probenpräparation	22
4.3	Meßmethoden	23
4.3.1	Chemilumineszenz-Methode	23
4.3.2	Thermolumineszenz-Methode	23
4.3.3	Ergänzende Untersuchungsmethoden	25
5	Ergebnisse und Diskussion	26
5.1	Stilbene – Modellsubstanzen für Poly(p-phenylvinylene)	26
5.1.1	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung	26
5.1.2	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung	30
5.1.3	Zusammenfassung	31
5.2	P-PPV – ein Vertreter der konjugierten Polymere	31
5.2.1	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung	31
5.2.2	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung	34
5.2.3	Zusammenfassung	38

5.3	Derivate der Poly(p-phenylenvinylene)	38
5.3.1	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung	38
5.3.2	Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung	40
5.3.3	Zusammenfassung	41
5.4	P-PPV/Polymer-Blends	41
5.4.1	Auswahl und Charakterisierung der Polymermatrizes	41
5.4.2	Thermisch aktivierte Lumineszenz von P-PPV/Polymer-Blends	45
5.4.3	Zusammenfassung	51
6	Zusammenfassung	53
7	Ausblick	54
8	Abkürzungen	55
9	Literatur	56

1 Einleitung und Problemstellung

Konjugierte Polymere zeichnen sich durch interessante optische, nicht-linear-optische [1] und elektronische Eigenschaften [2, 3] aus und waren deshalb in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Grundlage dieser Eigenschaften bildet das ausgedehnte π -Elektronensystem entlang der Polymerkette dieser Substanzklasse. Die sich aus den interessanten Eigenschaften ergebenden möglichen Anwendungen liegen auf dem Gebiet spezieller elektrisch leitfähiger Materialien [4], nicht-linear-optischer Bauteile und vor allem auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz [5, 6]. Schwerpunkt bildet dabei die Entwicklung leistungsfähiger LEDs und Displays auf Basis konjugierter Polymere [7-10].

Ein Hauptproblem der Einsatzfähigkeit konjugierter Polymere ist die Stabilität dieser Materialien. Dabei spielen besonders oxidative Degradationsprozesse der Polymere eine entscheidende Rolle. Außerdem haben strukturelle und morphologische Veränderungen einen großen Einfluß auf die Stabilität der Polymere. Durch diese Alterungsprozesse kann es zu irreversiblen Veränderungen der Polymereigenschaften sowie zu einer Verringerung der Einsatzdauer der Polymere kommen.

Die Alterung der meisten Polymere wird durch Oxidationsreaktionen hervorgerufen. Die Oxidation kann thermisch oder durch Einwirkung von Strahlung in Verbindung mit Luftsauerstoff initiiert werden. Dabei werden Kettenspaltungen ausgelöst, die die Bildung von hochreaktiven freien Radikalen bewirken. Die Reaktion der entstehenden Radikale mit Sauerstoff führt über einen Radikalkettenmechanismus zum oxidativen Abbau der Polymere. Dabei kann es zu chemischen Veränderungen wie zum Kettenabbau, zur Vernetzung oder zur Sauerstoff-Funktionalisierung der Polymere kommen.

Es existiert eine Anzahl von analytischen Verfahren, mit denen der Abbau von Polymeren verfolgt werden kann. Diese sind im wesentlichen die ESR-Spektroskopie zur Bestimmung der freien Radikale, die FTIR-Spektroskopie zur Bestimmung der entstandenen Carbonylverbindungen, die jodometrische Titration zur Bestimmung der Hydroperoxid-Konzentrationen sowie thermoanalytische Verfahren wie TG, TG-MS und DSC. Diese Verfahren sind jedoch sehr aufwendig, zu unempfindlich oder zu kompliziert in ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Alterungsprozessen in Polymeren.

Eine zur Untersuchung der thermooxidativen Stabilität von Polymeren besonders geeignete Methode ist die Chemilumineszenz (CL), insbesondere wenn Fluorophore mit hoher Quantenausbeute vorhanden sind. Die CL zeichnet sich dann durch eine sehr hohe Empfindlichkeit bei der Früherkennung oxidativer Degradationsvorgänge aus. Bereits in einem sehr frühen Stadi-

um der Oxidation können Veränderungen beobachtet werden, die mit IR-, MALDI-TOF-MS-, ESCA- und thermoanalytischen Untersuchungen nicht detektiert werden können.

Ein zweiter limitierender Faktor für die praktische Einsatzfähigkeit der konjugierten Polymere können die strukturellen und morphologischen Veränderungen in den Polymeren sein. Dabei wird zwischen der äußeren und der inneren Alterung [11] unterschieden. Äußere Alterungsursachen sind chemische und physikalische Einwirkungen der Umgebung auf das Polymer, wie z. B. Wärme, Feuchtigkeit und ionisierende Strahlung. Innere Alterungsursachen können z. B. thermodynamisch instabile Zustände des Polymers und dadurch verursachte Relaxationsprozesse sein. Wenn das Verhalten der Polymere unter den erwähnten Einwirkungen bekannt sind, kann die Lebensdauer von Polymeren bei der Anwendung besser beurteilt werden.

Für die Untersuchung der Wirkung äußerer und innerer Alterungsfaktoren auf Polymere wird die Thermolumineszenz (TL) eingesetzt, da sie eine hohe Nachweisempfindlichkeit besitzt; mit welcher auch sehr geringfügige strukturelle, morphologische oder chemische Veränderungen der makromolekularen Ketten schon sehr frühzeitig detektiert werden können. Defekte in Polymeren können bereits in der Größenordnung von 10^7 Spins pro cm^3 nachgewiesen werden, während z. B. die Empfindlichkeit der ESR-Spektroskopie bei etwa 10^{13} Spins pro cm^3 liegt [12]. Die Empfindlichkeit der TL ist immer dann vorteilhaft nutzbar, wenn eine Relativmessung gegen einen Standard möglich ist.

Die bisher beschriebenen Chemi- und Thermolumineszenzuntersuchungen beschäftigen sich fast ausschließlich mit handelsüblichen Polymeren, wie z. B. PC, PMMA und PE. Deshalb war es ein Ziel dieser Arbeit, die beiden Methoden auf konjugierte Polymere anzuwenden.

Es sollten zum einen die thermooxidativen Degradationsprozesse mit Hilfe der Chemilumineszenz (CL) und zum anderen die strukturellen und morphologischen Veränderungen bzw. Defekte in den konjugierten Polymeren mit Hilfe der Thermolumineszenz (TL) in einem frühen Stadium der Degradation auch im Hinblick auf industrielle Anwendungen analysiert werden.

Als Vertreter der konjugierten Polymere diente Poly(p-phenylphenylenvinyl), P-PPV. Neben P-PPV standen im Rahmen der Arbeit andere PPV-Derivate sowie verschiedene Modellsubstanzen zur Verfügung.

Um das CL- und TL- Verhalten konjugierter Polymere interpretieren zu können, werden die CL- und TL-Ei-

genschaften von P-PPV mit denen der niedermolekularen Modellsubstanzen verglichen. Als Modellsubstanzen wurden verschiedene Stilben-Verbindungen genutzt. Dabei ist zum einen der Einfluß der Konjugationslänge und zum anderen der Einfluß von Substituenten von Interesse.

Weil P-PPV und andere Phenylen-Vinylene als Kandidaten für elektrooptische Anwendungen z. B. in LEDs diskutiert werden, soll der Einfluß verschiedener praxisrelevanter Parameter, wie z. B. Temperatur, Zusammensetzung und Lagerungsbedingungen, auf die Stabilität analysiert werden.

Weiterhin sollen PPV-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten an den Doppelbindungen untersucht und mit P-PPV verglichen werden. Dabei soll der Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Stabilität und auf die Vergleichbarkeit der Polymere untereinander untersucht werden.

Wenn P-PPV in eine Polymermatrix eingebettet wird, bestimmt die Matrix die Menge des im Polymer gelösten Sauerstoffes und somit die thermooxidative Stabilität von P-PPV in diesem System. Der Einfluß der

verschiedenen Polymermatrizes auf die thermooxidative Stabilität von P-PPV wird vorgestellt und diskutiert. Dabei werden reine P-PPV-Filme direkt mit den P-PPV/Polymermatrix-Blends verglichen. Da solche Blends ebenfalls für elektrooptischen Anwendungen interessant sind, wird in Analogie zum reinen P-PPV, der Einfluß verschiedener Parameter unter Berücksichtigung der Anwendungsbedingungen untersucht und diskutiert.

Oxidationsreaktionen in festen, glasig erstarrten (gegebenfalls auch teilkristallinen) Polymeren sind chemische Reaktionen im Festkörper. Es kann nicht erwartet werden, daß die elementaren reaktionskinetischen Ansätze ihre Geschwindigkeit zutreffend beschreiben. Wie im Festkörper üblich, muß mit einer Überlagerung von chemischer Reaktion und Transportvorgängen gerechnet werden. In glasiger Matrix, d. h. in einem Nicht-Gleichgewichtszustand können lokale Nicht-Gleichgewichtskonfigurationen eingefroren sein, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können. Dies kann z. B. dadurch berücksichtigt werden, daß Ratenkonstanten nicht diskrete Werte sondern Verteilungen besitzen.

2 Entwicklungsstand der CL- und TL-Methodik auf dem Gebiet der Polymere

Entwicklungsstand der CL-Methode

Da die CL eine universelle Eigenschaft eines jeden oxidierbaren organischen Materials ist, sind die Anwendungsgebiete sehr vielfältig; sie erstrecken sich von der Medizin, über die Biochemie bis hin zur chemischen Analytik. Auf diesen Gebieten hat sich die Chemilumineszenz bereits als Untersuchungsmethode etabliert [13]. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der CL-Methodik gehören Spurennachweise organischer und anorganischer Stoffe zu den Hauptanwendungsgebieten. Bekannt sind z. B. Techniken wie Immunoassays [13-15] und Protein-Blottechniken [16-18]. Auf dem Gebiet der Spurenanalytik erscheinen etwa 1000 Publikationen jährlich [19].

Zu den CL-Anwendungsfeldern auf dem Gebiet der Polymere gehören u.a. Alterungsuntersuchungen von Polyolefinen [20, 21], Fetten und Ölen [22], Papier [23], Untersuchungen von Relaxationsprozessen [24], Aushärtungsuntersuchungen von Epoxiden [25, 26], Untersuchungen zur Wirksamkeit von Stabilisatoren in Polyolefinen [27], die Untersuchungen von γ -bestrahlten Lebensmitteln [19, 28, 29] sowie die Untersuchung von recycelten Polyolefinen [30].

Erste Veröffentlichungen auf dem Polymergebiet erschienen Anfang der 60er Jahren [31, 32]. 1961 zeigte *Ashby* [33], daß die CL von Polyolefinen mit deren Oxidation verknüpft ist. Dieser Pionierarbeit folgte 1964

eine Studie von *Schard* und *Russel* [34] über das CL-Verhalten verschiedener anderer Polymere, wie z. B. PS, PMMA, POM. Sie zeigten, daß die CL durch Antioxidantien unterdrückt werden kann.

Erst mit der Entwicklung leistungsfähigerer Photomultiplier Ende der 70er Jahre kam es zu einem raschen Aufschwung in der CL-Forschung. Den Auftakt dazu gab 1977 eine Arbeit von *Mendenhall* [35]. Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Aufklärung des Oxidationsmechanismus von Polyolefinen, insbesondere die von PP.

Neben den Polyolefinen wurden in den 80er und 90er Jahren vor allem Arbeiten zu Alterungsuntersuchungen von Polyamiden [36-38], Polyvinylpyrrolidonen [39], Gummiprodukte [40-43] und Kosmetikmaterialien [44] veröffentlicht. Seit einigen Jahren kann der Verlauf einer Oxidation auch in Ortsauflösung durch eine CCD-Kamera (CL-Imaging) beobachtet werden (Kapitel 3.1.1). Es entstanden zahlreiche Arbeiten zur Untersuchung von Polyolefinen, Kautschuk und Polyamiden mit CL-Imaging [45-48]. Spannungsinduzierte CL an Polyolefinen wurde erstmalig mit der CL-Imaging-Technik von *Hosoda* 1993 untersucht [47]. *Ahlblad* beschrieb erstmalig 1996 CL-Imaging-Experimente unter inerter Atmosphäre an Polyamiden und Polybutadienen [42]. Das CL-Imaging wird heute bereits von einigen Firmen z. B. zur Qualitätskontrolle der Homogenität von PE-Pellets eingesetzt [49-51]. Bis zum heutigen

Zeitpunkt erschienen insgesamt etwa 500 Publikationen über das CL-Verhalten von Polymeren, wobei ca. 180 Arbeiten allein in den letzten zwei Jahren entstanden [52], was auf eine dynamische Entwicklung in der Chemilumineszenz-Forschung schließen läßt. Zu wichtigen Arbeiten auf dem Gebiet der Chemilumineszenz von thermisch oxidierten Polymeren gehören die von *Matisova-Rychla et.al.* [36, 37, 53, 54], *Zlatkevich* [55,56], *Billingham et.al.* [57-59], *Kihara* und *Hosada* [60-62], *Stenberg et.al.* [21, 38, 40, 41] und *George et.al.* [63-66]. Übersichtsarbeiten zur Chemilumineszenz von Polymeren sind unter [34, 56, 63, 67] aufgeführt. Der aktuellste Review-Artikel erschien 1996 von *Matisova-Rychla et.al.* [68]; ein Reviewartikel über den Mechanismus der CL erschien von *Vasil'ev* [69]. Arbeiten zur Chemilumineszenz von konjugierten Polymeren sind nur von *Wachtendorf* [70] bekannt.

Entwicklungsstand der TL-Methode

Im Mittelpunkt der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der TL stehen anorganische Materialien mit den folgenden Schwerpunkten: Altersbestimmungen in Geologie, Archäologie und Mineralogie [71-75], grundlegende Arbeiten zur Festkörpertheorie, insbesondere zum Bändermodell [76-79], Strukturuntersuchungen sowie die Anwendung in der Strahlendosimetrie [80-83].

Auf dem Gebiet der Polymere stehen Anwendungen wie Untersuchungen von Relaxationsprozessen [84-86], die Bestimmung von Glastemperaturen [87, 88], von Vernetzungsgraden [89, 90], Homogenitätsgraden von Mischungen [91-94], das Identifizieren von Verunreinigungen und Additiven [95-98], Untersuchungen von Resistmaterialien in der Mikroelektronik [99-101], der Nachweis von Veränderungen in Polymeren durch chemische Einflüsse [102], Untersuchungen zur Früherkennung von Alterungsschäden [103-105] sowie der Einsatz von Polymeren in der Strahlendosimetrie [106-108] im Mittelpunkt. Ein weiteres Anwendungsfeld ist der Nachweis von Lebensmitteln, die mit höherenergetischer Strahlung konserviert wurden [109, 110]. Durch die Entwicklung von empfindlichen CCD-Zellen zur simultanen Spektrenaufnahme können seit neuestem auch Aussagen über die Art der strahlenden Spezies gemacht werden [111], wodurch sich das Anwendungsfeld der TL noch erweitern kann.

Grundlegende Arbeiten zum Phänomen der Thermolumineszenz entstanden Ende der 40er Jahre von *Randall* und *Garlick* [112-114]. In den 50er Jahren kam es aufgrund der Möglichkeit des Einsatzes von anorganischen Materialien in der Strahlendosimetrie zu einer rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der Thermolumineszenz.

Erste Arbeiten zur Thermolumineszenz auf dem Gebiet der Polymeren gehen 1963 auf *Charlesby* [115]

zurück. Eine zusammenfassende Arbeit erschien 1972 von *Partridge* [116]. In den siebziger Jahren entstanden vorwiegend Arbeiten zu den physikalischen Grundlagen der TL und zu den verschiedenen Modellvorstellungen von Haftstellen und Lumineszenzzentren [117, 118]. Im Mittelpunkt standen Polymere wie PE, PS und PMMA. Auch auf dem Gebiet der Thermolumineszenz kam es erst Ende der 70er Jahre mit der Entwicklung von leistungsfähigeren Detektoren und der Photonen-zähltechnik zu einem bemerkenswerten Aufschwung. Zu den Autoren wichtiger Arbeiten zählen *Fleming* [118-123], *Chen* [124-127], *Radhakrishna* und *Rama Krishna Murthy* [130, 131], *Kunze* [85, 99, 100-102, 111], *Vanderschueren* und *Linkens* [132-135] und *Zlatkevich* [136]. Ein zusammenfassende Arbeit über die physikalischen Grundlagen und Modellvorstellungen zur Thermolumineszenz erschien 1984 von *Fleming* [137]. Ein Übersichtsartikel über die Thermolumineszenz von Biomolekülen erschien 1984 von *Cooke* [138]. Auf dem Gebiet der Thermolumineszenz von Polymeren erschienen insgesamt etwa 150 Publikationen, wobei in den letzten acht Jahren 48 Publikationen veröffentlicht wurden [52]. Die TL-Untersuchungen von Polymeren beschränken sich im wesentlichen auf PE, PS, PMMA und PET. Thermolumineszenzuntersuchungen von konjugierten Polymeren sind nicht bekannt [52].

Entwicklungsstand auf dem Gebiet der konjugierten Polymere am Beispiel der Poly(p-phenylvinylene)

Zu den konjugierten Polymeren wurde aufgrund ihrer interessanten elektrooptischen Eigenschaften sehr viel publiziert. Die konjugierten Polymere gehören zu einer neuen Klasse von halbleitenden Materialien, die die optischen und elektronischen Eigenschaften herkömmlicher anorganischer Halbleiter mit den vorteilhaften mechanischen und kostengünstigen Eigenschaften und der einfachen Prozessierbarkeit organischer Schichtstrukturen verbindet. Undotiert sind konjugierte Polymere Halbleiter mit Bandabständen von 1 bis 4 eV [139]. Eine Übersicht über die Ergebnisse optischer Untersuchungen an Poly(p-phenylvinyl)-Verbindungen ist unter [140] aufgeführt.

Das besondere Interesse gilt den Anwendungen konjugierter Polymere auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz. Dabei haben Licht emittierende organische Materialien in den letzten Jahren eine dramatische Weiterentwicklung erfahren. Durch ihre leichte Verarbeitbarkeit, ihre hohe Effizienz (etwa 16 lm/W) und ihre große Bandbreite in der Emissionsfarbe versprechen konjugierte Polymere einen innovativen Zugang zu neuartigen Flächenleuchtdioden [141]. Dabei zeigen besonders lösliche, phenylsubstituierte Poly(p-phenylvinylene) außergewöhnlich hohe Leistungseffizienzen in LEDs [142]. Ein großer Vorteil ist dabei, daß deren

elektronische Struktur chemisch "maßgeschneidert" werden kann und damit die Emissionsfarbe mit einem Polymertyp (durch Variation der Substituenten, Konjugationslänge, etc.) nahezu im gesamten Spektralbereich einstellbar ist. Die Polymerdünnschichttechnologie erlaubt die billige Herstellung großer Flächen und eine Strukturierung dieser Flächen sollte die Herstellung großer flacher Farbbildschirme auf Polymer-

basis möglich machen. Bereits heute werden Phenylen-Vinylene und andere konjugierte Polymere als Materialien in Displays eingesetzt [143] und von verschiedenen Firma kommerziell vertrieben. Die maximale Lebensdauer der Polymer-Bauelemente beträgt derzeit etwa 25 000 Stunden [144]. Die Lebensdauer dieser Materialien wird dabei von deren Stabilität bestimmt.

3 Thermisch aktivierte Lumineszenz

Das Grundprinzip aller Lumineszenzverfahren besteht darin, daß durch Zufuhr von Energie Atome und Moleküle in den elektronisch angeregten Zustand versetzt werden und von dort aus unter Lichtaussendung, in Konkurrenz zu strahlungslosen Übergängen, in den elektronischen Grundzustand zurückgelangen.

Die dazu notwendige Anregungsenergie kann z. B. durch chemische, elektrische, mechanische oder thermische Energie geliefert werden. Die sich daraus ergebenden zahlreichen Lumineszenzmethoden wie z. B. Chemi-, Bio-, Tribo-, Sono-, Elektro-, Thermo-, Kristallo-, Galvano- und Photolumineszenz unterscheiden sich nur durch die Art der Erzeugung des elektronisch angeregten Zustandes. Die Vorsilbe der entsprechenden Lumineszenzmethode definiert dabei die Art der eingebrachten Energieform [14].

Bei dem ersten angeregten Zustand kann es sich um einen Singulettzustand oder um einen Triplettzustand handeln. Erfolgt die Lichtaussendung von einem Singulettzustand, so spricht man von Fluoreszenz; handelt es sich um einen Triplettzustand, so spricht man von Phosphoreszenz.

3.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

Bei der Chemilumineszenz (CL) handelt es sich um Vorgänge, bei denen Moleküle durch eine chemische Reaktion, insbesondere eine Oxidationsreaktion, in einen angeregten elektronischen Zustand überführt werden. Die bei der spontanen Desaktivierung emittierten Lichtquanten besitzen Wellenlängen, die je nach dem Typ des angeregten Chromophor im UV-, im IR- oder im sichtbaren Spektralbereich liegen. Die Temperaturen liegen dabei deutlich unterhalb des Glühphänomens (Schwarzkörperstrahlung) bei 450 °C (Rotglut) bis 1400 °C (Weißglut). Die CL wird deshalb auch als "kaltes Licht" bezeichnet. Es gibt zahlreiche Chemilumineszenzreaktionen, die schon mit bloßem Auge erkennbar sind, wie z. B. die kurzen Lichtblitze, die von Glühwürmchen ausgesendet werden.

3.1.1 Grundprozesse der Chemilumineszenz

Der CL-Prozeß ist schematisch im Jablonski-Diagramm (Abb. 1) dargestellt. Dabei entsteht das elektronisch angeregte Produkt auf chemischem Wege, wobei die in der "energiereichen" Zwischenstufe gespeicherte Energie in elektronische Anregungsenergie des Produktes umgewandelt wird.

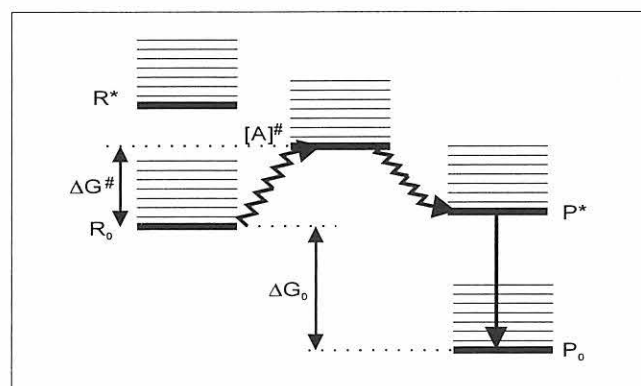
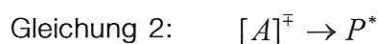
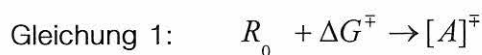


Abb. 1
Jablonski-Schema für den CL-Prozeß

Zunächst wird der Reaktand R₀ durch die thermische Zufuhr von freier Aktivierungsenthalpie ΔG[‡] in den aktivierten Komplex [A][‡] überführt (Gleichung 1). Dieses "energiereiche" Intermediat kann einen Teil der Energie in elektronische Anregungsenergie umwandeln, und es entsteht der elektronisch angeregte Zustand des Reaktionsproduktes P* (Gleichung 2). Beim Übergang des elektronisch angeregten Reaktionsproduktes in den Grundzustand P₀ kann CL-Licht emittiert werden (Gleichung 3).



3.1.1.1 Konkurrenzprozesse zur Chemilumineszenz

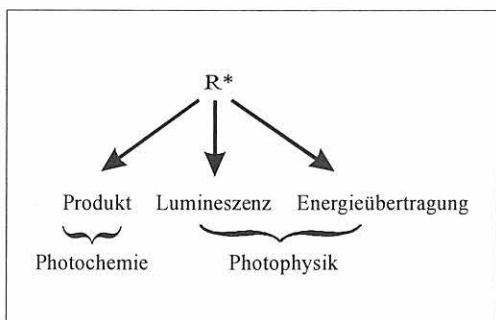
Die Wahrscheinlichkeit einer chemilumineszenten Reaktion ist meistens sehr gering im Vergleich zu den Konkurrenzreaktionen, die auftreten können. In Abb. 2 sind einige der möglichen Reaktionen aufgeführt.

Entsteht ein angeregter elektronischer Zustand des Produktes P^* , so kann dieser auf photochemischem Wege (Aufbrechen von chemischen Bindungen) oder auf photophysikalischem Wege (Strahlungsemission oder Energieübertragung) in einen energieärmeren Zustand übergehen (Fall A).

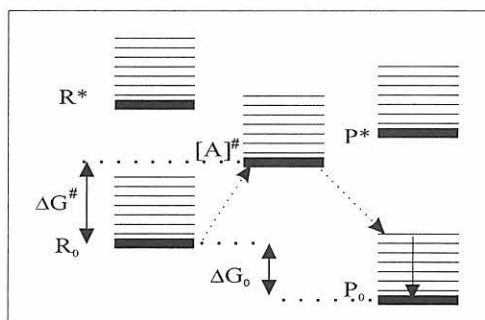
Der CL-Prozeß unterscheidet sich von den meisten thermischen Reaktionen, bei denen das schwingungsangeregte Produkt P entsteht und die gespeicherte chemische Energie als Wärme ohne Aussendung von Licht freigesetzt wird. Dabei handelt es sich um eine "normale" exotherme Reaktion (Fall B). Die thermische Aktivierung von R_0 reicht nicht aus, den elektronisch angeregten Zustand des Produktes P^* zu erreichen. Bei Verbrennungsprozessen wird so viel thermische Energie zugeführt, daß elektronisch angeregte Produkte entstehen können, die aber dem Glühphänomen zugeordnet werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß ein energiereicherer Reaktand R_0 in mehrere Produkte zerfällt. Der Übergangszustand $[A]^\ddagger$ speichert so viel Energie, daß entweder P^* oder P'^* im elektronisch angeregten Zustand entstehen können, aber nicht beide. Im Fall C wird die vorhandene Energie auf beide Produkte P_0 und P'_0 verteilt; die Energie wird durch Schwingungsanregung in Form von Wärme abgegeben.

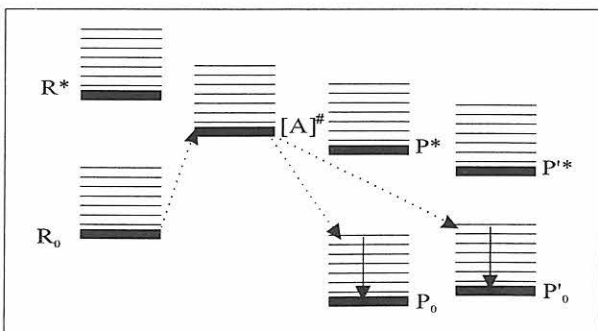
Eine Energieübertragung kann auch auf einen Sensibilisator S wie z. B. DPA erfolgen (Fall D). Eine solche Energieübertragung erfordert, daß S^* energetisch tiefer liegt als R^* . Der Sensibilisator entsteht dann im elektronisch angeregten Zustand S^* , während der Energiedonor R^* in den Grundzustand R_0 übergeht. Der ideale Sensibilisator kann seine Anregungsenergie durch Strahlungsemission abgeben. Bei dieser Strahlungsemission handelt es sich um die sogenannte sensibilisierte CL. Die CL von Molekülen mit sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten (Kapitel 3.1.1.2) kann verstärkt werden, indem ein Sensibilisator mit einer sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeute zuge-setzt wird. Vor allem beim Spurennachweis von organischen und anorganischen Stoffen wird dieser Effekt genutzt (Kapitel 2). Der umgekehrte Fall wäre eine Energieübertragung auf einen Quencher (Löcher).



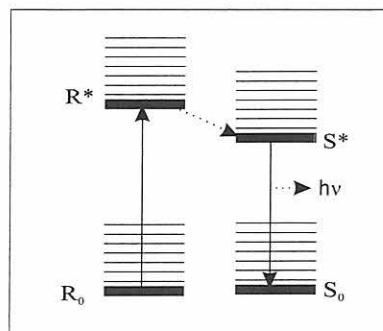
Fall A



Fall B



Fall C



Fall D

Abb. 2

Konkurrenzprozesse der Chemilumineszenz

Fall A: Folgeprozesse elektronisch angeregter Zustände

Fall B: "Normale" exotherme Reaktion

Fall C: Energieverteilung auf mehrere Produkte

Fall D: Energieübertragung auf einen Sensibilisator

3.1.1.2 Chemilumineszenz-Quantenausbeute

Ein Maß für die Effizienz einer chemilumineszenten Reaktion ist die CL-Quantenausbeute f_{CL} , d. h. die Anzahl der emittierten Lichtquanten pro reagierendes Molekül. Emittiert jedes reagierende Molekül ein Lichtquant, wäre die CL-Quantenausbeute im Idealfall eins. Allerdings werden solche Quantenausbeuten in der Praxis bei weitem nicht erreicht. Die CL-Quantenausbeuten liegen bei ca. 10^{-9} und sind im Gegensatz zu Fluoreszenz-Quantenausbeuten, die zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ betragen, sehr niedrig [145]. Aufgrund der zahlreichen Konkurrenzreaktionen (Abb. 2) ist die Wahrscheinlichkeit der Lichtemission sehr gering. Die CL-Quantenausbeute wird durch 3 verschiedene Teilquantenausbeuten bestimmt (Gleichung 4).

$$\text{Gleichung 4: } \phi_{CL} = \phi_{Chem} \cdot \phi_{Anreg} \cdot \phi_F$$

Zum einen ist CL-Quantenausbeute von f_{Chem} , der Ausbeute an Reaktionsprodukt, abhängig. Dabei handelt es sich um den Anteil von Molekülen, die in derjenigen chemischen Reaktion reagieren, die schließlich zur Lumineszenz führen. f_{Anreg} ist der Anteil der Moleküle pro lumineszent reagierendes Molekül, die elektronisch angeregt werden. Weiterhin ist die CL-Quantenausbeute davon abhängig, wie viele dieser elektronisch angeregten Moleküle lumineszierend in den Grundzustand übergehen, was die Fluoreszenzquantenausbeute f_F ausdrückt.

Des weiteren ist die CL-Intensität von der Reaktionsgeschwindigkeit und einem Geräteparameter abhängig (Gleichung 5).

$$\text{Gleichung 5: } I = G \cdot \phi_{CL} \cdot \nu$$

Ist die Quantenausbeute unabhängig vom Umsatz, verhält sich die Intensität des emittierten Lichtes proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. In die Reaktionsgeschwindigkeit gehen die Konzentrationen der beteiligten Ausgangsprodukte der Reaktion ein, z. B. nach den bekannten reaktionskinetischen Ansätzen.

3.1.1.3 Voraussetzungen für Chemilumineszenz-Reaktionen

Grundvoraussetzung für das Auftreten von Chemilumineszenz ist, daß die Energie, die aus der chemischen Reaktion frei wird, mindestens so groß ist wie die Energie der emittierten Photonen (Abb. 3). Soll z. B. bei einer chemischen Reaktion blaues Licht der Wellenlänge von 450 nm emittiert werden, so sind gemäß der Einsteinschen Gleichung $E=hn=254$ kJ/mol erforderlich. Für chemilumineszente Reaktionen ist die Änderung der Entropie normalerweise vernachlässigbar klein, so daß sich die Änderungen der Freien Reakti-

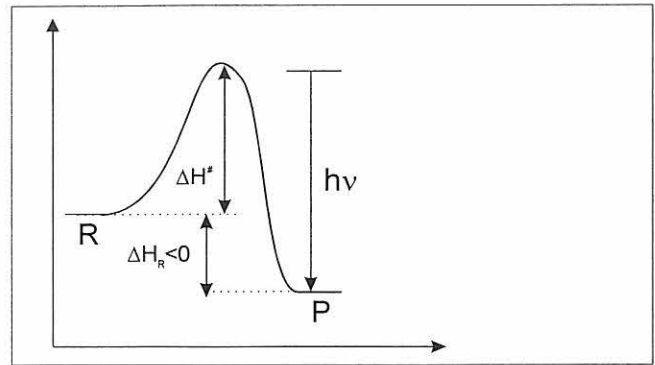


Abb. 3
Exotherme Reaktion

onsenthalpie vor allem aus den Enthalpieänderungen ergeben (Gleichung 6 bis Gleichung 8). Da aber die Aktivierungsenergien ΔH^\ddagger von z. B. bimolekularen Oxidationsreaktionen typischerweise nicht größer als 160 kJ/mol sind, muß ein beträchtlicher Teil der elektronischen Anregung von der Reaktionsenthalpie ΔH_r geliefert werden.

$$\text{Gleichung 6: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{Gleichung 7: } \Delta S \approx 0$$

$$\text{Gleichung 8: } \Delta H^\ddagger - \Delta H_r \geq \Delta E^* \geq h \cdot \nu$$

Die CL tritt also bei exothermen Reaktionen auf. Für eine Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich werden Reaktionsenthalpien zwischen 160-300 kJ/mol benötigt. Als mögliche Reaktionstypen, bei denen die erforderlichen hohen Reaktionsenthalpien auftreten, kommen Elektronentransferreaktionen, wie z. B. Metathese-Reaktionen, Rekombinationsreaktionen oder Radikationen-Annihilationen in Frage. Für Elektronentransferreaktionen mit stark negativer Reaktionsenthalpie kann mit Hilfe der Marcus-Theorie die auftretende CL vorhergesagt werden [146,147].

Die am weitesten verbreiteten CL-Reaktionen sind die Reaktionen in Verbindung mit dem Abbau bzw. der Spaltung von Peroxiden. Die Spaltung der Peroxide verläuft dabei wahrscheinlich über einen zyklischen Übergangszustand, der sowohl als Vierring- als auch als Sechsringübergangszustand auftreten kann [148]. Die Vierringübergangszustände können in Form von Dioxetanen, Dioxetanonen und Dioxetandionen auftreten. Aufgrund der hohen Ringspannung der Dioxetane können diese sehr leicht in einer exothermen Reaktion in Carbonylverbindungen zerfallen, wobei ein Carbonyl in den elektronisch angeregten Zustand gelangen kann (Gleichung 9). Beim Übergang in den Grundzustand kann CL-Licht emittiert werden [148].

$$\text{Gleichung 9:}$$

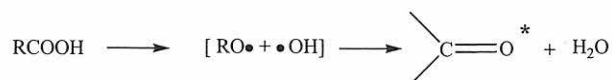


3.1.2 Chemilumineszenz von Polymeren

Bei flüssigen Kohlenwasserstoffen und den meisten Polymeren konnten durch spektrale Analyse des emittierten CL-Lichtes Carbonylverbindungen als verantwortliche chemilumineszierende Spezies identifiziert werden [26]. Die CL-Spektren stimmen mit den Fluoreszenzmissionsspektren von Carbonylverbindungen überein, und die geringen Emissionsenergien deuten auf einen verbotenen Triplett-Singulett-Übergang, d. h. auf Phosphoreszenz hin. Um einen angeregten Triplett-Carbonylzustand besetzen zu können, muß die Energie der chemilumineszenten Reaktion zwischen 290-340 kJ/mol liegen. Diese hohen Reaktionsenthalpien können bei Polymeren durch drei verschiedene Reaktionsmechanismen aufgebracht werden [26]:

- Die direkte Homolyse von Hydroperoxiden unter Bildung eines angeregten Carbonyls und Wasser, wie in Gleichung 10 zu erkennen ist [54, 149, 150]. Die Reaktionsenthalpie beträgt dabei 315 kJ/mol.

Gleichung 10:



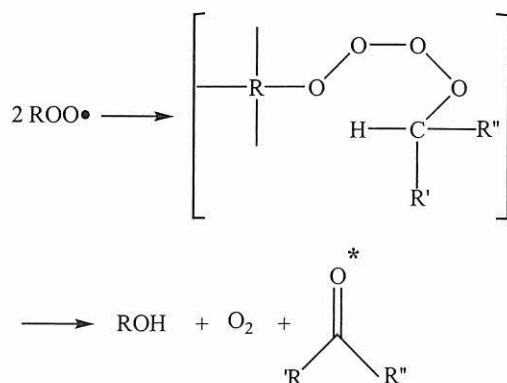
- Metathesereaktionen von Alkoxy- oder Peroxyradikalen (Gleichung 11). Die Reaktionsenthalpien betragen für Metathesereaktionen von Alkoxyradikalen 374 kJ/mol, für Peroxyradikale 323 kJ/mol [151].

Gleichung 11:



- Bimolekulare Terminierungsreaktionen von Peroxyradikalen (Gleichung 12):

Gleichung 12:



Diese Terminierungsreaktionen lassen sich nach dem Russel-Mechanismus formulieren [152,153]. Zwei Alkylperoxyradikale rekombinieren über eine zyklische Reaktion zu einer Tetroxid-Zwischenstufe, die in eine

angeregte Carbonylverbindung, zu molekularem Sauerstoff und zu Alkohol zerfällt. Um nach diesem Mechanismus ein angeregtes Carbonyl erzeugen zu können, muß ein Peroxyradikale primärer oder sekundärer Art sein. Diese exotherme Reaktion hat eine Reaktionsenthalpie von 460 kJ/mol. Der Russel-Mechanismus ist in der Literatur am intensivsten bearbeitet worden [154,155].

3.1.2.1 Oxidative Degradation von Polymeren

Der photo- und thermooxidative Abbau von Polymeren war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und wurde bereits in unzähligen Monographien publiziert [156-161]. Die Oxidation von Polymeren erfolgt über einen radikalischen Mechanismus. Neben der eigentlichen Oxidation können aber auch Abbau-, Aufbau-, Umlagerungs-, Vernetzungs- und Disproportionierungsreaktionen stattfinden. Zur Beschreibung des Verlaufs einer Oxidation werden im wesentlichen zwei verschiedene Modelle, das kinetische und das heterogene Modell, diskutiert.

Im Mittelpunkt des kinetischen Modells steht der Autoxidationsmechanismus. Anfang der 40er Jahre wurde der Autoxidationsmechanismus aufgeklärt, der auf der Existenz freier Kettenradikale basiert [162, 163]. 1965 wurde die Oxidation von Polymeren mit dem Autoxidationsmechanismus durch *Scott* [164] beschrieben. Das kinetische Modell wurde durch *Reich* und *Stivala* 1969 [156], *Ranby* und *Rabek* 1975 [165], *Kamiya* und *Niki* 1978 [166] und *Gillen* 1993 [167] vor allem in Hinblick auf verschiedene Degradationsbedingungen weiterentwickelt. Die Abb. 4 zeigt das vereinfachte Autoxidationschema. Dabei ist der Autoxidationsmechanismus in drei grundlegende Schritte unterteilt: Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch.

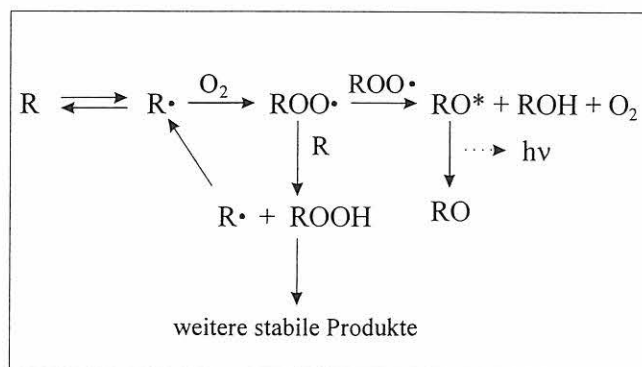
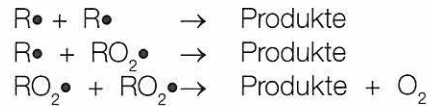
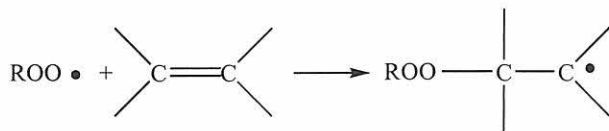


Abb. 4
Autoxidationsmechanismus

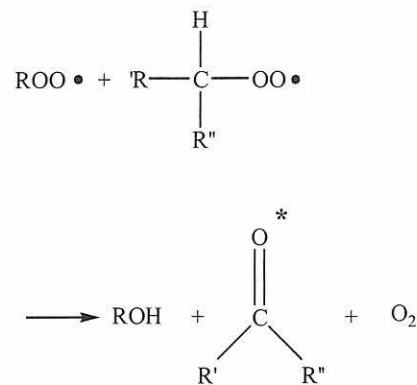
Kettenstart:**Kettenfortpflanzung:****Kettenabbruch:**

Im Kettenstart werden zunächst die Radikale $\text{R}\cdot$ gebildet. Diese können z. B. durch thermische oder mechanische Anregung oder durch Bestrahlen mit UV-Licht entstehen. Kommerzielle Polymere enthalten darüber hinaus geringe Mengen an Peroxiden. Diese können z. B. durch die thermische Belastung bei der Herstellung oder Verarbeitung der Polymere entstanden sein oder aber durch Photooxidation oder als Verunreinigung in den Proben vorhanden sein. Die Bindungsspaltung zu Radikalen ist bei Anwesenheit von Peroxiden als Initiatoren wesentlich wahrscheinlicher [161]. Die Dissoziationsenergien liegen dabei bei 130-170 kJ/mol [168]. Aber auch Metallkatalysatoren beschleunigen den Initiierungsschritt, indem sie die Hydroperoxidzersetzung katalysieren [161].

Die Polymerradikale reagieren im Verlauf der **Kettenfortpflanzung** mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Alkylperoxidradikalen. Die hierzu notwendigen Aktivierungsenergien sind sehr gering (42 kJ/mol), so daß diese Reaktionen sehr schnell verlaufen. Das entstandene Alkylperoxidradikal kann mit der Polymerkette unter Bildung eines neuen Polymerradikals durch H-Abstraktion reagieren, womit die Kettenreaktion fortgeführt wird. Bei Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist auch die folgende Reaktion möglich (Gleichung 13):

Gleichung 13:

Der **Kettenabbruch** erfolgt über Rekombination und Disproportionierung der Polymerradikale. Bei der Rekombination zweier Alkylperoxidradikale kann ein angeregtes Keton erzeugt werden, welches unter Abgabe von CL wieder in den Grundzustand übergehen kann (Gleichung 14).

Gleichung 14:

Das **Modell der heterogenen Oxidation** geht von einer räumlich inhomogen ablaufenden Oxidation im Polymer aus [169]. Aufgrund der Morphologie, enthaltener Verunreinigungen oder anderer oxidierbarer Defektstellen kann sich die Oxidation von diesen Stellen aus ausbreiten. Zum Beispiel wird durch die ungleichmäßige Verteilung von Stabilisatoren in Polymeren eine heterogene Oxidation hervorgerufen. Bei teilkristallinen Polymeren beginnt die Oxidation bevorzugt in amorphen Bereichen des Polymers [169], während die kristallinen Bereiche von den Rändern her sehr langsam oxidiert werden. Die heterogene Oxidation wird nicht nur durch diese mikroskopische Heterogenität, sondern auch durch die makroskopische Heterogenität, die z. B. durch unterschiedliche Sauerstofflöslichkeit und -diffusion im Polymer hervorgerufen wird, beeinflusst. Dabei beginnt die Oxidation bevorzugt am Rand der Probe bzw. an der Oberfläche. Mit Hilfe der CL-Imaging-Technik ist es heute möglich, die Oxidation in situ zu verfolgen. Erste Arbeiten dazu wurden 1992 von *Fleming* [48] publiziert. 1993 zeigten *Celina, George* und *Billingham* [170] anhand von CL-Untersuchungen, daß die Oxidation für unstabiliertes Polypropylen heterogen erfolgt, indem sie verschiedene Untersuchungen an einzelnen PP-Partikeln und an PP-Filmen durchführten. 1996 fanden *Lacey* und *Dudler* [49-51] eine Korrelation zwischen lokaler Oxidation und der Morphologie von PP. Mit Hilfe des CL-Imaging konnte bewiesen werden, daß die Polymeroxidationen nicht homogen erfolgen, sondern von Parametern wie der Kristallinität, der Verteilung des Stabilisators und Verunreinigungen sowie von Sauerstofflöslichkeit und -diffusion beeinflusst werden.

3.1.2.2 Charakterisierung von Polymeren durch Chemilumineszenz

Die CL ist eine universelle Eigenschaft und ein Charakteristikum eines jeden oxidierbaren Polymers. Mit Hilfe der CL kann daher das thermooxidative Abbauverhalten von Polymeren bestimmt werden, auch in

Abhängigkeit äußerer Faktoren (Umwelteinflüsse etc.). Ein erstes Maß für die thermooxidative Stabilität ist dabei die Temperatur, bei der das CL-Maximum auftritt. Zusätzliche Aussagen können aus den CL-Experimenten erhalten werden:

1. Der zeitliche Verlauf der CL gibt Aufschluß über die Reaktionskinetik der ablaufenden Reaktion.
2. Aus der isothermen CL können Informationen über die Induktionszeit der chemilumineszenten Reaktion erhalten werden, die zu dem ein charakteristisches Stabilitätskriterium vor allem für Polyolefine ist.
3. Die Intensität der CL ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit.
4. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Polymeralterung kann gezielt durch CL-Messungen unter inerter Atmosphäre oder im zeitlichen Wechsel mit verschiedenen Gasatmosphären analysiert werden.
5. Spektralaufgelöste CL-Messungen können über die emittierende Spezies Auskunft geben.
6. Durch die isotherme Messung bei verschiedenen Temperaturstufen können Aktivierungsenergien sowie Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.
7. Die Anwendung spezieller Temperatur-Zeit-Programme wie des fraktionellen Aufheizens ermöglicht die Entfaltung sich überlagernder CL-Peaks (Kapitel 3.2.3). Beim fraktionellen Aufheizen wird die Probe kurz über das erste Maximum aufgeheizt, anschließend wieder abgekühlt, auf das zweite Maximum aufgeheizt und wieder abgekühlt etc.

3.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung

Die Thermolumineszenz ist eine durch Wärme induzierte Lumineszenz, die zeitlich verzögert auftritt. Dabei handelt es sich um einen thermisch stimulierten Relaxationsprozeß. Die Anregung basiert auf einer Wechselwirkung von energiereicher Strahlung mit Materie, wobei es zu einer Umverteilung von elektronischen und ionischen Ladungsträgern kommt.

3.2.1 Grundprozesse der Thermolumineszenz

Durch die Einwirkung ionisierender Strahlung wie z. B. UV-, Elektronen-, γ - oder Röntgenstrahlung kommt es

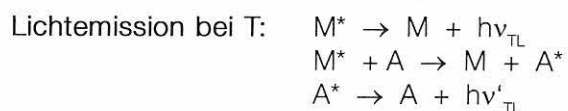
zu einer Ionisation, und es entstehen freibewegliche Elektronen e^- und Kationen M^+ . Diese rekombinieren aufgrund der Kettenbewegungen in den Polymeren oberhalb der Raumtemperatur (aber durchaus unterhalb der Glasatemperatur) sehr schnell, da ihr durchschnittlicher Abstand unter 200 \AA liegt. Erfolgt die Anregung bei Temperaturen deutlich unter Raumtemperatur (typischerweise um $T_0 = 80 \text{ K}$), können Kettenbewegungen der Polymere eingefroren werden, so daß die spontane Rekombination unvollständig ist.

Die spontane Rekombination freibeweglicher Elektronen e^- und Kationen M^+ (bei tiefen Temperaturen T_0 während der isothermen Lumineszenz) wird experimentell in der sogenannten *Abklingkurve* gemessen (Kapitel 4.3.2). Ein Teil der freibeweglichen Elektronen e^-_{tr} wird in Haftstellen, den sogenannten "Traps", gebunden.

Durch Zufuhr von thermischer Energie können die Elektronen e^-_{tr} aus ihren Haftstellen freigesetzt werden und mit den Kationen M^+ bei einer bestimmten Temperatur $T < 80 \text{ K}$ unter Bildung von elektronisch angeregten Molekülen M^* rekombinieren. Diese Moleküle M^* können unter Lichtemission $h\nu_{TL}$ in den Grundzustand M übergehen, immer in Konkurrenz zu strahlungslosen Desaktivierungen.

Außerdem kann es zur Übertragung der Energie durch Stoßprozesse auf andere Moleküle A kommen, die dann in den elektronisch angeregten Zustand A^* versetzt werden und bei dem Übergang in den Grundzustand ebenfalls Licht der Wellenlänge $h\nu'_{TL}$ emittieren. Dieses emittierte Licht wird als Thermolumineszenz bezeichnet und experimentell in der sogenannten *Glowkurve* gemessen (Kapitel 4.3.2).

Der TL-Prozeß kann in vier Teilschritten zusammengefaßt werden:



Die Lichtquanten hinreichender Energie erzeugen, wenn neben der bloßen Elektronen-Anregung eine Ladungstrennung erfolgt, eine gleiche Anzahl von Elektronen und Kationen. Die UV-Strahlung wird dabei selektiv von einer Molekülgruppe absorbiert; ob die geladenen Spezies über das gesamte Volumen verteilt sind, hängt u. a. von den Extinktionskoeffizienten

ab. Bei photochemisch instabilen Proben ist mit einem Bleicheffekt nach der UV-Bestrahlung zu rechnen.

Bei den energiereicheren Strahlungsarten kommt es zur Wechselwirkung mit der gesamten Polymermatrix. Durch Elektronenbestrahlung werden ebenfalls Elektronen und Kationen produziert, wobei es hier vor allem zur Ionisation entlang des Elektronenstrahls kommt. Je nach der Elektronenenergie kann die eigentliche Ionisation auch durch Sekundärelektronen ausgelöst werden. Dabei ist immer ein Überschuß an Elektronen vorhanden, so daß die spontane Rekombination entlang des Elektronenstrahls, die sich in der isothermen Lumineszenz äußert, wesentlich größer ist als z. B. bei der UV-Anregung.

Die Eindringtiefe R_G [μm] von Elektronen kann näherungsweise nach der Formel von Grün berechnet werden (Gleichung 15). Dabei ist r_{Pr} die Dichte der Probe und V_a [keV] die Anregungsenergie der Elektronen. Bei einer Anregungsenergie von z. B. 10 keV liegt die Eindringtiefe der Elektronen in Polymeren bei etwa 3 μm .

$$\text{Gleichung 15: } R_G = \left(\frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{\rho_{Pr}} \right) \cdot V_a^{1,75}$$

Für diese Anregungs- und Rekombinationsprozesse existieren verschiedene kinetische Modelle. Die chemische Natur der Trap- und Rekombinationszustände ist häufig unklar. Nicht vollständig verstanden sind z. B. die Art der Trapzustände, die Rekombinationsmöglichkeiten, die Auslösung der Elektronen aus den Haftstellen und die Reaktionskinetik. Das Ein-Elektronen-Trap-Modell beruht zwar auf zahlreichen Näherungen, ist jedoch sehr anschaulich und soll zunächst im Mittelpunkt stehen, bevor auf andere Modelle eingegangen wird.

3.2.2 Modelle der Thermolumineszenz

3.2.2.1 Ein-Elektronen-Trap-Modell

Das Ein-Elektronen-Trap-Modell ist das am häufigsten verwendete Modell (Abb. 5). Es wurde ursprünglich auf Alkalihalogenid-Kristalle angewendet [74, 75, 77, 113]. Bei diesem Modell wird von der Bandstruktur des Festkörpers ausgegangen. Auf polymere Festkörper läßt sich dieses Modell übertragen, wenn der Temperaturbereich unterhalb der Glas temperatur betrachtet wird. In Polymeren existieren lokalisierte Zustände, die sich in einem engen Energiebereich von $\Delta E = 0,1 - 0,5$ eV zu Quasibändern anordnen und ein Valenz- und ein Leitungsband bilden.

Dazwischen befindet sich die verbotene Zone mit einer Breite von $\Delta E = 4 - 12$ eV, in der sich die Energiezustände der Haftstellen, der sogenannten "Traps" N,

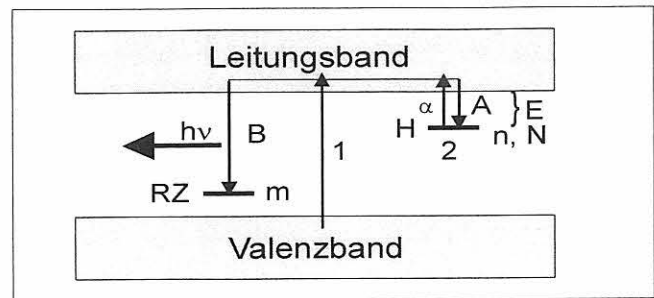


Abb. 5

Ein-Elektronen-Trap-Modell der Thermolumineszenz

1: Anregung, 2: thermische Stimulierung, RZ: Rekombinationszentren, H: Haftstellen, m: Zahl der Rekombinationszentren RZ, n: Zahl der gefüllten Haftstellen zur Zeit t, N: Gesamtzahl der Haftstellen, B: Rekombinationswahrscheinlichkeit, A: Retrapingwahrscheinlichkeit, a: Übergangswahrscheinlichkeit, E: energetische Traptiefe

und der Rekombinationszentren RZ befinden. Nach der Einwirkung von ionisierender Strahlung (1) können die Elektronen aus dem VB über das LB in die Haftstellen gelangen. Die Verweilzeit der Elektronen in den Haftstellen ist von der Übergangswahrscheinlichkeit α der Elektronen abhängig. Erst nach Zufuhr von thermischer Energie werden die Elektronen aus ihren Haftstellen befreit (2) und rekombinieren mit den Kationen in den Rekombinationszentren unter Lichtemission (TL). Es kann aber auch zu einem Retrapping kommen, d. h. die Elektronen werden erneut in einer Haftstelle gebunden, bevor sie ebenfalls unter Lichtaussendung (TL) mit Kationen rekombinieren.

Die TL-Intensität des emittierten Lichtes I (Gleichung 16) ist zum einen von den verschiedenen Trap-Parametern abhängig und zum anderen von der Übergangswahrscheinlichkeit α aus den Haftstellen, die durch die Boltzmann-Gleichung wiedergegeben ist [171, 172].

Gleichung 16:

$$I = -C \cdot \frac{dn}{dt} = C \cdot s \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \cdot \frac{B \cdot n \cdot m}{B \cdot n + A \cdot (N - n)}$$

C ist die Lumineszenzkonstante und beinhaltet z. B. konstante Parameter wie die Lumineszenzquantenausbeute. E ist die Aktivierungsenergie, die hier mit der energetischen Traptiefe gleichzusetzen ist. T ist die Temperatur, k der Boltzmann-Faktor und s der Frequenzfaktor.

Neben der TL können mit dem Ein-Elektronen-Trap-Modell auch ähnliche Relaxationsprozesse, wie die thermisch stimulierte Leitfähigkeit (TSC) und die Exoelektronenemission (TSEE), erklärt werden.

Zur Reaktionskinetik

Die TL-Prozesse können nach der Reaktionskinetik unterschieden werden. Ist die Zahl der Rekombinati-

onszentren gleich der Zahl der eingefangenen Elektronen ($m = n$), lassen sich zwei geschlossene Lösungen der Gleichung 16 angeben, indem zum einen ein Retrapping ausgeschlossen wird und zum anderen ein Retrapping-Prozeß betrachtet wird.

Wenn ein Retrapping A der Elektronen vernachlässigt werden kann, d. h. $A \ll B$ ist, liefert die Gleichung 16 die Gleichung 17 nach Randall und Wilkins für einen Prozeß erster Ordnung [113, 114]:

$$\text{Gleichung 17: } I = C \cdot \frac{dn}{dt} = C \cdot n \cdot s' \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

Hat das freigesetzte Elektron die gleiche Wahrscheinlichkeit für Retrapping A und Rekombination B, d. h. wenn $A = B$ ist, so ergibt sich die Beziehung nach Garlick und Gibson (Gleichung 18) für einen Prozeß zweiter Ordnung [112]:

$$\text{Gleichung 18: } I = C \cdot \frac{dn}{dt} = C \cdot n^2 \cdot s' \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

Die Integration der Gleichung 17 und der Gleichung 18 ist nicht trivial. Mit der Substitution der Gleichung 19 und Gleichung 20 sowie $s' = s/N$ kann eine Integration über dn bzw. dt vorgenommen werden, wobei T_0 die Anfangstemperatur, q die Heizrate und n_0 die Anfangskonzentration der eingefangenen Elektronen ist.

$$\text{Gleichung 19: } T = T_0 + q \cdot t$$

$$\text{Gleichung 20: } q = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{q}$$

Aus Gleichung 17 folgt Gleichung 21 für den Prozeß erster Ordnung und aus Gleichung 18 folgt Gleichung 22 für den Prozeß zweiter Ordnung. Beide drücken die Intensität als Funktion der Temperatur bei konstanter Heizgeschwindigkeit aus.

Gleichung 21:

$$I = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \cdot \exp\left[\frac{-s}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right]$$

Gleichung 22:

$$I = n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{n_0 \cdot s'}{q}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2}$$

Abklingverhalten nach Bestrahlung

Die während der Bestrahlung freigesetzten Elektronen können aber auch schon während der Bestrahlung mit den Kationen rekombinieren. Dieses würde eine Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz hervorrufen. Weiterhin

können die erzeugten Elektronen, die in energetisch flachen Haftstellen gespeichert sind (siehe nächstes Kapitel), nach Bestrahlungsende noch während der isothermen Lumineszenz bei 80 K aus den Traps gelöst werden und mit den Kationen rekombinieren. Diese spontane Rekombination findet sich in der Abklingkurve wieder. Bei der "eigentlichen" Thermolumineszenz erfolgt die Freisetzung der Elektronen aus den Haftstellen erst während der thermischen Stimulation.

Aus dem isothermen Abklingverhalten bei 80 K kann die Ordnung der Rekombinationskinetik bestimmt werden. Dieses isotherme Abklingverhalten kann aus der Gleichung 21 und der Gleichung 22 unmittelbar nach Bestrahlungsende bei konstanter Temperatur abgeleitet werden, und es ergeben sich die Gleichung 23 und die Gleichung 24:

$$\text{Gleichung 23: } I(t) = I(t_0) \cdot e^{-\alpha t}$$

$$\text{Gleichung 24: } I(t) = \frac{I(t_0)}{(1 + \beta \cdot t)^2}$$

$I(t)$ ist die Intensität zur Zeit t nach Bestrahlungsende und $I(t_0)$ ist die Intensität direkt nach dem Bestrahlungsende; α und β sind Parameter, die von E abhängen. Handelt es sich um einen Prozeß erster Ordnung, wie in Gleichung 23, so ist $\ln I \sim t$; handelt es sich dagegen um einen Prozeß zweiter Ordnung, wie in Gleichung 24, so ist $I \sim 1/(1+t)^2$.

Zur Natur der Haftstellen

Nach Partridge wird bei Polymeren zwischen flachen und tiefen Haftstellen unterschieden [116]. Die flachen Haftstellen besitzen sehr niedrige Aktivierungsenergien $E < 0,2$ eV und liegen energetisch kurz unterhalb des LB und die Elektronen werden mit großer Wahrscheinlichkeit in das LB remittiert. Die Remission erfolgt ohne oder mit nur sehr geringer thermischer Energiezufuhr, d.h. oberhalb der Raumtemperatur sind alle Haftstellen unbesetzt. Ursache für diese flachen Haftstellen sind strukturelle Defekte im Polymer [173]. Diese Defekte können in der Polymermatrix selbst, oder als dielektrische Hohlräume oder als kristalline, amorphe oder kristallin-amorphe Übergangsbereiche lokalisiert vorliegen. Die tiefen Haftstellen besitzen hohe Aktivierungsenergien $E > 1$ eV und sind auf chemische Defekte im Polymer zurückzuführen. Chemische Defekte können z. B. Fehler im makromolekularen Aufbau, Verunreinigungen und Additive mit einer hohen Elektronenaffinität oder absorbierte Gase im Polymer sein.

Nach Fleming können vier verschiedene Haftstellentypen unterschieden werden [137]. Die Hohlraum-Traps sind Leerräume von unterschiedlicher Gestalt [86, 116], bestimmt durch die räumliche Konfiguration der Polymer- bzw. Seitenketten. Diese Haftstellen kön-

nen durch Kettenbewegungen wieder aufgebrochen werden, sind aber innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches stabil. Des weiteren können Neutralmoleküle mit einer positiven Elektronenaffinität als Haftstellen dienen. Ein Beispiel ist Sauerstoff in PE [174], in kurzkettigen Kohlenwasserstoffen [175] und verzweigten Paraffinen [176]. Freie Radikale können ebenfalls Elektronen einfangen und gehören daher zu einer weiteren Kategorie von Haftstellentypen. Da deren Elektronenaffinität bei ca. 1 eV liegt [177], können diese die Elektronen nicht unterhalb der Raumtemperatur freisetzen, so daß höhere Temperaturen erforderlich sind. Als letzter Haftstellentyp sind neutrale Moleküle oder Molekülgruppen zu nennen, die Elektronen durch die Verzerrung der Polymermatrix in ihrer Umgebung einfangen können. Dies führt effektiv zu einem anderen Typ von Hohlraum-Traps [178].

Die Energie der Haftstellen bzw. die Traptiefen können mit Hilfe der "Initial-Rise"-Methode bestimmt werden.

Aus der Gleichung 21 und der Gleichung 22 folgt, daß für die Temperaturen $T \ll T_m$ unabhängig von der Reaktionsordnung die Gleichung 25 gilt:

$$\text{Gleichung 25: } I \sim C \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

Dabei ist T_m die Temperatur in der Glowkurve, bei der das TL-Intensitätsmaximum auftritt. Beim Auftragen von $\ln I$ über $1/T$ für den Anfangsteil der Glowkurve kann aus der Steigung der Kurve die Energie der Haftstelle E bestimmt werden (Gleichung 26).

$$\text{Gleichung 26: } E = -k \cdot \frac{\Delta \cdot (\ln \cdot I)}{\Delta \cdot \left(\frac{1}{T}\right)}$$

Es gibt weitere Beziehungen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie, z. B. die Methoden nach *Großweiner* [79] und nach *Chen* [128]. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Berechnung der Aktivierungsenergie E die Methode nach *Chen* genutzt (Gleichung 27):

$$\text{Gleichung 27: } E = \frac{1,51 \cdot k \cdot T_m^2}{(T_m - T_1) - (1,58 \cdot 2 \cdot k \cdot T_m)}$$

Dabei ist T_m die Temperatur des Intensitätsmaximums und T_1 die Temperatur im ansteigenden Bereich der Glowkurve, bei der die Hälfte der maximalen Intensität erreicht wird.

Erweiterungen zum Ein-Elektronen-Trap-Modell

Nach dem Modell von *Partridge* besteht ein Zusammenhang zwischen dem Rekombinationsprozeß, der zur TL führt und den Kettenbewegungen der Polymere [116]. Das Einsetzen von Kettenbewegungen be-

wirkt ein "Aufbrechen" der Haftstellen und damit eine Freisetzung der eingefangenen Elektronen. Die Thermolumineszenz kann daher auch zur Untersuchung von Relaxationsprozessen in Polymeren oder zur Bestimmung von Glastemperaturen eingesetzt werden. Der TL-Tieftemperaturpeak von PMMA bei 115 K hängt z. B. direkt mit dem Auftauen der Rotationsbewegungen der α -Methylgruppe des PMMA zusammen, was durch NMR-Messungen bestätigt wurde [179].

Ob eine Kettenbewegung oder aber die thermische Stimulierung zur Rekombination führt, kann mit Hilfe der Boltzmann-Beziehung näherungsweise bestimmt werden. Für T_m wird die Temperatur des TL-Maximums eingesetzt und die nach der Gleichung 28 berechnete Aktivierungsenergie wird mit der Aktivierungsenergie, die nach der "Initial-Rise"-Methode oder nach der Methode von *Chen* (Kapitel 3.2.3) bestimmt wurde, verglichen. Sind diese nahezu gleich, handelt es sich um eine thermische Stimulation; sind diese unterschiedlich, kann davon ausgegangen werden, daß Kettenbewegungen das Aufbrechen der Haftstellen hervorgerufen haben. Dabei handelt es sich aber nur um eine Faustregel.

$$\text{Gleichung 28: } E[eV] = \frac{T_m[K]}{5 \cdot 10^2}$$

In Polymeren sind zahlreiche Eigenschaften nicht diskret, sondern besitzen eine Verteilung. *Fleming* und *Pender* erweiterten die Modellvorstellung des Ein-Elektronen-Trap-Modells speziell für Polymere [118, 137] und fanden, daß sich die experimentellen Daten besser beschreiben lassen, wenn für den Tieftemperaturpeak kein diskretes Energieniveau angenommen wird, sondern von einer bestimmten Energiebreite der Haftstellen ausgegangen wird, wobei E_{\min} und E_{\max} die Grenzen der Aktivierungsenergieverteilung sind. Die TL-Intensität einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich dann nach *Fleming* und *Pender* aus der Gleichung 29:

Gleichung 29:

$$I(T) = C \cdot n_0 \cdot \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} s \cdot \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{q} \exp\left(-\frac{E'}{kT'}\right) dT'\right] \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) dE'$$

Einige Autoren schlagen vor, für die Übergangswahrscheinlichkeit aus den Haftstellen anstatt der Boltzmann-Gleichung die William-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung [11]) einzusetzen, da die Thermolumineszenz im Bereich der Glastemperatur der Polymere besser durch diese beschrieben wird [180, 181]. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt dann Gleichung 30:

Gleichung 30:
$$I(T) = c \cdot n \cdot s \cdot \exp\left(\frac{C_1(T - T_G)}{C_2 + (T - T_G)}\right)$$

C_1 und C_2 sind die Stoffkonstanten und T_G ist die Glas-temperatur des Polymers. Mit Hilfe des Ein-Elektronen-Trap-Modell können die Glowkurven von Polymeren beschrieben werden.

3.2.2.2 Tunnel-Modell

Neben dem Ein-Elektronen-Trap-Modell existieren andere Modelle, auf die nur kurz eingegangen werden soll. Bei dem Tunnel-Modell handelt es sich um ein modifiziertes Ein-Elektronen-Trap-Modell, bei dem die Freisetzung der Elektronen aus den Haftstellen nicht über das LB, sondern direkt zu den Rekombinationszentren bzw. ins VB erfolgt [182-184]. Bei vielen Polymeren ergibt sich für die isotherme Lumineszenz bei $T < 100$ K eine Zerfallskinetik nach Gleichung 31:

Gleichung 31:
$$I(t) = \frac{I(t_0)}{(1 + \alpha \cdot t)}$$

Dieser experimentelle Befund läßt sich mit dem Tunnel-Modell erklären. Voraussetzungen, die in Verbindung mit dem Tunnelmodell gelten müssen, sind:

- 1.) Alle Elektronen-Haftstellen sind von gleichem Umfang und gleicher Höhe und haben die gleiche Aktivierungsenergie.
- 2.) Die Lumineszenzzentren sind fixiert und in einer so geringen Konzentration vorhanden, daß sie nicht miteinander wechselwirken können.
- 3.) Der Tunnel-Prozeß ist resonant, d. h. die Energie des Elektrons verändert sich während des "Tunnelns" nicht.

Die Abb. 6 zeigt ein Elektron, daß in einem Potential-schacht der Breite d in einem Abstand r_1 von einem Lumineszenzzentrum L (immobiles positives Ion) gefangen wurde. Das Potential des Bodens ist $-V_0$ und das Elektron hat eine Energie von E_0 . Das Elektron

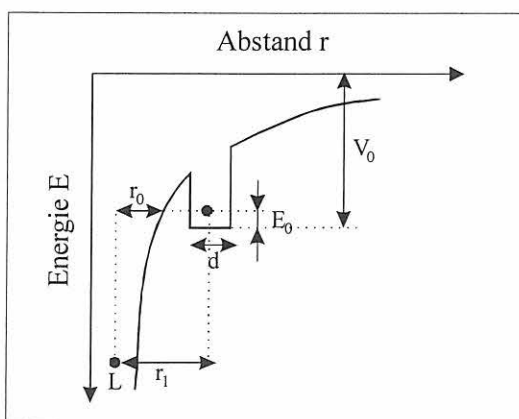


Abb. 6
Modell zum Tunnelde-trapping

tunnelt durch den Abstand $r_1 - r_0$, bis es die Coulomb-Potential-Energie-Kurve $U(r)$ (Gleichung 32), angezogen durch das positiv geladene Lumineszenzzentrum, trifft und mit dem Lumineszenzzentrum rekombiniert. Die Lebensdauer des gefangenen Elektrons in der Tiefe E_0 der Haftstelle ist dem reziproken Wert des quantenmechanischen Tunnelfaktors für den Durchgang durch eine Potentialbarriere proportional. Weiterhin bedeuten e die elektrische Ladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ die Dielektrizitätszahl des Mediums.

Gleichung 32:
$$U(r) = \frac{-e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Eine mathematische Behandlung dieses Problems führt zu einem t^{-1} -Gesetz für den isothermen Zerfall, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht [185].

Chang und Thioulouse postulierten, daß die Trapzustände in Grundzustand und sogenannte Tunnelzustände unterteilt sind, die zwischen dem Grundzustand der Haftstellen und dem LB liegen [186]. Eine Rekombination mit den Kationen erfolgt nur über die Tunnelzustände, die durch thermische Anregung erreicht werden können.

Anhand der Zerfallskinetik der isothermen Lumineszenz von Polymeren kann bestimmt werden, ob es sich um einen Tunnel-Prozeß handelt. Dabei sollte $I \sim 1/t$ bzw. $I \sim 1/(1+t)$ sein.

3.2.2.3 Weißbluth-Modell

Beim Weißbluth-Modell handelt es sich um ein Molekülmodell [187]. Die Elektronentraps liegen unterhalb der ersten elektronisch angeregten Triplett- bzw. Singulettzustände, T_1 bzw. S_1 der Moleküle. Direkte Übergänge der Elektronen aus diesen Haftstellen in den Grundzustand sind verboten. Durch thermische Anregung können die Elektronen aus diesen Haftstellen in die S_1 bzw. T_1 -Zustände gelangen und von dort aus unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Dieses Modell, welches von Weißbluth entwickelt und von Tataka und Cooke modifiziert wurde, kann die TL von z. B. Biomolekülen sehr gut erklären [188,189].

3.2.2.4 Radikal-Radikal-Wechselwirkungsmodell

Das Radikal-Radikal-Wechselwirkungs-Modell beruht auf einer Radikal-Radikal-Rekombination und einer Radikation-Elektron-Rekombination [190]. ESR-Messungen zeigen, daß bei Polymeren dieser Prozeß bei höheren Temperaturen eine wesentliche Rolle spielt, da die Beweglichkeit der Radikale bei höheren Temperaturen zunimmt und somit eine Rekombination möglich wird [116].

3.2.2.5 Vergleich der Modellvorstellungen

Die verschiedenen Modellvorstellungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Zur Natur der Haftstellen gibt es verschiedene Annahmen. Alle Haftstellen haben entweder die gleiche Aktivierungsenergie und die thermische Energie des Elektrons unterliegt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung, oder es gibt verschiedene diskrete Trapzustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien; oder aber es existiert eine breite Energieverteilung der Trapzustände und somit auch eine breite Aktivierungsenergieverteilung.
2. Die Haftstellen können in vier verschiedene Haupttypen unterteilt werden: Hohlraum-Traps, Neutralmoleküle mit einer positiven Elektronenaffinität, freie Radikale und Moleküle oder Molekülgruppen, die Elektronen einfangen können.
3. Wenn die Probe erhitzt wird, können sich die Elektronen aus ihren Haftstellen entweder durch thermische Anregung oder durch das Aufbrechen der Haftstellen infolge von Kettenbewegungen oder durch das Tunneln durch die Potentialbarrieren, die mit den Haftstellen assoziiert sind, befreien. In den ersten beiden Fällen kann ein Retrapping erfolgen.
4. Das Ergebnis der Rekombination ist ein angeregtes neutrales Molekül, das unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen kann. Dabei kann es sich um eine Rekombination von Elektronen und immobilen positiven Löchern oder aber um eine Rekombination immobil negativer Ionen und gefangener positiver Löcher [191] handeln. Des Weiteren wird auch die Rekombination zwischen elektrisch neutralen Teilchen, z. B. Radikalen, diskutiert.

3.2.3 Charakterisierung von Polymeren durch Thermolumineszenz

Die integrale Glowkurve kann zur Identifizierung eines Polymers verwendet werden, da die Glowkurve eine Art „Fingerprint“ darstellt. Weiterhin können anhand der Glowkurven Aussagen über die molekulare Beweglichkeit von Kettensegmenten getroffen werden und Relaxationsgebiete, Strukturübergänge in Polymeren sowie Glastemperaturen bestimmt werden.

Weitere Informationen können erhalten werden:

1. Es können charakteristische Eigenschaften der Haftstellen ermittelt werden, wie z. B. Einfangsquerschnitte, thermische Entweichraten und Aktivierungsenergien.
2. Die spektrale isotherme Lumineszenz bei 80 K und im Bereich der Glowpeaks kann Aussagen über die emittierende Spezies geben.
3. Aus dem zeitlichen Verlauf der isothermen Lumineszenz kann die Reaktionskinetik bestimmt werden.
4. Weitere ergänzende Aussagen können durch die Verwendung verschiedener Anregungsarten, z. B. UV-, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen, erhalten werden.
5. Durch die Anwendung spezieller Temperatur-Zeit-Programme können sich überlappende Peaks in der Glowkurve voneinander separiert werden [192]. Es handelt sich dabei um Methoden, wie die partielle Anregung bei verschiedenen Temperaturen, das thermische Ausheilen der Haftstellen und das fraktionelle Aufheizen nach verschiedenen Temperaturprogrammen. Bei der Methode der partiellen Anregung wird die Anregungstemperatur so hoch gewählt, daß die Haftstellen, die zu dem Tieftemperaturpeak führen, nicht besetzt werden. Beim partiellen Aufheizen wird die Probe schrittweise auf immer höhere Temperaturen erhitzt und wieder abgekühlt, so daß sich überlagernde Peaks oder Schultern entfaltet werden können. Beim thermischen Ausheilen wird die Probe bis zum ersten Maximum aufgeheizt; diese Temperatur wird dann beibehalten bis die Intensität abgeklungen ist. Dann wird bis zum zweiten Maximum aufgeheizt, etc. Auch hierbei können sich überlagernde Peaks separiert werden und Rückschlüsse auf die Art der Haftstellen (Energieverteilung) gezogen werden.

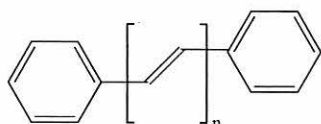
Ein prinzipieller Nachteil der TL besteht darin, daß der unmittelbare Einfang bzw. die thermische Freisetzung der Ladungen nicht gemessen werden kann, sondern nur der sich anschließende Rekombinationsprozeß. Diese Tatsache erschwert natürlich auch die Aufklärung der Natur der Haftstellen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Proben

4.1.1 Stilbenverbindungen

Als Modellsbstanz für Poly(p-phenylvinylene) wurden verschiedene Stilbene und verwandte Verbindungen, die sich durch die Anzahl der Doppelbindungen unterscheiden, eingesetzt.



1a: n=1

1b: n=2

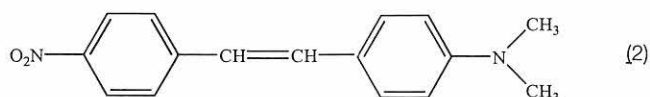
1c: n=3

1d: n=4

Trans-Stilben (1a) kann dabei als einfachste, hinreichend stabile Modellsbstanz für die Poly(p-phenylvinylene) aufgefaßt werden, da es genau einer Wiederholungseinheit der Poly(p-phenylvinylene) mit einer Phenylgruppe entspricht. Mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen im Stilben, von (1a) bis (1d), wird die effektive Konjugationslänge der Poly(p-phenylvinylene) angenähert.

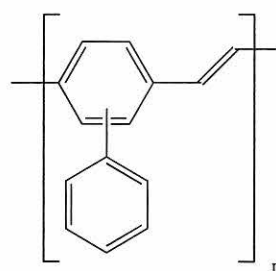
(1a) wurde von der *Fa. Merck*, Darmstadt, 1,4-Diphenylbutadien, *DPB*, (1b) und 1,4-Diphenylhexatrien, *DPH*, (1c) wurde von der *Fa. Riedel-deHaën*, Seelze, bezogen. Die untersuchte Verbindung mit der höchsten Anzahl von Doppelbindungen ist 1,4-Diphenylotatetraen, *DPO*, (1d) von der *Fa. Ferak*.

Als weitere Modellsbstanz wurde ein substituiertes Stilben, Dimethylaminonitrostilben, *DANSt* (2), eingesetzt, welches Donator-Akzeptor-Eigenschaften besitzt.



4.1.2 Poly(pphenylphenylenvinylen), P-PPV

P-PPV 3 wurde von *A. Greiner*, Marburg, durch eine Palladium katalysierte Kopplung von 2,5-Dibrombiphenylen mit Ethylen (Heck-Reaktion) synthetisiert [193]. Wegen der unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten des Ethylens an das 2,5-Dibrombiphenylen ergeben sich drei mögliche Diaden, die sich aus den Stellungsmöglichkeiten der Phenylsubstituenten zur Hauptkette ergeben; in der Strukturformel wird dies durch die Unbestimmtheit der Substitutionsstellen angedeutet [194].

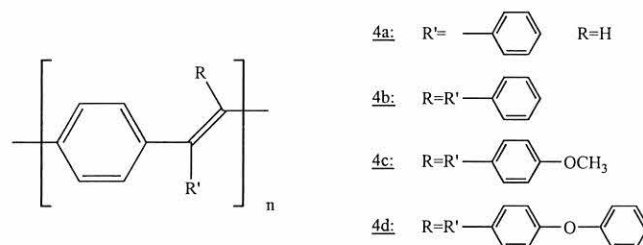


(3)

Das Polymer weist bezüglich der C=C-Doppelbindung all-*trans*-Konfiguration auf. Die Molmasse beträgt $M_w = 4500$ g/mol (GPC-Messungen). Das feste Polymer ist vollständig amorph, während in der Schmelze anisotrope und isotrope Domänen beobachtet wurden [195]. Die Glasstemperatur beträgt 418 K (DSC-Messungen).

4.1.3 Poly(p-phenylvinylene)-Derivate

Die verschiedenen substituierten Poly(p-phenylvinylene) 4a bis 4d wurden von *H. H. Hörhold*, Jena, zur Verfügung gestellt. Die verschiedenen Synthesewege sind publiziert [196].



Poly(1,4-phenylen-1-phenylvinylen), MP-PPV

4a wird über thermische Dehydrochlorierung des geminalen (α,α -Dichlor- α -phenyl)xylole mit Hilfe von Pyridin hergestellt. Die Molmasse beträgt $M_w = 14300$ g/mol (GPC-Messungen). Die Glasstemperatur beträgt $T_g = 465$ K, wie DSC-Messungen zeigen.

Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylen), DP-PPV

4b wird mittels Dechlorierung durch reduktive Kopplung des zweifach geminalen 1,4-Bis(α,α -dichlorbenzyl)benzols dargestellt. Die Molmasse beträgt $M_w = 20000$ g/mol (GPC-Messungen), während die Schmelztemperatur mit Hilfe der DSC zu 530 K bestimmt wurde.

Poly(1,4-phenylen-1,2-di(4-methoxy)benzylphenylvinylen), DMOP-PPV

Die Synthese von 4c erfolgte analog zu der von DP-PPV. Das entsprechende Monomer war 1,4-Bis(a,a-

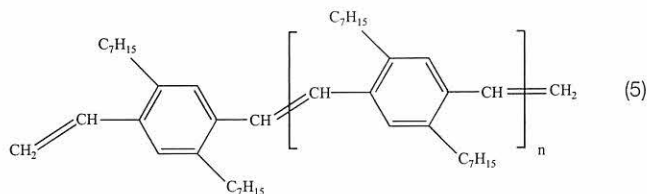
dichlor(4-methoxy)benzyl)benzol. Die Glas-temperatur liegt bei 500 K (DSC-Messungen), und die Molmasse beträgt $M_w = 19000$ g/mol (GPC-Messungen).

Poly(1,4-phenylen-1,2-di(4-phenoxy)benzyl-phenylvinylen), DPOP-PPV

4d wurde analog der Synthese von 4b mit dem entsprechenden Monomer 1,4-Bis(a,a-dichlor(4-phenoxy)benzyl)benzol hergestellt. Die Molmasse beträgt $M_w = 26000$ g/mol (GPC-Messungen) und die Glas-temperatur ist $T_G = 430$ K (DSC-Messungen).

Poly(2,5-Diheptyl-1,4-divinylphenylen), DHep-PPV

Von E. Thorn-Csanyi, Hamburg, wurde ein alkylsubstituiertes Poly(divinylphenylen) (5) zur Verfügung gestellt. Das Homopolymer von 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol hat einen Oligomerisationsgrad von ca. 8-10. Die Kristallisationstemperatur beträgt 458 K und die Schmelztemperatur beträgt 465 K (DSC-Messungen).



4.1.4 P-PPV in verschiedenen Polymermatrizes

Die niedermolekularen Modellsubstanzen sowie das Poly(p-phenylphenylvinylen) wurden in verschiedene Polymermatrizes eingebettet. Zu den ausgewählten Polymermatrizes gehörten:

Polystyrol

Polystyrol *PS 168* wurde von der Fa. BASF mit einer Molmasse von $M_w = 47000$ g/mol bezogen. Durch dreimaliges Umfällen von Toluol in Methanol können Verunreinigungen weitestgehend ausgeschlossen werden.

Polycarbonat

Es wurden zwei verschiedene Polycarbonate mit der Typenbezeichnung *Makrolon 2808* und *EBG-6081-1* von der Fa. Bayer verwendet. Zum einen handelt es sich um ein handelsübliches Bisphenol-A-Polycarbonat ohne Additive (PC) und zum anderen handelt es sich um ein aliphatisches Polycarbonat (PCE).

PC (*Makrolon 2808*) ist ein Polymer auf Basis des Bisphenol-A [2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)propan] mit Phenol-Endgruppen und einer relativen Lösungsviskosität $\eta_{rel} = 1,29$. Die Molmasse beträgt $M_w = 46200$ g/mol (GPC-Messungen).

PCE (*EBG 6081-1*) wurde über Schmelzmesaus Hexan-1,6-diol und Diphenylcarbonat synthetisiert; als Endgruppen sind demzufolge aliphatische OH-Gruppen oder Phenylcarbonatgruppen enthalten. Die Kristallisationstemperatur liegt bei 280 K, die Schmelztemperatur bei 338 K, die Glas-temperatur bei 223 K (DSC-Messungen). Die relative Lösungsviskosität ist $\eta_{rel} = 1,261$. Die Molmasse beträgt $M_w = 5550$ g/mol (GPC-Messungen).

Polysiloxan

Bei dem verwendeten Polysiloxan PSI handelt es sich um ein vernetztes Polysiloxan von der Fa. Wacker. Es wird hergestellt, indem *DEHESIVE® 920*, ein Dimethylsiloxan mit Vinylgruppen, vorgelegt wird. Die katalysierte Vernetzung erfolgt dann mit dem Vernetzer *V90*, ein Polydimethylsiloxan mit Hydrogengruppen, und einem Katalysator *0006677 WACKER KATALYSATOR OL*, einem Platinkomplex in Polydimethylsiloxan. Das Polysiloxan wurde ohne Lösungsmittelzusatz im Verhältnis von *DEHESIVE® 920* zu Vernetzer zu Katalysator 100/4/1 hergestellt. DSC-Messungen ergaben eine Glas-temperatur von 155 K und eine Kristallisationstemperatur von 223 K. Torsionspendel-Messungen bestätigten die Glas-temperatur von 155 K.

Poly(methylmethacrylat)

Poly(methylmethacrylat) wurde von der Fa. Röhm bezogen. Dabei handelt es sich um ataktisches PMMA, welches mehrfach von Toluol in Methanol umgefällt wurde.

4.2 Probenpräparation

Die reinen Modellsubstanzen sowie die reinen konjugierten Polymere wurden durch die "Spincoating"-Technik zu dünnen Schichten verarbeitet. Die verschiedenen Chromophor/Polymermatrix-Mischungen, im nachfolgenden werden diese als Blends bezeichnet, wurden dagegen als freitragende Filme hergestellt. Alle hergestellten Filme wurden 24 h bei 200 mbar in einem Trockenschrank bei Raumtemperatur gelagert und somit weitgehend vom restlichen Lösungsmittel befreit. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, immer unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gelagert.

Gegossene Filme

Bei allen Blends wurden zunächst beide Komponenten je nach Verhältnis zueinander ausgewogen und in wenig Lösungsmittel (beim Chromophor etwa 2-5 ml, bei den Matrizes etwa 10-15 ml) gelöst. In Lösung wurden beide Komponenten zusammengebracht und mit einem Magnetrührer etwa 15 min gerührt. Danach wurde die Lösung mit Hilfe einer Spritze mit aufgesetzten Filter (0.2 μ m) in ein Verdunstungsgefäß ge-

bracht. Die Verdunstungsgefäße bestanden aus Glasplatten, die mit einem aufgesetzten Glasrohr verklebt waren. Über verschiedene Abdeckungsmöglichkeiten des Verdunstungsgefäßes konnte auch die Abdampfgeschwindigkeit des Lösungsmittels variiert werden. Wenn nicht anders angegeben, betragen die Filmdicken etwa 100 µm. Die Dicken wurden mit einer Mikrometerschraube bestimmt.

Spincoating-Filme

Zur Herstellung dünner Filme mit Hilfe der "Spincoating"-Technik dienten Lösungen mit etwa 30 g/l Chromophor in Methylenchlorid. Von der Lösung wurden einige Tropfen auf eine Glasscheibe (*Spectrosil*®-Quarzglas von der *Fa. Thermal Quarz-Schmelze GmbH*, Durchmesser 10 mm, Dicke 1 mm) gegeben, die auf einem motorgetriebenen Rotationsteller (Bau: Abteilungswerkstatt: BAM Berlin) zentriert war. Nachdem die Scheibe vollständig mit Lösung bedeckt war, wurde die Rotationsfrequenz erhöht, so daß das Lösungsmittel schnell verdampfte. Teilweise wurden bessere Homogenitäten erreicht, wenn die Lösung direkt ohne Rotation auf die Glasscheibe getropft wurde. Die Dicken der Folien liegen zwischen 0.5 -5 µm und wurden mit Hilfe der Gewichts-differenzbestimmung (zwischen Glasscheibe und Glasscheibe mit Film) und mit einem Schichtdickenmeßgerät bestimmt. Für die TL-Messungen wurden anstatt von Glasscheiben speziell angefertigte Aluminium-Plättchen (Dicke 2 mm, Fläche 15 mm²) verwendet.

4.3 Meßmethoden

4.3.1 Chemilumineszenz-Methode

Die Probenkammer, in der sich die zu untersuchende Substanz befindet, besteht aus einem Messingquader mit einem kreisförmigen Quarzfenster von 6 mm Durchmesser. Über Heizwiderstände, die die Probe umgeben, wird die Probe auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Thermostaten. Mit Hilfe der an der Spannungsquelle vorgegebenen Spannung, lassen sich verschiedene Aufheizraten realisieren. Diese liegen zwischen 3 bis maximal 8 K/min. Das emittierte Licht gelangt durch das Quarzfenster der Probenkammer zum peltiergekühlten (-20 °C) Photomultiplier von der *Fa. Hamamatsu*. Dort werden dann die Lichtpulse zu Strompulsen, die wiederum im nachgeschalteten Vorverstärker zu Spannungspulsen umgewandelt werden. Der Diskriminator trennt danach unerwünschte Untergrundsignale mit einer Schwellwert-Abtrennung. Die erhaltenen Impulse werden gezählt und für eine veränderbare Zeitperiode addiert und von einem PC ausgelesen [70].

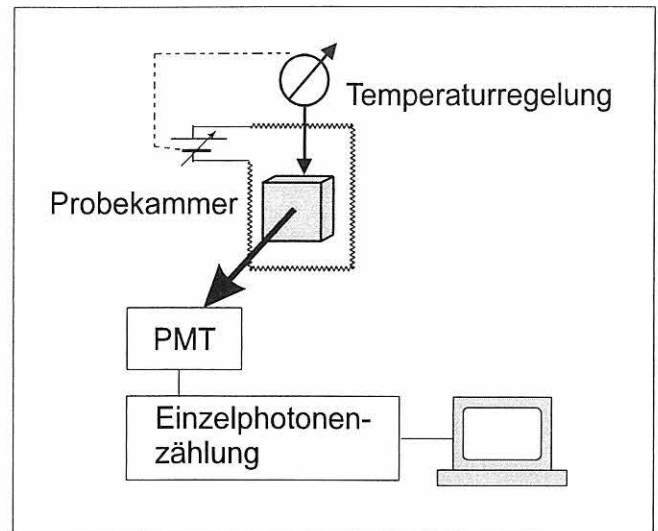


Abb. 7
Schematischer Aufbau der CL-Apparatur

Die CL-Messungen (Abb. 7) finden unter Luft statt, und die Proben können bis etwa 460 K aufgeheizt werden. Die Aufheizrate beträgt, wenn nicht anders angegeben, etwa 4 K/min. Mit veränderbaren Temperaturprogrammen können verschiedene Aufheizzyklen und somit die dynamische temperaturabhängige CL gemessen werden. Neben der temperaturabhängigen CL kann auch die zeitabhängige isotherme CL erhalten werden. Die bei bestimmten Temperaturen gemessene isotherme CL kann Aufschluß über zeitabhängige CL-Prozesse geben.

4.3.2 Thermolumineszenz-Methode

Die Probe befindet sich in einer Hochvakuumkammer unter einem Druck von etwa 10⁻⁵ mbar. Bei Anregungen unterhalb der Raumtemperatur kann so ein Vereisen der Proben durch Ausfrieren der Luftfeuchtigkeit verhindert werden. Der Pumpenstand ist mit Kühlfallen ausgestattet, damit eine Kontamination mit Öldämpfen unterbunden wird. Als Anregungsquelle dienen eine UV-(Hg)-Lampe oder eine Elektronenstrahlröhre. Beide Anregungsquellen sind in der TL-Apparatur austauschbar. Die UV-Bestrahlung der Probe erfolgt über ein Quarzfenster im Rezipienten von außen. Die Probe wird über eine Temperiereinrichtung zunächst gekühlt und im späteren Verlauf der Messung aufgeheizt. Die Aufheizrate wird über eine Spannungsregelung der Heizwicklung festgelegt und beträgt, wenn nicht anders angegeben, etwa 5 K/min. Das bei einer bestimmten Temperatur emittierte Licht wird über ein Glasfaserkabel zum peltiergekühlten Photomultiplier von der *Fa. Hamamatsu* übertragen und über eine Einzelphotonenzählleinrichtung registriert. Die Daten werden über ein PC-gesteuertes Programm erfaßt und aufgenommen [12].

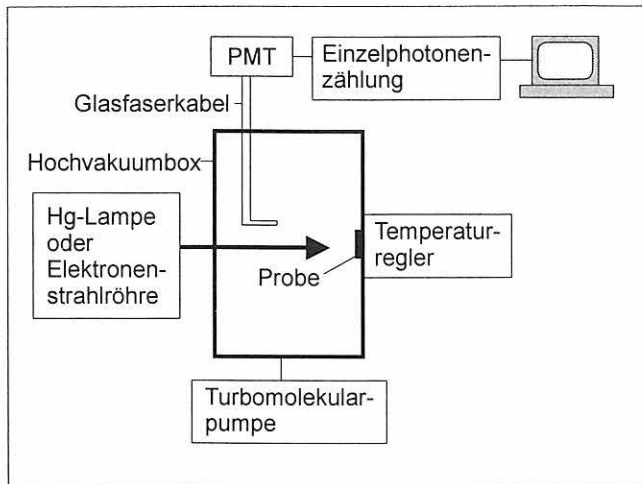


Abb. 8
Schematischer Aufbau der TL-Apparatur

Anregungsquellen

Während die UV-(Hg)-Lampe und die Elektronenstrahlröhre in der Apparatur (Abb. 8) austauschbar sind, wurden die mit g-Strahlung angeregten Proben extern bestrahlt. Die Anregung erfolgte bei Raumtemperatur. Dafür wurde eine ^{60}Co -Quelle aus der Abteilung I.3 der BAM genutzt. Die Bestrahlungsapparatur bestand aus der ^{60}Co -Quelle und einem Abstandhalter zur Probe. Die unterschiedlichen g-Bestrahlungsdosen wurden durch unterschiedliche Bestrahlungszeiten bei gleichbleibendem Abstand (1cm) zur ^{60}Co -Quelle erreicht. Nach erfolgter g-Bestrahlung wurden die Proben in der TL-Apparatur aufgeheizt. Der Zeitraum zwischen Bestrahlungsende und Aufheizprozeß betrug etwa 10 Minuten.

Hg-Lampe: HBO 200 W/4 von der Fa. Osram

Die Bestrahlungen der Proben erfolgten ohne zusätzliche Filter im Strahlengang. Das UV-Licht wurde so fokussiert, daß die bestrahlte Probenfläche einen Durchmesser von etwa 5 mm hatte. Die spektrale Intensitätsverteilung der Hg-Lampe liegt überwiegend zwischen 300 bis 600 nm. Es wurden Bestrahlungszeiten zwischen 1 bis 20 min gewählt.

Elektronenstrahlröhre:

EGPS-14B von der Fa. Kimball Physics Inc.

Der Elektronenstrom wurde über ein *Electrometer 610 C* von der Fa. Keithley Instruments auf $0,3 \cdot 10^{-7}$ A eingestellt. Die Strahlspannung konnte zwischen 2 bis 10 keV variiert werden. Die bestrahlte Fläche betrug etwa 2 bis 4 mm². Die Bestrahlungszeiten lagen zwischen 30 s und 20 min.

^{60}Co -Quelle: Punktquelle vom 13.4.1987 mit einer Halbwertszeit von 5,2 a und einer Energie von 1,17 MeV und 1,33 MeV. Die Aktivität betrug zur Zeit der Messungen etwa 195000 Bq.

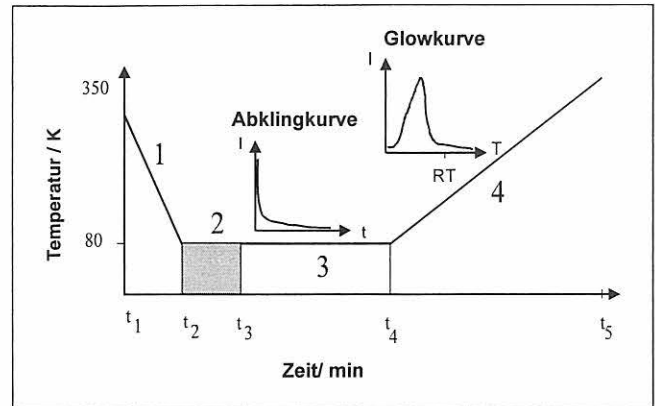


Abb. 9
Ablauf einer TL-Messung

Meßtechnik

Ein typischer Ablauf einer TL-Messung ist in der Abb. 9 wiedergegeben. Zunächst wird die Probe auf 80 K abgekühlt (1) und bei dieser Temperatur bestrahlt (2). Die Lichtemission unmittelbar nach Beendigung der Anregung bei konstanter Temperatur wird als isotherme Lumineszenz bezeichnet und wird in der Abklingkurve registriert (3).

Wenn die Intensität nahezu abgeklungen ist, wird mit einem Aufheizprozeß begonnen. Die Registrierung der Temperaturabhängigkeit der Lichtemission liefert die Glowkurve (4), die für jedes Polymer charakteristisch ist.

Spektrale Analyse der isothermen TL

Zur Untersuchung der spektralen Verteilung der isothermen Lumineszenz wurde eine zweite TL-Apparatur aufgebaut. Der apparative Aufbau ist in der Abb. 10 wiedergegeben:

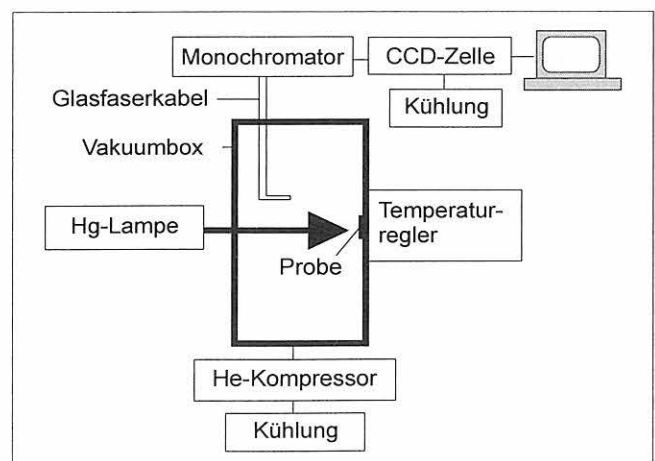


Abb. 10
Schematischer Aufbau der TL-Apparatur zur spektralen Analyse

Die Probe befindet sich in einer Vakuumkammer bei einem Druck von 10^{-3} mbar und kann bis etwa 10 K gekühlt werden. Als Anregungsquelle dient eine UV-(Hg)-Lampe.

Nach erfolgter UV-Anregung, die über einen Shutter reguliert wird, gelangt das von der Probe emittierte Licht über ein Glasfaserkabel zum Monochromator und zu einer nachgeschalteten, gekühlten CCD-Zelle von der *Fa. LOT-Oriel*. Das Signal wird spektral und zeitlich aufgelöst. Über einen Temperaturregler können die spektralen Abklingkurven isotherm bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 10 K bis etwa 320 K registriert werden.

4.3.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden

Fluoreszenz

Die Fluoreszenzspektren (Anregungs- und Emissionsspektren) wurden mit einem *MPF-44A-Spektralfluorimeter* der *Fa. Perkin-Elmer* bei angegebenen Spaltbreiten (s_{ex} und s_{em}) aufgenommen. Die Datenaufnahme sowie die Steuerung der Schrittmotoren für den Antrieb der Monochromatoren erfolgte mit dem Tischrechner *CBM 3032* der *Fa. Commodore*. Für die Messung polarisierter Fluoreszenzspektren wurden zusätzlich rechnergesteuerte Polarisatoren im Anregungs- und Emissionsstrahlengang verwendet (Selbstbau: Werkstatt Universität Kaiserslautern).

Gleichung 33:
$$r = \frac{I_{vv} - I_{vh}}{I_{vv} + 2 \cdot I_{vh}}$$

Der Polarisationsgrad wird nach der Gleichung 33 nach Korrektur der Polarisationsrichtungsempfindlichkeit der Apparatur berechnet. Dem Index ist die vertikale (v) bzw. die horizontale (h) Stellung der beiden Polarisierungen zugeordnet.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Absorptionsspektren wurden in einem Zweistrahlphotometer (gegenüber Luft im Referenzstrahlengang) *DMR 10 Spektrometer* der *Fa. Zeiss* in Extinktion mit einer Spaltbreite von 1 mm aufgenommen.

GPC

GPC-Messungen wurden an einem Chromatograph *150-CALC/GPC* der *Fa. Waters* durchgeführt. Die Anlage ist mit zwei PSS SDV5 μ -Styragel Säulen linearer Porengrößenverteilung und einem Brechungsindex (RI)- sowie einem Absorptions (UV)-Detektor ausgerüstet. Die Flußrate betrug 1,0 ml/min, und als Elutionsmittel wurde ein Gemisch aus 98 Vol.% Chloroform und 2 Vol.% Hexafluorisopropanol verwendet.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die MS-Spektren wurden an einem *Kratos Kompact MALDI III* der *Fa. Shimadzu* aufgenommen. Die Be-

schleunigungsspannung betrug 20 kV, die Laserwellenlänge 337 nm und die Pulsdauer 3 ns.

DSC

Die DSC-Messungen erfolgten mit der DSC-Meßeinrichtung *DS-Calorimeter C220* der *Fa. Seiko* bei Heizraten zwischen 5 und 10 K/min in offenen Aluminium-Tiegeln.

Torsionspendel

Die Torsionspendel-Messungen wurden an einem *ATM 3*-Gerät der *Fa. Myrenne* bei Heizraten von 1 K/min durchgeführt.

ESCA

Die ESCA-Messungen wurden mit einem *SAGE 150*-Gerät der *Fa. Specs* durchgeführt. Zur Anregung wurde eine MgK α /AlK α -Röntgenstrahlung eingesetzt.

FTIR-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden am *FT-IR-Spektrometer 800* der *Fa. Nicolet* mit einer Golden Gate-Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit bzw. mit einer 6fach-Reflexions-ATR-Einheit (Ge-Kristall) durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Stilbene-Modellsubstanzen für Poly(p-phenylenvinylene)

Die Stilbene gehören zu den am besten untersuchten Verbindungen in der mechanistischen und präparativen Photochemie [197]. Chemi- bzw. Thermolumineszenzuntersuchungen von Stilbenen sind hingegen nicht bekannt [52]. Die chemische Struktur der Stilbene ist der Wiederholungseinheit in den Poly(p-phenylenvinylene) sehr ähnlich. Aus diesem Grund sollten die Stilbenverbindungen als Modellsubstanzen dienen. Zum einen wurde mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen in den Stilbenverbindungen von $n=1$ bis $n=4$, (1a-1d), die Konjugationslänge der Poly(p-phenylenvinylene) und damit das Polymerverhalten angenähert; zum anderen wurde der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität der Doppelbindung untersucht. Dabei diente DANSt 2 als Modellsubstanz. Diese Donator-Akzeptor-Verbindung wird häufig in Untersuchungen zur Frequenzverdopplung eingesetzt [198].

5.1.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

5.1.1.1 Einfluß der Konjugationslänge

Die untersuchten reinen Stilbenverbindungen (1a bis 1d) zeigen im untersuchten Temperaturbereich bis 450 K keine nachweisbare CL. Die Stilbene sind kristallin und haben verhältnismäßig hohe Dichten, so daß der Sauerstoff die Stilbene schwer oxidativ angreifen kann. Deshalb wurden die Stilbene in verschiedene Polymermatrizes, wie z. B. in Polycarbonat in einem Verhältnis Chromophor/Polymermatrix 1/100, eingebettet. Polycarbonat ist im Gegensatz zu vielen anderen Polymeren bis 450 K oxidationsstabil und zeigt in diesem Temperaturbereich keine CL (Kapitel 5.4.1.1).

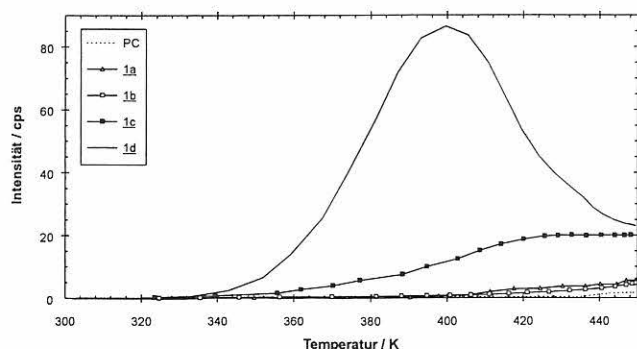


Abb. 11
Temperaturabhängige CL von Stilbenen (1a-1d) in PC (1/100)

Eingebettet in Polymermatrizes ist für die Stilbenverbindungen (1a-1d) eine deutliche CL nachweisbar, wobei mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen in den Stilbenen von $n = 1$ bis $n = 4$ die CL-Intensität exponentiell steigt und die thermooxidative Degradation bereits bei niedrigeren Temperaturen (Abb. 11) beginnt. Ursache könnte zum einen sein, daß mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen in den Stilbenverbindungen der Sauerstoff die Doppelbindungen aus Gründen der Elektrophilie besser angreifen kann; zum anderen könnte durch den oxidativen Angriff zwar der ursprüngliche Chromophor zerstört werden, aber mit zunehmender Konjugationslänge in den Stilbenverbindungen verbleibt die Möglichkeit, daß der angeregte Zustand effizient auf den restlichen Chromophor (nichtreagierte Doppelbindung) übertragen wird. Des Weiteren nimmt mit zunehmender Konjugationslänge die Oxidationsstabilität ab, da der der Oxidation vorangehende Radikalbildungsschritt mit zunehmender Konjugationslänge erleichtert wird.

Der zeitliche Verlauf der CL von DPO (1d) in PC im Verhältnis 1/100 ist in Abb. 12 wiedergegeben. Dabei handelt es sich um die Stilbenverbindung mit der höchsten Doppelbindungsanzahl. Die CL wurde für drei aufeinanderfolgende Aufheizzyklen gemessen. Beim ersten Aufheizen ist ein Aufheizpeak zu erkennen, während bei den nachfolgenden Aufheizzyklen nur ein deutlich niedrigerer Plateauwert erreicht wird. Der Aufheizpeak resultiert, wie später noch gezeigt wird, aus der Reaktion des Chromophors mit dem in der Probe gelösten Sauerstoff. Ist dieser verbraucht, ist die CL-Intensität hauptsächlich von dem externen Sauerstoff abhängig, der in die Probe hineindiffundiert. Die Stilbene (1a bis 1c) zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei der Intensitätsunterschied zwischen Aufheizpeak und Plateauwert beim DPO (1d) am deutlichsten zu erkennen ist.

Während das Intensitätsmaximum des Aufheizpeaks mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen in den

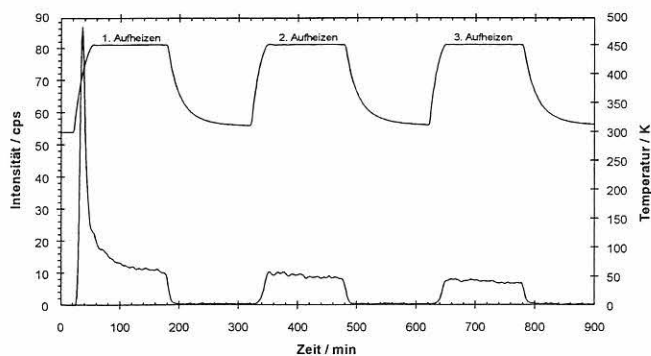


Abb. 12
Zeitabhängige CL von DPO (1d) in PC (1/100) für drei aufeinanderfolgende Aufheizzyklen

Stilbenen exponentiell ansteigt, steigt der CL-Plateauwert von 1a bis 1d nahezu linear. Die Konjugationslänge hat, wie die Modellsubstanzen zeigen, einen entscheidenden Einfluß auf die thermooxidative Stabilität. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß konjugierte Polymere aus Segmenten unterschiedlicher Konjugationslänge aufgebaut sind, die durch konformative Verzerrungen oder durch chemische Defektstellen getrennt sind [140]. Deshalb können diese mit oligomeren Modellverbindungen durchaus verglichen werden.

Es ist deshalb für die konjugierten Polymere, P-PPV und Poly(p-phenylenvinyl)-Derivate, ein Einfluß der effektiven Konjugationslänge auf die thermooxidative Stabilität in der Weise zu erwarten, daß die Segmente mit der höchsten Konjugationslänge am instabilsten sind.

Das zeitabhängige CL-Verhalten konnte, wie erwartet (Kapitel 1), mit keiner elementaren Reaktionskinetik erster oder zweiter Ordnung angepaßt werden. Dabei handelt es sich um ein komplexeres kinetisches Verhalten, welches im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden konnte.

UV/VIS-Absorptionsmessungen zeigen im Vergleich vor und nach der CL-Messung keine sichtbaren Veränderungen des Absorptionsspektrums des Chromophors im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm.

Auch Photolumineszenzmessungen an den Stilben-Blends zeigen nach der CL keine Unterschiede in den Anregungs- und Emissionsspektren im Vergleich zu der unbehandelten Probe.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten ebenfalls keine signifikanten Veränderungen der Chromophore nach der CL, weder im Carbonylbereich um 1700 cm^{-1} noch in den anderen Wellenlängenbereichen von 400 bis 4000 cm^{-1} , festgestellt werden.

Während dies für die UV/VIS-Absorptionsmessungen durch die Transmissionsgeometrie und die Mittelung über das gesamte Probenvolumen zu erwarten war, ist es für die anderen mehr oberflächensensitiven Methoden überraschend. Daraus läßt sich abschätzen, daß der oxidierte Anteil unter 1 Prozent liegen muß. UV/VIS-, Photolumineszenz- und IR-Messungen sind demnach zu unempfindlich, um die geringfügigen Oxidationen in den Stilbenverbindungen nachweisen zu können, während mit Hilfe der CL-Methode die thermooxidative Degradation schon bei sehr viel kleineren Anteilen detektiert werden konnte.

5.1.1.2 Substituenteneinfluß

Die reine Modellsubstanz DANSt 2 zeigt ebenfalls keine CL, da der Sauerstoff, aus denselben Gründen wie bei den Stilbenen, die Verbindung nicht angreifen kann. Die Donator-Akzeptor-Verbindung wurde deshalb in verschiedene Polymermatrizes eingebettet. In der

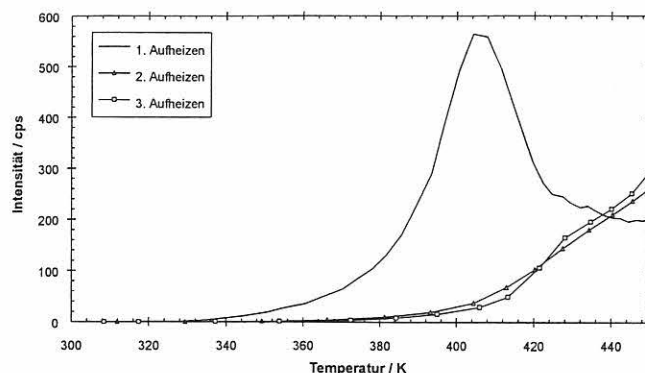


Abb. 13
Temperaturabhängige CL von 2 für 3 aufeinanderfolgende Aufheizzyklen

Abb. 13 ist die temperaturabhängige CL eines PC/DANSt-Blend im Verhältnis 1/100 für 3 aufeinanderfolgende Aufheizzyklen gezeigt.

In Analogie zu den Stilbenverbindungen (1a bis 1d) in PC tritt beim DANSt 2 in PC der Aufheizpeak nur im Verlauf des ersten Aufheizens auf, während für die nachfolgenden Aufheizzyklen nur ein geringerer Plateauwert erreicht wird. Im Vergleich zum trans-Stilben 1a zeigt DANSt jedoch für den Aufheizpeak eine deutlich höhere CL; ein Grund dafür ist, daß trans-Stilben 1a eine wesentlich geringere Fluoreszenzquantenausbeute und damit auch eine geringere Chemilumineszenzquantenausbeute besitzt. Allerdings beginnt die thermooxidative Degradation von DANSt in PC im Vergleich zum trans-Stilben bei sehr viel niedrigeren Temperaturen. Die Substituenten haben somit einen großen Einfluß auf den Radikalbildungsschritt und damit auch auf die thermooxidative Stabilität der Stilbene.

5.1.1.3 Einfluß der Matrix

Zur Prüfung der Hypothese, daß das Sauerstoffreservoir den Aufheizpeak für den Chromophor bestimmt, wurde DANSt in verschiedene Polymermatrizes eingebettet. In der Abb. 14 ist zu erkennen, daß die Polymermatrix einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des Chromophors hat.

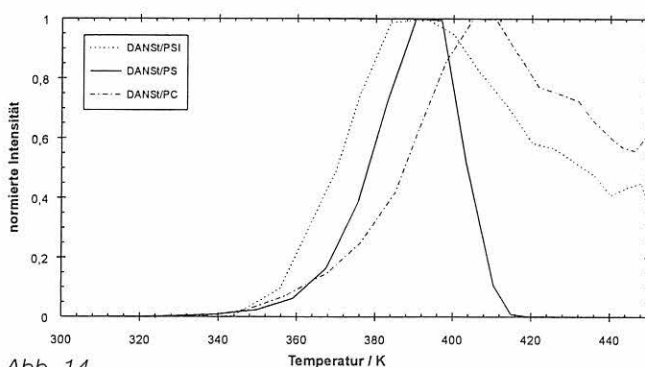


Abb. 14
Temperaturabhängige CL von DANSt 2 in verschiedenen Polymermatrizes im Verhältnis (1/100) in normierter Darstellung¹

Dabei nimmt die thermooxidative Stabilität des DANSt, beurteilt nach der Temperatur des Aufheizpeaks, in der Reihenfolge zu: PSI < PS < PC.

Polymermatrizeigenschaften, wie der Diffusionskoeffizient in Sauerstoff, der Löslichkeitskoeffizient in Sauerstoff und die Glasübergangstemperatur sind für diese Reihenfolge verantwortlich (Kapitel 5.4.2.1). PSI hat den größten Diffusionskoeffizienten in Sauerstoff, und im Vergleich zu den anderen Polymermatrizes beginnt die CL-Messung oberhalb des Glasüberganges, so daß die thermooxidative Degradation schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt und somit die thermooxidative Stabilität am niedrigsten ist.

Die über die Temperatur integrierten Intensitäten zeigen eine etwas andere Reihenfolge, die Intensität nimmt in der Sequenz: PSI<PC<PS zu. Hierfür spielt die Gesamtmenge des gelösten Sauerstoffes eine Rolle. Außerdem kann die Beteiligung der Polymermatrix an Löschprozessen mit eingehen. Eine weitere Ursache kann in der unterschiedlichen Bildung und Stabilisierung von Radikalen in den jeweiligen Polymermatrizes liegen (Kapitel 5.2.1.1).

5.1.1.4 Konzentrationseinfluß

Im DANSt-Molekül 2 gibt es zwei Positionen für einen Sauerstoffangriff, zum einen die Doppelbindung (1) und zum anderen die Methylgruppen am Stickstoff (2).

Würde der Sauerstoff die Doppelbindung angreifen, so würde der strahlende Chromophor zerstört werden. Bei kleiner Konzentration von DANSt in PC würde kein Partner für einen Energietransfer zur Verfügung stehen. Mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC kann deshalb ein nicht lineares CL-Verhalten erwartet werden.

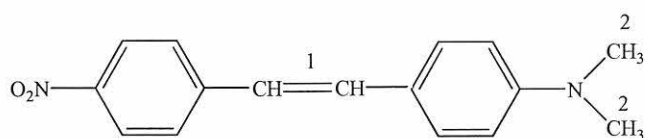


Tabelle 1

Zusammenstellung der Anregungs- und Emissionsmaxima und deren Polarisationsgrade der verschiedenen PC/DANSt-Blends bei Spaltbreiten von $s_{ex}/s_{em} = 3/3$

Konzentration DANSt [g/l] in PC	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]	r_{exc}	r_{em}
10 ⁻² vor der CL	447,9 (600) ²	593,8 (490) ²	0,124 (600) ²	0,191 (490) ²
10 ⁻² nach der CL	448,9 (600)	592,8 (490)	0,196 (600)	0,252 (490)
10 ⁻³ vor der CL	448,9 (600)	589,8 (490)	0,235 (600)	0,291 (490)
10 ⁻⁴ vor der CL	447,9 (600)	585,8 (490)	0,33 (600)	0,353 (490)
10 ⁻⁵ vor der CL	448,9 (600)	586,8 (490)	0,302 (600)	0,317 (490)

¹ Alle normierten Darstellungen sind nachfolgend auf das CL-Maximum normiert.

² Die in den Klammern stehenden Werte sind nachfolgend jeweils die für alle Proben gleichen Anregungs- bzw. Fluoreszenzwellenlängen.

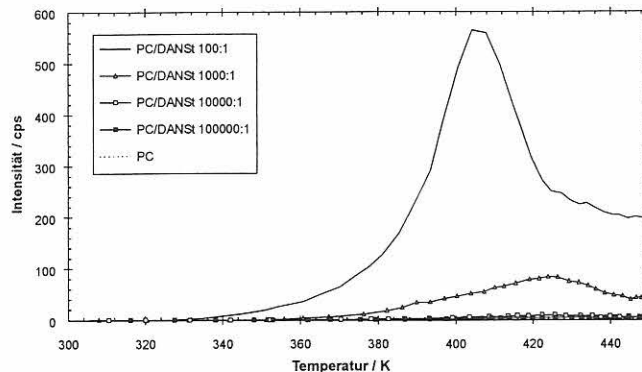


Abb. 15 Temperaturabhängige CL in Abhängigkeit der verschiedenen Konzentrationen von DANSt in PC

Werden dagegen die Methylgruppen oxidiert, so kann der angeregte Zustand effizient auf den strahlenden Chromophor (die Doppelbindung) übertragen werden, und es ist eine lineare Abhängigkeit der CL von der Konzentration des DANSt in PC zu erwarten. In Abb. 15 ist die temperaturabhängige CL in Abhängigkeit der verschiedenen Konzentrationen von DANSt in PC gezeigt. Das CL-Verhalten ist dabei mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC nahezu linear, so daß es sich hier demzufolge um eine bevorzugte Oxidation der Methylgruppen handelt.

Photolumineszenzuntersuchungen zeigen sowohl eine Abhängigkeit der Emissionsmaxima λ_{em} als auch eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades r_{exc} und r_{em} mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC, wie in Tabelle 1 zu erkennen ist (Kapitel 4.3.3). Mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC wird das Emissionsmaximum durch Reabsorption zunehmend zu höheren Wellenlängen verschoben. Ein deutlicheres Zeichen des EET (excitation energy transfer) ist jedoch die Abnahme des Polarisationsgrades. Die Lage des Anregungsmaximums ist dabei unabhängig von der Konzentration, während das Anregungsspektrum mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC breiter und unstrukturierter wird.

Bei einem Vergleich vor und nach der CL verändern sich die Anregungs- und Emissionsspektren der DANSt/PC-Blend (1/100) unsignifikant, während der Polarisationsgrad nach der CL deutlich ansteigt. Offensichtlich wird die Konzentrationsdepolarisation durch eine zumindest in der Oberfläche reduzierte Zahl effektiver Chromophore verringert, so daß in Übereinstimmung mit der Konzentrationsreihe der Polarisationsgrad abnimmt.

Trotz der diskutierten Form der Konzentrationsabhängigkeit der CL erfolgt also neben dem oxidativen Angriff auf die Alkylgruppen auch ein Abbau der Doppelbindungen.

5.1.1.5 Einfluß von Lagerungsbedingungen

Wird eine DANSt/PC-Probe (1/100) sieben Monate bei Raumtemperatur unter Stickstoff gelagert, so nimmt die CL-Intensität des Aufheizpeaks gegenüber einer luftgelagerten Probe ab. Dies ist eine weitere Bestätigung der Annahme, daß der Aufheizpeak aus der Reaktion des Chromophors mit dem gelösten Sauerstoff in der Probe stammt. Da nach sieben Monaten unter Stickstoff wenig gelöster Sauerstoff in der Probe ist, nimmt die CL-Intensität des Aufheizpeaks ab.

Eine siebenmonatige Lagerung der gleichen DANSt/PC-Probe (1/100) unter Luft und Licht bewirkt hingegen eine drastische Erhöhung der CL-Intensität um das 30fache gegenüber einer Probe, die unter Lichtausschluß gelagert wurde. Durch das Sonnenlicht und den Sauerstoff werden offenbar auch bei Raumtemperatur vermehrt reaktive Zentren, vermutlich Peroxide in den Blends, produziert, die bei thermischer Aktivierung die CL verstärken.

PC/DANSt-Blends, die (im Verhältnis 1/100) unter Lichtausschluß und unter Luft gelagert wurden, zeigen weiterhin eine Abhängigkeit der Temperatur des CL-Maximums von der Lagerungszeit, wie in *Abb. 16* zu erkennen ist. Mit zunehmender Lagerungszeit wird das CL-Maximum zu höheren Temperaturen verschoben, d. h. die thermooxidative Stabilität von DANSt

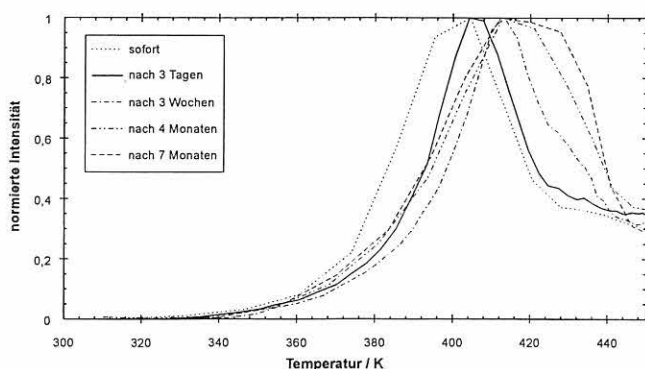


Abb. 16
Temperaturabhängige CL von PC/DANSt (1/100) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit unter Luft in Dunkelheit

nimmt zunächst zu. Nach einigen Wochen verändert sich die Temperaturlage des CL-Peaks jedoch nur noch unwesentlich, während der Aufheizpeak bei höheren Temperaturen verbreitert wird. Diese Temperaturabhängigkeit der CL von der Lagerungszeit wurde nur in PC-Blends gefunden, nicht aber in PS oder in PSI. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um reaktive Gruppen gemäß der Gleichung 9 bis Gleichung 12 handelt, die von Relaxationsbewegungen des PC stabilisiert wurden, so daß ihre Aktivierung einer höheren Temperatur bedarf. Ein ähnlicher Effekt wird im Kapitel 5.4.2.1 diskutiert.

Alle untersuchten DANSt/Polymermatrix-Blends zeigen mit zunehmender Lagerungszeit unter Luft und unter Lichtausschluß eine geringfügige Intensitätsabnahme des CL-Maximums, da schon bei Raumtemperatur eine geringe CL stattfindet, so daß mit zunehmender Lagerungszeit die reaktivsten Gruppen mit dem gelösten Sauerstoff bereits abgereagert haben.

Die Lagerungsbedingungen haben somit einen großen Einfluß auf die thermooxidative Stabilität von DANSt. Durch die Wahl geeigneter Lagerungsbedingungen, wie z. B. die Lagerung unter Stickstoff und unter Lichtausschluß, kann diese Stabilität entscheidend erhöht werden.

5.1.1.6 Isotherme CL

Mit Ausnahme der PC/DANSt-Blends zeigen alle untersuchten Polymermatrix/DANSt-Blends während der isothermen CL bei 450 K, in Analogie zu den Stilbenverbindungen (*1a* bis *1d*), geringere Plateauwerte. Die PC-Blends zeigen dagegen ein besonderes isothermes CL-Verhalten bei 450 K. Während der isothermen CL tritt nach einer Induktionszeit von etwa 10 h ein sehr breites CL-Maximum auf, das nur langsam abklingt (*Abb. 17*). Dieses isotherme CL-Verhalten erinnert an PA bzw. an die Polyolefine, bei denen sich der Oxidationsprozeß sehr langsam über das gesamte Polymer ausbreitet, sobald sich Radikale gebildet haben. Die Abnahme der Intensität ergibt sich aus der Verarmung an oxidierbaren Polymeren.

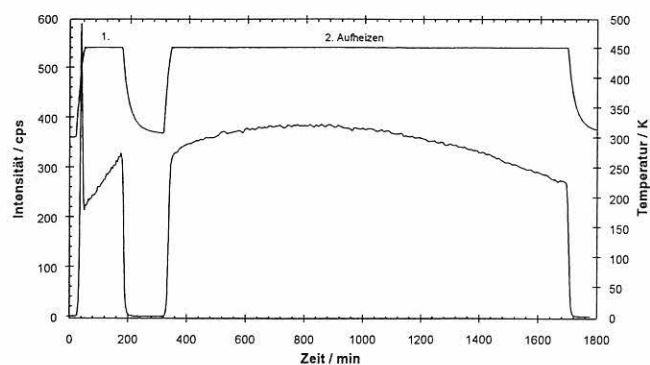


Abb. 17
Zeitabhängige CL von DANSt in PC (1/100) für zwei aufeinanderfolgende Heizzyklen

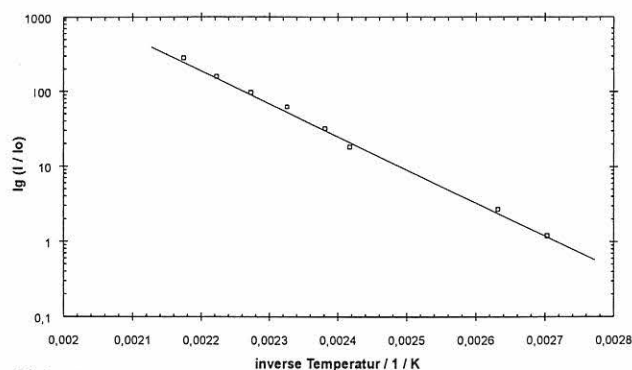


Abb. 18
Arrhenius-Auftragung der gemittelten Plateauwerte bei verschiedenen Temperaturstufen von DANSt/PC (1/100)

Wird die isotherme CL bei verschiedenen Temperaturen gemessen (es wurde über 4 h gemittelt), können die erhaltenen Intensitätswerte in einem Arrhenius-Diagramm als $\log I/I_0$ gegen die inverse Temperatur $1/T$ aufgetragen (Abb. 18) und die Prozesse mit den dazugehörigen Aktivierungsenergie bestimmt werden. Während der isothermen CL bei unterschiedlichen Temperaturstufen befindet sich das System in einem stationären Zustand. Aus der Arrhenius-Auftragung wird ersichtlich, daß es sich hierbei um einen einzigen Prozeß handelt, der eine Aktivierungsenergie von -84 kJ/mol besitzt.

5.1.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung

5.1.2.1 UV-Anregung

Alle untersuchten reinen Stilbene (1a bis 1d) sowie DANSt (2) zeigen nach UV-Anregung keine TL. Auch die untersuchten Chromophor/Polymermatrix-Blends zeigen keine TL nach UV-Anregung; desgleichen weder die verschiedenen Stilben-Blends (1a bis 1d in PC) noch die DANSt-Blends (in PC, PS) noch verschiedene andere Farbstoff-Blends (wie z. B. HDIC-Jodid in PS und PC). Selbst nach Variation der Matrizes (PC, PS, PCE) und nach Variation der Konzentrationsverhältnisse zwischen Chromophor und Polymermatrix von $1/10$ bis $1/10^6$ sowie nach Variation der Bestrahlungszeit von 10 s bis 20 min konnte keine TL detektiert werden. Das UV-Licht führt zu angeregten Zuständen, die zwar mit einer Elektronenverschiebung im Molekül verbunden sind, aber möglicherweise nicht zu einer Ladungstrennung führen. Eine mögliche Ladungstrennung wird wahrscheinlich noch während der Anregung durch eine spontane Rekombination wieder rückgängig gemacht, so daß keine Elektronen in Haftstellen eingefangen werden. Die Anregung durch UV-Licht bewirkt daher nur eine Fluoreszenz bzw. eine verzögerte Fluoreszenz oder eine Phosphoreszenz. Längere UV-Bestrahlung (ca. 10 min) führt lediglich zu

einem Ausbleichen der Probe, was auf eine Zerstörung des Chromophorsystems bzw. auf eine Photooxidation zurückzuführen ist.

5.1.2.2 Elektronenstrahl-Anregung

Nach Elektronenstrahl-Anregung zeigen alle untersuchten Stilbenverbindungen 1a bis 1d unterhalb der Raumtemperatur TL. Der TL-Peak ist bei allen untersuchten Stilbenverbindungen sehr breit (zwischen 100 bis 200 K), und es konnte keine Korrelation mit der Konjugationslänge in den Stilbenen gefunden werden. Die TL-Intensität war dabei sehr abhängig von der Probenpräparation, so daß die genaue Reproduzierbarkeit des Meßeffektes schwierig war. Da die Stilbene keine Einkristalle sind, haben schon die kleinsten Defekte in den Kristalliten, wie z. B. Korngrenzen, Versetzungen und Punktfehlstellen, einen so großen Einfluß auf die TL-Intensität, daß hier keinen weiteren Aussagen möglich sind.

Die Modellsubstanzen wurden auch in verschiedenen Polymermatrizes untersucht. Die reinen Polymermatrizes (z. B. PC, PS, PMMA, PET und PSI) zeigen ebenfalls eine deutliche TL in dem Temperaturbereich um 90 bis 230 K (Kapitel 5.4.1.2), so daß die Separation zwischen Chromophor und Polymermatrix sehr schwierig ist, zumal noch keine Möglichkeit bestand, das TL-Spektrum nach Elektronenstrahl-Anregung zu messen. Dies könnte Aufschluß über die emittierende Spezies geben.

Stilben/PC-Blends 1a bis 1d (1/100) zeigen jedoch im Vergleich zum reinen Polycarbonat eine höhere TL-Intensität. Die TL-Intensität steigt dabei bei gleicher Zusammensetzung mit zunehmender Konjugationslänge in den Stilbenen nahezu linear. Damit ist klar, daß der Stilbenanteil in den Blends nicht nur aufgrund eines Sensibilisatoreffektes, d. h. die Energieübertragung zum Stilbenchromophor, die TL-Intensität erhöht. Durch den Zusatz der Chromophore werden offenbar vermehrt Fehlstellen und Defekte produziert, die zu einem Anstieg der Haftstellenanzahl und somit zu einer Zunahme der TL-Intensität führen können. Die zugesetzten Stilbene haben dagegen keinen Einfluß auf die Form der Glowkurve; diese wird überwiegend durch das PC geprägt.

Aus den Abklingkurven kann die Reaktionskinetik bestimmt werden (Kapitel 3.2.2). Für die isotherme TL von reinem PC ergab sich eine Zerfallskinetik, die weder auf eine Reaktion erster noch zweiter Ordnung, sondern auf einen Tunnelprozeß schließen läßt (Kapitel 3.2.2.2). Beim Auftragen von I gegen $1/(1+t)$ ergab sich ein linearer Anstieg. Die zugesetzten Stilbene haben keinen Einfluß auf diesen Tunnelprozeß. Die Aktivierungsenergien wurden nach der Methode von Chen bestimmt (Kapitel 3.2.2.1). Dabei zeigte sich, daß die zugesetzten Stilbenverbindungen im Vergleich zum

reinen PC keinen Einfluß auf die Aktivierungsenergien haben. Die Aktivierungsenergien betragen $E_1 = 0,05$ eV, $E_2 = 0,06$ eV, $E_3 = 0,57$ eV (Kapitel 5.4.1.2).

5.1.3 Zusammenfassung

Die Stilbenverbindungen 1a bis 1d sowie 2 dienten als Modells-substanzen für die Poly(p-phenylvinylene).

Oxidative Anregung

Die reinen Stilbene sind bis 450 K oxidationsstabil, und es konnte keine CL nachgewiesen werden. Eingebettet in Polymermatrizes zeigen die Stilbenverbindungen eine deutliche CL, die wie folgt gekennzeichnet ist:

- Bei allen untersuchten Modells-substanzen konnte das CL-Verhalten in zwei Prozesse unterschieden werden. Dabei resultiert der Aufheizpeak aus der Reaktion des Chromophors mit dem in der Probe gelösten Sauerstoff, während der Plateauwert von dem Sauerstoff abhängig ist, der in die Probe hineindiffundiert.
- Mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen in den Stilbenverbindungen, d. h. mit zunehmender Konjugationslänge nimmt die CL-Intensität exponentiell zu, und die thermooxidative Degradation setzt bei niedrigeren Temperaturen ein.
- Die CL der Stilbene wird durch die Substituenten beeinflusst. Im Gegensatz zum trans-Stilben 1a zeigt das substituierte DANSt 2 eine deutlich höhere CL, die auf die Oxidation der Methylgruppen zurückzuführen ist.
- Die thermooxidative Stabilität der Modells-substanzen ist von der Polymermatrix abhängig und steigt in der Reihenfolge: PSI < PS < PC.
- Die CL ist von der Konzentration der Chromophore in der Polymermatrix abhängig. Dabei nimmt die CL mit zunehmender Konzentration von DANSt in PC nahezu linear zu.
- Die thermooxidative Stabilität der Modells-substanzen ist von den Lagerungsbedingungen, wie der Gasatmosphäre, vom Licht und von der Lagerungszeit abhängig.

Strahlungsinduzierte Anregung

- Die Anregung durch UV-Licht bewirkt in allen untersuchten Modellsystemen keine Ladungsspeicherung, so daß keine TL detektiert werden konnte.
- Für die reinen Stilbene konnte nach Elektronenstrahl-Anregung unterhalb der Raumtemperatur eine deutliche TL nachgewiesen werden. Wegen der Art der Probenherstellung ist die Reproduzierbarkeit schwierig.
- Die Stilbene/Polymermatrix-Blends zeigen nach

Elektronenstrahl-Anregung ebenfalls unterhalb der Raumtemperatur TL; die Separation von der Polymermatrix erweist sich hier jedoch als schwierig.

Die Stilbene sollen als Modells-substanzen für die Poly(p-phenylvinylene) betrachtet werden. Aufgrund der Ergebnisse dieses Abschnittes kann erwartet werden, daß die Poly(p-phenylvinylene) nach oxidativer Anregung eine deutliche CL zeigen, die von verschiedenen Parametern, wie Konzentration, Lagerungsbedingungen etc. abhängig ist. Weiterhin wäre zu erwarten, daß diese nach strahlungsinduzierter Anregung, zumindest nach Elektronenstrahl-Anregung, TL zeigen.

5.2 P-PPV – ein Vertreter der konjugierten Polymere

Die Phenylen-Vinylene gehören aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, zu einer neuen Klasse von halbleitenden Polymermaterialien mit potentieller industrieller Einsatzfähigkeit, wobei die Funktionsstabilität dieser Materialien ein limitierender Faktor für ihren Einsatz ist. Anhand von P-PPV als einem Vertreter der konjugierten Polymere wurden Stabilitätsuntersuchungen mit Hilfe der CL und der TL unter verschiedenen anwendungsspezifischen Bedingungen durchgeführt.

5.2.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

5.2.1.1 Chemilumineszenzprozesse im P-PPV

Beim konjugierten Polymer P-PPV konnte bereits eine deutliche CL-Intensität bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen um 355 K nachgewiesen werden [70]. Wird dagegen eine P-PPV-Probe auf höhere Temperaturen bis 450 K aufgeheizt, d. h. oberhalb der Glas-temperatur von P-PPV ($T_g = 418$ K), so werden zwei verschiedene CL-Maxima, bei 355 K und bei etwa 420 K, beobachtet (Abb. 19).

Das CL-Maximum bei 355 K resultiert aus der Reaktion des P-PPV mit der begrenzten Menge an gelöstem Sauerstoff in der Probe. Dabei handelt es sich um geringfügige Spurenoxidationen im Polymer, die durch die CL trotz ihres minimalen Ausmaßes bereits detektiert werden können. Beim Durchlaufen der Glas-temperatur kommt es zu einer erweiterten Beweglichkeit der gesamten Polymermatrix, d. h. für den gelösten Sauerstoff stehen zahlreiche neue reaktive Stellen (die

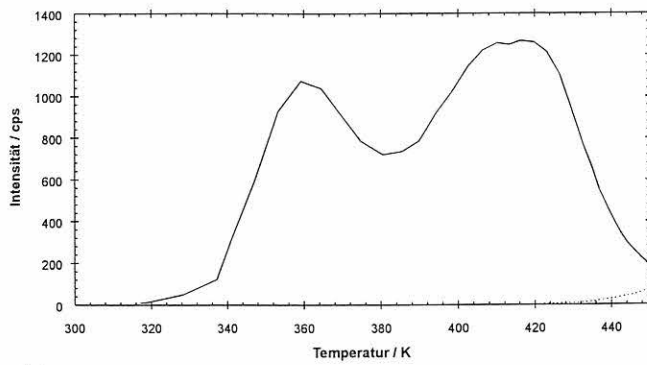


Abb. 19
Temperaturabhängige CL von P-PPV für das erste Aufheizen (—) und das zweite Aufheizen (---)

Doppelbindungen) des P-PPV zur Verfügung, so daß hier ein zweites CL-Maximum bei 420 K erreicht wird. Nachdem der gelöste Sauerstoff und die reaktiven Stellen in der Probe verbraucht sind, nimmt die CL-Intensität um ca. eine Größenordnung ab; bei nachfolgenden Aufheizzyklen wird nur noch ein niedrigerer Plateauwert erreicht (Abb. 20). Dabei ist die Oxidationsreaktion von dem Sauerstoff abhängig, der von außen in die Probe hineindiffundiert. Ein weiterer limitierender Faktor kann der Verbrauch an reaktiven Stellen im Polymer selbst sein. CL-Messungen zeigen jedoch, daß dieser Verbrauch sehr langsam vonstatten geht. Nach 48 h konnte noch kein nennenswerter Verbrauch festgestellt werden.

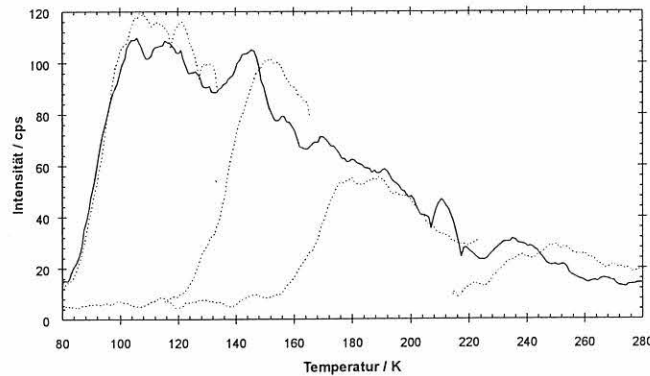


Abb. 20
Zeitabhängige CL von P-PPV für zwei aufeinanderfolgende Aufheizzyklen

In Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen konnte das zeitabhängige CL-Verhalten von P-PPV mit keinen elementaren reaktionskinetischen Ansätzen beschrieben werden [70]. Auch hier handelt es sich um ein komplexeres kinetisches Verhalten, welches durch eine Überlagerung von chemischer Reaktion und Transportvorgängen gekennzeichnet ist (Kapitel 1 und 5.1.1.1).

Wird die Probe zwischen den beiden Aufheizzyklen mehrere Tage unter Luft gelagert, hat der Sauerstoff Zeit genug, sich wieder in der Probe zu lösen, und es kann erneut ein Aufheizpeak beobachtet werden, wobei die Intensität des CL-Peaks abnimmt und der

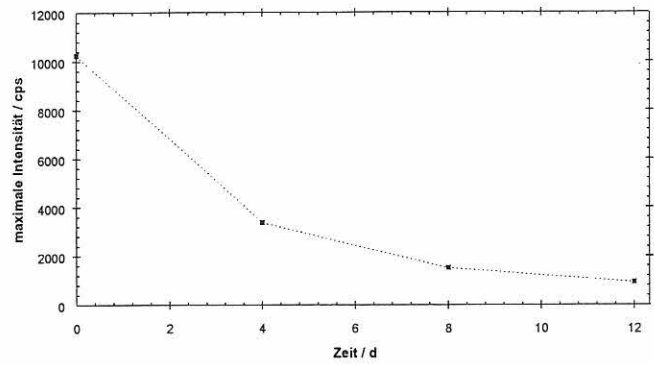


Abb. 21
Maximale CL-Intensität von P-PPV als Funktion einer vorangegangenen Lagerung unter Luft

Doppelpeak strukturloser wird. In der Abb. 21 sind die CL-Intensitätsmaxima nach jeweils vier Tagen (Lagerung unter Luft) zu erkennen. Dabei nimmt die CL-Intensität nach jeweils vier Tagen exponentiell ab. Dies bestätigt die Annahme, daß während des ersten Aufheizpeaks die reaktiven Stellen nach der Reaktivitätsverteilung innerhalb der Probe reagiert haben, so daß anschließend nur noch wenige reaktive Stellen zur Verfügung stehen.

5.2.1.2 Einfluß von Lagerungsbedingungen

P-PPV zeigt sofort nach dem Herstellen des Films bereits bei Raumtemperatur eine deutlich meßbare CL. Diese CL kann bis zu einigen Stunden anhalten, ehe diese abgeklungen ist. Zunächst reagieren bei Raumtemperatur die für den Sauerstoff leicht zugänglichen reaktiven Stellen, z. B. an der Oberfläche, ab.

Werden verschiedene P-PPV-Proben nach der Präparation über einen Zeitraum von bis zu vier Monaten unter Luft und unter Lichtausschluß gelagert, so konnte beobachtet werden (Abb. 22), daß die CL-Intensität während des ersten Aufheizens mit zunehmender Lagerungszeit abnimmt. Der CL-Peak bei 355 K nimmt dabei im Gegensatz zum CL-Peak bei 420 K deutlicher ab. Das erste CL-Maximum war für die Reaktion des P-PPV mit dem gelösten Sauerstoff verantwortlich; d. h. analog zu der CL bei Raumtemperatur ha-

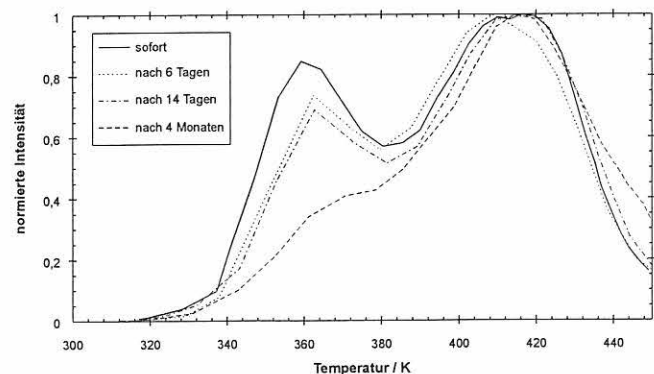


Abb. 22
Temperaturabhängige CL von P-PPV in Abhängigkeit von der Lagerungszeit unter Luft und unter Lichtausschluß

ben hier bereits einige leicht zugängliche reaktive Stellen mit dem gelösten Sauerstoff im Polymer abreagiert, so daß mit zunehmender Lagerungszeit die CL-Intensität abnimmt. Der Verbrauch an leicht zugänglichen reaktiven Stellen mit zunehmender Lagerungszeit hat auf den zweiten CL-Peak keinen so großen Einfluß, da hier durch einen Glasübergang eine Umverteilung der reaktiven Stellen hervorgerufen wird und die CL-Intensität von der Menge des gelösten Sauerstoffs in der Probe abhängig ist. Dieser CL-Peak nimmt jedoch mit zunehmender Lagerungszeit ebenfalls ab.

Wird eine P-PPV-Probe dagegen einen Monat unter Stickstoff gelagert, so zeigt diese während des ersten Aufheizens keinen Aufheizpeak [70]. Es wird lediglich ein geringerer CL-Plateauwert erreicht, da in der Probe nur wenig gelöster Sauerstoff vorhanden ist. Dies bestätigt die Annahme, daß der Aufheizpeak aus der Reaktion des P-PPV bzw. seiner reaktiven Stellen mit gelöstem Sauerstoff resultiert und der Plateauwert von dem in die Probe eindiffundierenden Sauerstoff abhängig ist.

5.2.1.3 Schichtdickeneinfluß

Die Untersuchungen von P-PPV-Proben unterschiedlicher Schichtdicken zeigen einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und der CL-Intensität des Aufheizpeaks, wie in *Abb. 23* zu erkennen ist. Bei Schichtdicken über 5 µm kommt es zu Filmrissen und Inhomogenitäten in der Dickenverteilung, so daß die CL-Intensität in einen Sättigungsbereich hineinläuft, der aber mit der Qualität der P-PPV-Filme zu erklären ist. Die Plateauwerte der P-PPV-Proben nehmen ebenfalls mit zunehmender Schichtdicke nahezu linear zu, bis sie bei etwa 5 µm einen Sättigungsbereich erreichen. Die lineare Zunahme der CL-Intensität mit der Schichtdicke ist abhängig von der sich linear erhöhenden Teilchenzahl chemilumineszenter P-PPV-Chromophore (mit zunehmender Schichtdicke).

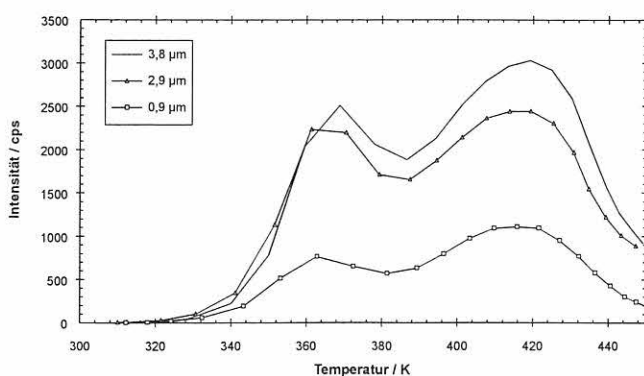


Abb. 23
Temperaturabhängige CL von P-PPV während des Aufheizprozesses in Abhängigkeit von der Schichtdicke

5.2.1.4 Isotherme Chemilumineszenz

Der erreichte Plateauwert während der isothermen CL ist diffusionskontrolliert und somit auch temperaturabhängig. Wird die Plateau-Intensität bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurde über einen längeren Zeitraum gemittelt. Aus der Arrhenius-Auftragung können zwei Prozesse mit zwei unterschiedlichen Aktivierungsenergien bestimmt werden (*Abb. 24*). Die Aktivierungsenergie des Prozesses unterhalb 420 K beträgt -50 kJ/mol. Der zweite Prozeß findet oberhalb von 420 K statt, d. h. oberhalb des Glasüberganges von P-PPV. Die berechnete Aktivierungsenergie dieses Prozesses ist mit -10 kJ/mol sehr niedrig und daher kaum temperaturabhängig. Der Unterschied der Aktivierungsenergie beiderseits kann nicht mit der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erklärt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist in der Schmelze ausgeprägter. Hier liegt die Vermutung nahe, daß oberhalb des Glasüberganges nicht die Temperaturabhängigkeit des Transportvorganges, sondern die Temperaturabhängigkeit der CL-Reaktion in die Messung eingeht. Dies wäre auch eine mögliche Erklärung für den niedrigen Wert der Aktivierungsenergie, die für die Reaktion von Sauerstoff mit einem z. B. Alkylradikal erwartet wird.

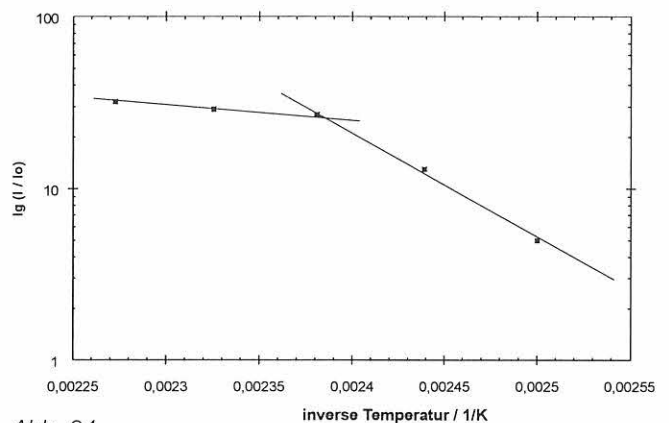


Abb. 24
Arrhenius-Auftragung für die gemittelten Plateauintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturstufen von P-PPV 3

5.2.1.5 Oxidativer Abbau: Ein Vergleich mit anderen Methoden

Die thermooxidative Degradation von P-PPV sollte mit Hilfe der ESCA-Methode nachgewiesen werden. Dazu wurde eine P-PPV-Probe 24 h bei 450 K unter Luft erhitzt, was in etwa den CL-Meßbedingungen entspricht, während eine andere P-PPV-Probe unbehandelt blieb. Die mit der ESCA-Methode erfaßbaren Unterschiede zwischen behandelter und unbehandelter Probe waren so geringfügig, daß keine Aussagen über den oxidativen Degradationsprozeß gemacht werden können. Das C/O-Verhältnis erhöht sich nach der Behandlung um 0,5 %, was noch im Rahmen der

Fehlergrenzen der Methode liegt, so daß davon ausgegangen werden muß, daß es sich hier um Spurenoxidationen unter 0,5 % handelt.

Weiterhin wurden MALDI-TOF-MS-Untersuchungen durchgeführt. Es konnten aber ebenfalls keine Unterschiede zwischen behandelter und unbehandelter Probe gefunden werden. Bei der MALDI-TOF-Technik wird das Molekül nach der Desorption von der Matrix als Addukt mit einem Kationen im Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt. Dabei wurden verschiedene Matrices verwendet, Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxymethylsäure) sowie Indolcarbonsäure. Die Laserwellenlänge war 337 nm, d. h. beim P-PPV tritt auch Fragmentierung durch Absorption des Laserlichtes auf. Beim Beschuß mit einem IR-Laserwellenlänge, kam es zu keiner Ionisation, sondern nur zu einem Wegfliegen der P-PPV-Probenteilchen, so daß mit IR-Laserwellenlängen-Beschuß keine Aussagen möglich sind. Die MALDI-TOF-MS-Spektren nach Laserbeschuß von 337 nm sind für behandelte und unbehandelte Probe identisch. In den Spektren können drei verschiedene homologe Reihen identifiziert werden, die aus den Synthesebedingungen ergeben und sich nach den Endgruppen unterscheiden. Da sich behandelte und unbehandelte Proben nicht unterscheiden, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Auch UV/VIS-Absorptionsmessungen sowie Photolumineszenzmessungen zeigen in Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen keine Veränderungen zwischen behandelter und unbehandelter P-PPV-Probe.

Es war mit keiner der genannten Methoden möglich, den thermooxidativen Abbau von P-PPV nachzuweisen. Dagegen konnte die CL-Methode eindeutig zeigen, daß die thermooxidative Degradation bereits bei Raumtemperatur stattfindet. Somit ist der enorme Empfindlichkeitsvorteil der CL-Methode, zumindest für die Anwendung auf konjugierte Polymere, gegenüber anderen Methoden eindeutig nachgewiesen.

5.2.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung

5.2.2.1 UV-Anregung

Wird eine P-PPV-Probe mit UV-Licht (5 min bei 80 K) angeregt, so ist unterhalb der Raumtemperatur keine TL in der Glowkurve zu erkennen, während oberhalb der Raumtemperatur ein deutlicher Peak zu erkennen ist (Abb. 25).

Bei Temperaturen $T > 300$ K ist eine TL jedoch unwahrscheinlich, da die Rekombinationen von Kationen und Elektronen erfahrungsgemäß aufgrund der Kettenbewegungen während des Aufheizprozesses bereits

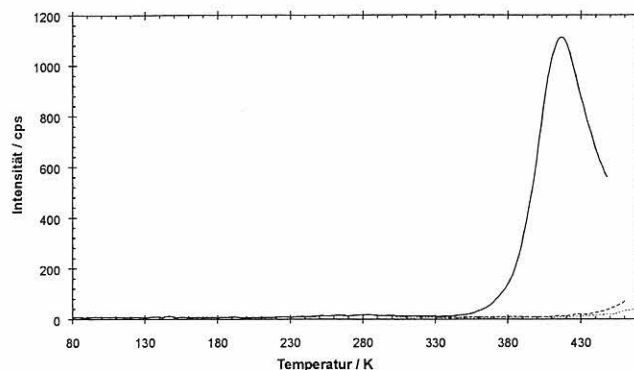


Abb. 25
Glowkurve von P-PPV nach UV-Bestrahlung (5min) nach mehrmaligem Bestrahlen

bei tieferen Temperaturen abgeschlossen sein sollten. Handelt es sich dagegen um eine Radikal-Radikal- oder Radikation-Elektron-Rekombinationen, so könnte dieser Prozeß eine Rolle spielen, da die Beweglichkeit der Radikale oberhalb der Raumtemperatur zunimmt (Kapitel 3.2.2.4). Beim zweiten und dritten Bestrahlen ist dieser Peak nicht reproduzierbar.

Eine Messung der spektralen isothermen Lumineszenz (ITL) kann Aussagen über die emittierende Spezies geben. Nach einer UV-Bestrahlung (5 min bei 10 K) konnten zwei verschiedene Emissionsmaxima gefunden werden, bei 425 nm und bei 510 nm (Abb. 26).

Werden die beiden erhaltenen Emissionsmaxima mit den Emissionsmaxima der "normalen" Photolumineszenz bei Raumtemperatur verglichen, so stimmen diese in etwa überein, wenn die temperaturbedingte Verschiebung berücksichtigt wird. Es handelt sich demzufolge bei der ITL um einen verzögerten Fluoreszenz- bzw. um einen Phosphoreszenzprozeß.

Nach weniger als drei Sekunden sind die Emissionsmaxima abgeklungen. Dabei handelt es sich um keine Ladungsspeicherung in flachen Haftstellen, und es kann nicht zwischen verzögerter Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden werden.

Der Einfluß der Bestrahlungszeiten (von 10 s bis 10 min) auf die ITL ist gering; eine Bestrahlung von wenigen

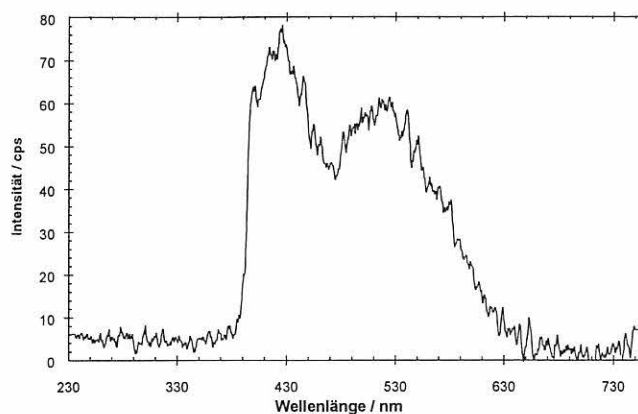


Abb. 26
Spektral gemessene ITL bei 10 K nach UV-Anregung (5 min)

Sekunden reicht für eine Anregung aus. Nach längerem Bestrahlen bzw. mehrmaligem Bestrahlen nimmt die ITL aufgrund des Bleicheffektes geringfügig ab und die Lumineszenzzentren werden zerstört.

Bei höheren Temperaturen nehmen die gemessenen ITL-Intensitäten aufgrund der einsetzenden Kettenbewegungen im Polymer deutlich ab. Das Spektrum selber ändert sich mit zunehmender Temperatur hingegen nicht. Ab etwa 180 K kann keine ITL mehr nachgewiesen werden, und somit sind auch keine Aussagen über die emittierende Spezies bei 380 K möglich (Kapitel 4.3.2).

Der Prozeß oberhalb der Raumtemperatur ist beim zweiten und dritten Aufheizen nicht reproduzierbar, auch nicht nach erneuter Bestrahlung. Da dieser Prozeß auch ohne Bestrahlung oder andere äußere Anregungen stattfindet; handelt es sich nicht um einen TL-Prozeß (Radikal-Radikal-Rekombination), sondern um einen CL-Prozeß. Die UV-Bestrahlung hat dabei nur insofern Einfluß auf die CL, wie es bereits im Kapitel 5.1.1.5 (Bleicheffekt) diskutiert wurde. Da die TL-Messungen im Vakuum stattfinden, kann der CL-Prozeß nur von in der Probe verbliebenem Sauerstoff abhängig sein und bietet somit die Möglichkeit, die Rolle des gelösten Sauerstoffes gezielt zu untersuchen. Die CL-Prozesse während der TL-Messung werden im Kapitel 5.2.2.3 ausführlicher behandelt.

5.2.2.2 Elektronenstrahl-Anregung

Ein typischer Glowkurvenverlauf einer P-PPV-Probe nach Elektronenbestrahlung ist in *Abb. 27* wiedergegeben.

Unterhalb der Raumtemperatur kann, im Gegensatz zur UV-Anregung, ein deutlicher TL-Peak beobachtet werden, der auch nach dem zweiten Bestrahlen reproduzierbar ist. Dabei handelt es sich um einen reversiblen TL-Prozeß.

Oberhalb der Raumtemperatur tritt ebenfalls eine Strahlungsemission auf. Das Intensitätsverhältnis zwi-

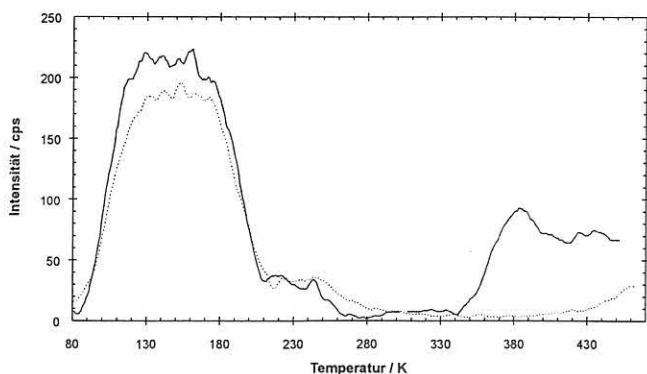


Abb. 27
Glowkurve von P-PPV nach Elektronenbestrahlung (5 min, 7,5 keV) nach dem 1. Bestrahlen (—) und dem 2. Bestrahlen (---)

schen dem CL-Peak und dem TL-Peak ist von der Schichtdicke des P-PPV-Films abhängig. Der TL-Peak ist unabhängig von der Schichtdicke, solange diese nicht geringer als die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist (Kapitel 3.2). Die CL-Intensität ist dagegen, wie bereits im Kapitel 5.1.1.4 erwähnt, nahezu linear von der Schichtdicke des P-PPV-Films abhängig. Mit zunehmender Schichtdicke des P-PPV-Films nimmt die CL-Intensität zu, während der TL-Peak davon unabhängig ist, so daß sich die Intensitätsverhältnisse zwischen TL- und CL-Peak im Vergleich zur *Abb. 27* auch umkehren können. Nähere Details zum CL-Prozeß während der TL-Messungen sind im Kapitel 5.2.2.3 aufgeführt.

Für die relativ große Breite des TL-Peaks kann es drei verschiedene Ursachen geben. Zum einen kann es sich um ein diskretes Trapniveau handeln. Die dort festgehaltenen Elektronen können entweder direkt durch thermische Energie oder durch die thermisch initiierten Relaxationsbewegungen der Kettensegmente aus den Haftstellen befreit werden (Kapitel 3.2.2). Für die strahlende Rekombination der Elektronen aus diskreten Trapniveaus mit den Kationen in den RZ würde ein scharfer TL-Peak erwartet werden. Da der TL-Peak aber sehr breit ist, kann eine Überlagerung mehrerer diskreter Trappzustände dafür verantwortlich sein. Zum anderen kann es sich auch um eine breite Energieverteilung der Haftstellen handeln.

Diskrete Trappzustände können mit Hilfe der Methode des fraktionierten Aufheizens (Kapitel 3.2) separiert werden. Eine andere Möglichkeit ist das Entfalten der Kurve durch die Simulation der TL für einen "single-trap"-Prozeß (mit definierter Anregungsenergie) mit Hilfe von Gaußverteilungen. Eine Anpassung der gemessenen TL-Glowkurve durch Gaußkurven (*Abb. 28*) gelingt gut. Die physikalische Bedeutung dieser drei Gaußkurven würden den unterschiedliche Haftstellen entsprechen. Die aus der Methode nach *Chen* berechneten Aktivierungsenergien (Kapitel 3.2.2.1) betragen $E_1=0,08$ eV (120 K), $E_2=0,09$ eV (135 K), $E_3=0,38$ eV (240 K). Dabei handelt es sich vermutlich um das Auf-

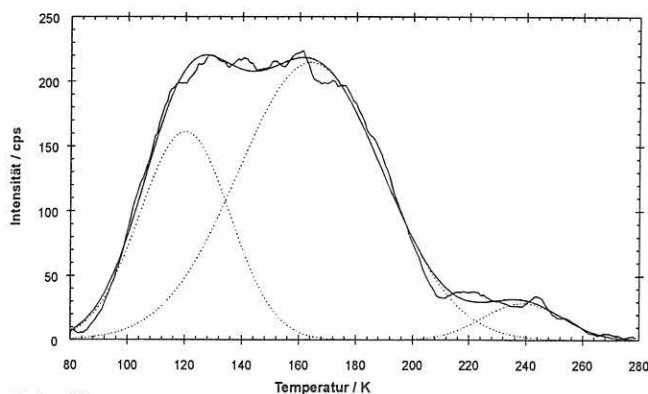


Abb. 28
Anpassung der Glowkurve von P-PPV durch drei Gaußkurven

brechen der Haftstellen durch Relaxationsbewegungen (z. B. g-Schwingungen der Phenylseitengruppen) des P-PPV, wie ein Vergleich der Aktivierungsenergien mit der Gleichung 3.2.14 zeigt (Kapitel 3.2.2.1). Weiterhin sind diese Aktivierungsenergien in etwa mit denen von Poly(p-phenylvinylen) vergleichbar, die mit Hilfe der TSC-Technik (Thermally Stimulated Current) bestimmt wurden [199].

Durch das fraktionierte Aufheizen konnten die theoretisch ermittelten Aktivierungsenergien bzw. die Traptiefen nicht bestätigt werden. Die experimentelle Separation der Glowkurve deutet eher auf eine breite Energieverteilung der Trapzustände hin (Abb. 29).

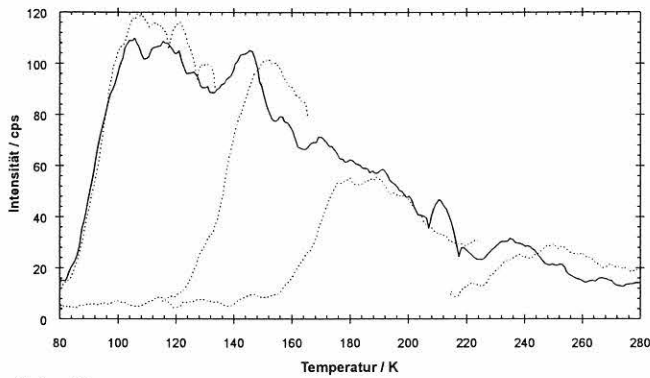


Abb. 29
TL-Glowkurve von P-PPV(—) nach Elektronenstrahl-Anregung (5 min, 7,5 keV, entfaltet durch fraktionelles Aufheizen (.....))

Aus den Abklingkurven kann die Reaktionskinetik (Kapitel 3.2.2) bestimmt werden. Beim Auftragen von I gegen $1/t$ wird ein linearer Anstieg (Abb. 30) erhalten. Es handelt sich demnach um einen Tunnelprozeß (Kapitel 3.2.2.2), d. h. die Elektronen "tunneln" nach dem thermischen Aktivierungsprozeß direkt zu den Löchern und rekombinieren unter Lichtaussendung.

Diese Zerfallskinetik ändert sich nach mehrmaligen Bestrahlen nicht. Auch nach verschiedenen Anregungsenergien zwischen 2 keV und 10 keV oder nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten von 10 s bis 20 min ändert sich diese nicht.

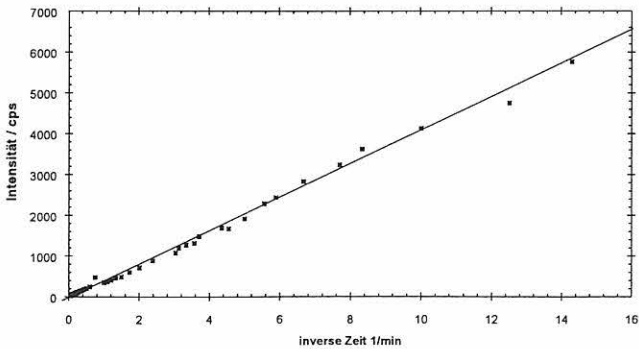


Abb. 30
Abklingkurve von P-PPV nach Elektronenbestrahlung (5 min, 7,5 keV) als Auftragung I vs. $1/t$

Einfluß der Anregungsenergie und der Bestrahlungszeit

Die Anregungsenergie der Elektronen hat einen Einfluß auf die Ladungstrennung zwischen Kationen und Elektronen im P-PPV und damit auch auf die TL-Intensität. Die Abhängigkeit der TL-Intensität bzw. der integralen Glowkurven von der Anregungsenergie ist in Abb. 31 wiedergegeben. Mit zunehmender Anregungsenergie von 2 bis 10 keV nimmt die TL-Intensität zu und läuft bei etwa 10 keV in einen Sättigungsbereich hinein. Die Form der Glowkurve ändert sich dabei unwesentlich, d. h. es werden jeweils die gleichen Trapzustände besetzt. Die TL-Intensität steigt, da mit zunehmender Anregungsenergie die Trapzustände stärker besetzt werden. Ein Sättigungswert wird erreicht, nachdem alle möglichen Trapzustände besetzt sind, die dann unabhängig von der Erhöhung der Anregungsenergie ist..

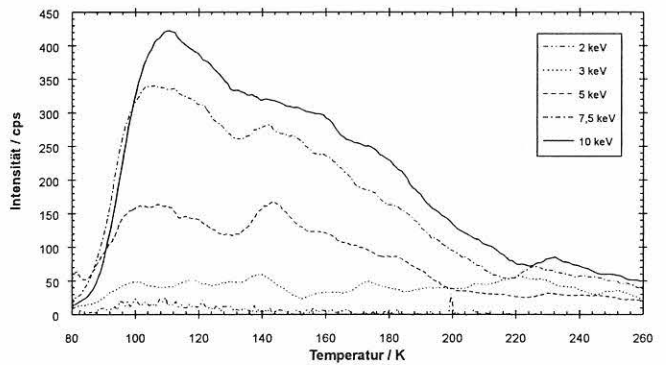


Abb. 31
Glowkurve von P-PPV nach Elektronenbestrahlung (5 min) in Abhängigkeit von verschiedenen Anregungsenergien

Die Bestrahlungszeiten (von 10 s bis 20 min) haben keinen nennenswerten Einfluß auf die TL-Intensität, wie in der Abb. 32 zu erkennen ist. Einige wenige Sekunden reichen aus, um eine Ladungstrennung im P-PPV und damit einen Überschuß an Elektronen sowie eine darauffolgende Ladungsspeicherung der Elektronen in den Haftstellen hervorzurufen. Längere Anregungszeiten führen wie bei der UV-Bestrahlung zu einem Quenchen der besetzten Traps.

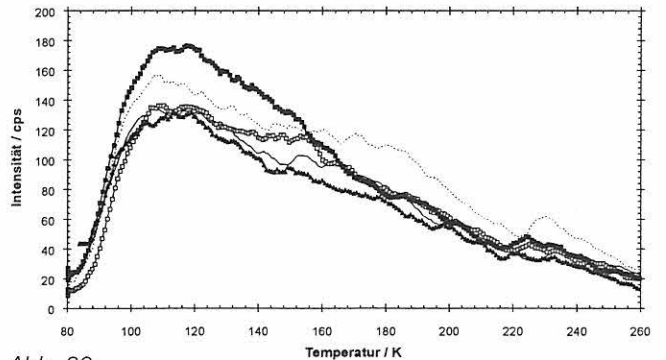


Abb. 32
Einfluß der Bestrahlungszeit auf die TL nach Elektronen-Bestrahlung (7,5 keV)

Einfluß von verschiedenen Lagerungsbedingungen

Eine viermonatige Lagerung einer P-PPV-Probe unter Stickstoff hat keinen großen Einfluß auf die TL. Im Vergleich dazu nimmt die TL-Intensität nach einer viermonatigen Lagerung unter Luft drastisch ab, während die Form der Glowkurve und damit die Art der Trapzustände identisch sind (Abb. 33).

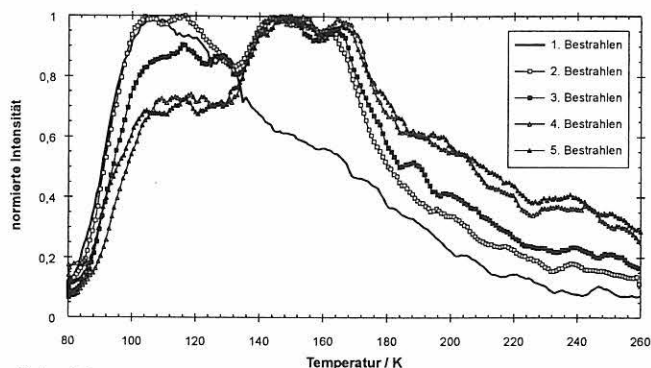


Abb. 33
Glowkurve von P-PPV nach Elektronenstrahl-Anregung in Abhängigkeit von verschiedenen Lagerungsbedingungen

Nach vier Monaten Lagerung unter Luft ist die Probe in geringem Ausmaß oxidiert, und eine TL-Intensitätsabnahme kann mit der Löscheigenschaft des Sauerstoffes erklärt werden. Dagegen zeigt eine getemperte P-PPV-Probe (30 min bei 450 K), bei der die Oxidation wesentlich drastischer abläuft, nicht nur eine TL-Abnahme, sondern auch eine deutlich veränderte Glowkurvenform. Die TL-Intensitätsabnahme kann mit der Verringerung der Quantenausbeute erklärt werden, d. h. mit zunehmender Oxidation nimmt auch die Zahl der "intakten" P-PPV-Chromophore ab, die für die TL-Emission verantwortlich sind. Durch die Oxidation der Probe ist die Molekülstruktur verändert und die flachen Traps sind zerstört worden, während nach der Oxidation neue chemische Defekte entstehen, die mit energetisch tieferen Trapzuständen assoziiert sind. Dadurch wird der Temperaturshift zu höheren Temperaturen plausibel. Die durch die Oxidation bedingten energetisch tiefer besetzten Haftstellen haben eine Aktivierungsenergie von 0,41 eV (197 K). Die Auslösung der Elektronen aus diesen Haftstellen erfolgt durch thermische Aktivierung und nicht durch Relaxationsbewegungen, wie ein Vergleich der Aktivierungsenergien mit der Gleichung 3.2.14 zeigt (Kapitel 3.2.2.1).

5.2.2.3 Chemilumineszenz während der TL-Messungen

Oberhalb der Raumtemperatur kann für die P-PPV-Proben während der TL-Messungen ein CL-Prozess nachgewiesen werden. Da hier kein Sauerstoff nachdiffundieren kann, sollte die CL ausschließlich durch den Sauerstoff, der in der Probe vorhanden ist, her-

vorgerufen werden. Für das erste Aufheizen wird in Analogie zu den CL-Experimenten ein Aufheizpeak erwartet, während für die nachfolgenden Aufheizzyklen keine CL auftreten sollte, da kein Sauerstoff nachdiffundieren kann. Die Abb. 25 und Abb. 27 stehen bereits im Einklang mit den Erwartungen.

In Abb. 34 sind verschiedene Aufheizzyklen für P-PPV gezeigt. In Übereinstimmung mit CL-Experimenten tritt für das erste Aufheizen ein Aufheizpeak auf, während für die nachfolgenden Heizzyklen, wie erwartet, keine CL auftritt. Erst nach Belüften der Probe (3 h) kann ein weiterer zu höheren Temperaturen verschobener Aufheizpeak detektiert werden. Während des Belüftens kann der Sauerstoff in die Probe hineindiffundieren und steht somit als Reaktionspartner wieder zur Verfügung. Nach dem darauffolgenden Aufheizen kann keine CL nachgewiesen werden, da der Sauerstoff verbraucht ist und kein weiterer Sauerstoff in der Probenkammer vorhanden ist. Erst nach einem weiteren Belüften (1 Woche) kann ein erneuter Aufheizpeak, der zu noch höheren Temperaturen verschoben ist, beobachtet werden. Ein anschließendes Aufheizen zeigt aufgrund des fehlenden Sauerstoffes wiederum keine CL.

Dieses Experiment bestätigt die Annahme, daß der gelöste Sauerstoff bzw. die Reaktion des P-PPV mit dem gelösten Sauerstoff für den Aufheizpeak verant-

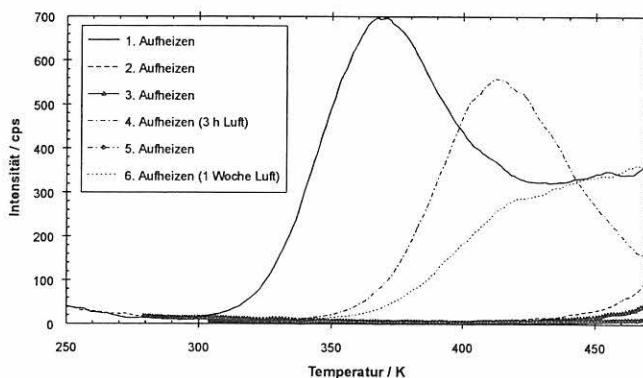


Abb. 34
Glowkurve einer P-PPV-Probe bei verschiedenen Aufheizprozessen

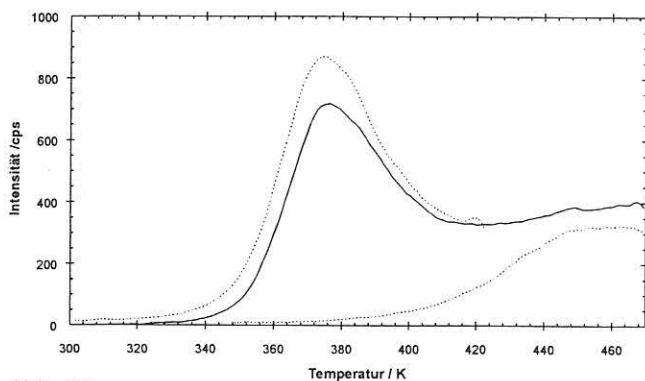


Abb. 35
Glowkurve von P-PPV (—), entfaltet durch fraktionelles Aufheizen (....)

wörtlich ist und die Plateauwerte von der Menge des nachdiffundierenden Sauerstoffes in die Probe abhängen.

5.2.3 Zusammenfassung

P-PPV 3 wurde als Vertreter der konjugierten Polymere ausgewählt.

Oxidative Anregung

P-PPV zeigt in Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen eine deutliche CL, die nachfolgende Eigenschaften zeigt:

- Der CL-Prozeß kann in zwei verschiedene Prozesse unterteilt werden: einen reaktionskontrollierten Prozeß für das erste Aufheizen und einen diffusionskontrollierten Prozeß für die nachfolgenden Aufheizzyklen.
- Die thermooxidative Degradation von P-PPV konnte bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.
- P-PPV hat zwei verschiedene CL-Maxima, bei 355 K und bei 420 K, wobei der zweite mit der Glastemperatur von P-PPV korreliert.
- Die CL von P-PPV ist von der Konzentration bzw. der Schichtdicke abhängig. Dabei nimmt die CL mit zunehmender Konzentration von P-PPV nahezu linear zu.
- Die thermooxidative Stabilität von P-PPV ist weiterhin von Lagerungsbedingungen, wie Gasatmosphäre, Licht und Lagerungszeit abhängig.

Strahlungsinduzierte Anregung

- P-PPV zeigt in Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen nach UV-Anregung keine TL.
- Nach Elektronenstrahl-Anregung zeigt P-PPV unterhalb der Raumtemperatur einen breiten TL-Peak, der auf eine Energieverteilung der Trapzustände hindeutet. Die TL ist von der Anregungsenergie abhängig. Dagegen ist die TL-Intensität von der Bestrahlungszeit unabhängig. Des Weiteren ist die TL-Intensität von verschiedenen Lagerungsbedingungen wie Gasatmosphäre und Temperatur abhängig und es konnte ein Zusammenhang zwischen TL-Intensität und thermooxidativen Stabilität nachgewiesen werden.

Betrachtet man P-PPV als einen repräsentativen Vertreter für die konjugierten Polymere, so würde man auch für andere konjugierte Polymere erwarten, daß die thermooxidative Degradation bereits bei anwendungsrelevanten Temperaturen beginnt und von verschiedenen Parametern, wie Konzentration, Lagerungsbedingungen etc. beeinflusst wird. Des Weiteren würde man für konjugierte Polymere erwarten, daß diese nach UV-Anregung keine TL zeigen. Nach

Elektronenstrahl-Anregung sollten die konjugierten Polymere möglicherweise Abhängigkeiten der TL von verschiedenen Lagerungsbedingungen aufweisen.

5.3 Derivate der Poly(p-phenylenvinylene)

Als weitere Vertreter der konjugierten Polymere standen die verschiedenen Poly(p-phenylenvinylene)-Derivate (4a bis 4d und 5) zur Verfügung. Die Poly(p-phenylenvinylene)-Derivate 4a bis 4d haben an den Doppelbindungen unterschiedlich große Substituenten, die zum einen ein verändertes thermooxidatives Verhalten und zum anderen eine Änderung der molekularen Beweglichkeit vermuten lassen. Die Größe der Substituenten nimmt von 4a bis 4d zu. 5 besitzt im Gegensatz dazu Alkylgruppen als Seitenketten, die ein besonderes Verhalten erwarten lassen. Die Ergebnisse werden mit P-PPV verglichen.

5.3.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

Durch die unterschiedlichen Substituenten an den Doppelbindungen wird die Reaktivität der Doppelbindung in Bezug auf einen Sauerstoffangriff verändert. Mit zunehmender Substituentengröße an den Doppelbindungen von 4a bis 4d wird der Angriff des Sauerstoffs aus sterischen Gründen erschwert. Darüber hinaus wird die Elektronendichte an der Doppelbindung durch induktive und mesomere Effekte der Doppelbindungs-substituenten beeinflussen. Für 5 wird ein anderes CL-Verhalten erwartet, da wahrscheinlich die Alkylgruppen bevorzugt oxidiert werden, wie bei den Modellsubstanzen (2) bereits nachgewiesen wurde (Kapitel 5.1.1.2).

5.3.1.1 Substituenteneinfluß

Ein Vergleich der verschiedenen Poly(p-phenylenvinylene)-Derivate ist in *Abb. 36* wiedergegeben. Mit

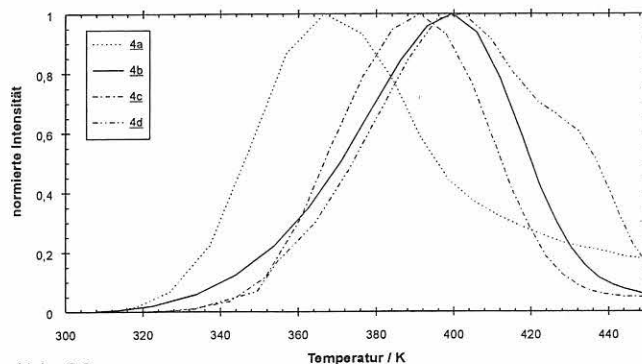


Abb. 36
Temperaturabhängige CL der verschiedenen PPV-Derivate 4a bis 4d

zunehmender Größe der Substituenten an den Doppelbindungen nimmt die thermooxidative Stabilität der Poly(p-phenylvinylene) von **4a** bis **4d** zu. Bei MP-PPV **4a** ist sie am geringsten, da der Sauerstoff ohne Probleme die Doppelbindung angreifen kann. Dabei ist die thermooxidative Stabilität mit P-PPV in etwa vergleichbar. Die thermooxidative Stabilität von DMOP-PPV **4c** ist im Vergleich zu **4b** etwas geringer, da die Oxidation der Methylgruppen auch zur thermooxidativen Degradation beiträgt. **4d** zeigt zusätzlich eine Schulter bei 430 K, die aber mit der Glasübergangstemperatur von **4d** korreliert. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch P-PPV (Kapitel 5.2.1.1). Dabei korreliert der zweite CL-Peak ebenfalls mit der Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperaturen der anderen PPV-Derivate liegen weit über 450 K und haben deshalb keinen Einfluß auf das CL-Verhalten in dem untersuchten Temperaturbereich.

In Übereinstimmung mit P-PPV zeigen alle untersuchten PPV-Derivate (**4a** bis **4d**) beim ersten Aufheizen einen schmalen Aufheizpeak, während bei den nachfolgenden Aufheizzyklen ein niedrigerer CL-Plateauwert erreicht wird. In der *Abb. 37* sind die beiden CL-Prozesse von MP-PPV **4a** als einem typischen Vertreter der PPV-Derivate wiedergegeben.

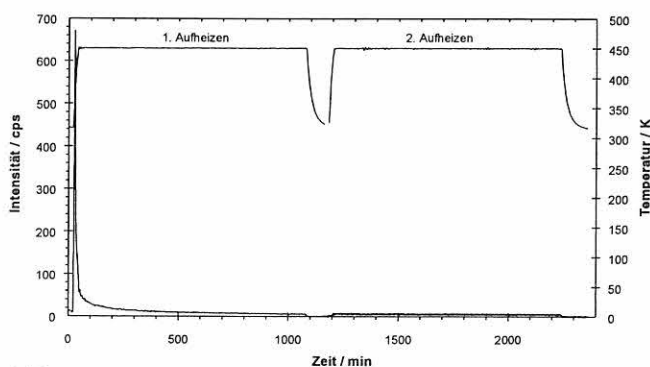


Abb. 37
Zeitabhängige CL von **4a** für 2 aufeinanderfolgende Aufheizzyklen

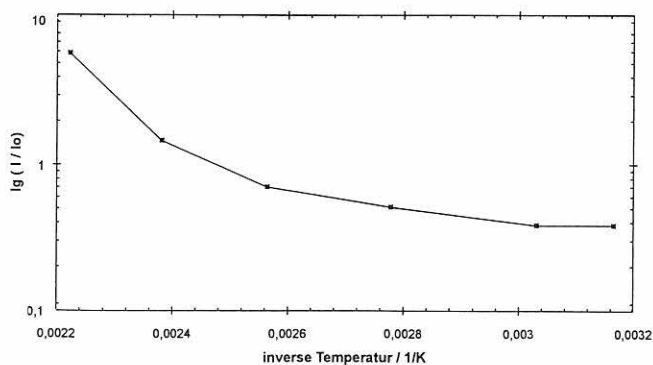


Abb. 38
Arrhenius-Auftragung für die gemittelten Plateauintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturstufen von MP-PPV **1**

Der Plateauwert ist in Übereinstimmung mit dem P-PPV temperaturabhängig. Die Mittelwerte der CL-Plateauwerte bei verschiedenen Temperaturen wurden in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (*Abb. 38*). Der direkte Vergleich mit P-PPV (*Abb. 24*) ist nicht möglich, da es sich hier um den Temperaturbereich unterhalb des Glasüberganges ($T_g = 465$ K) handelt. In der Nähe des Glasüberganges ist die Aktivierungsenergie ebenfalls etwa 50 KJ/mol und nimmt zu tieferen Temperaturen hin ab. Dies spiegelt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Glasübergang wieder.

Wie erwartet zeigt **5** ein besonderes CL-Verhalten, da bevorzugt die Alkylketten oxidiert werden. Im Gegensatz zu **4a** bis **4d**, bei denen ein schmaler Aufheizpeak auftritt, tritt das CL-Maximum bei der höchsten erreichbaren Temperatur (450 K) auf und klingt nur sehr langsam wieder ab (*Abb. 39*). Dieses CL-Verhalten erinnert an das CL-Verhalten der Polyolefine, bei denen eine Induktionszeit für die CL notwendig ist (Kapitel 5.4.2.1). Die offensichtlichen Schwingungen der CL-Kurve sind auf die unzureichend optimierte Zweipunkt-Temperaturregelung zurückzuführen, die bei der isothermen CL zyklische Temperaturschwankungen von 450 ± 5 K aufwies. Diese oszillierenden Veränderungen der CL-Intensität zeigen, daß es sich bei dem Abklingprozeß um einen reversiblen temperaturabhängigen Prozeß handelt.

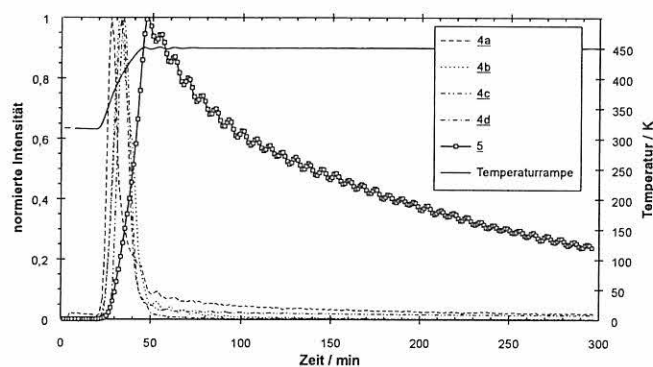


Abb. 39
Zeitabhängige CL der verschiedenen PPV-Derivate **4a** bis **4d** und **5**³

5.3.1.2 Einfluß der Lagerungsbedingungen

Es konnte in Übereinstimmung mit P-PPV (Kapitel 5.2.1.1) für alle untersuchten PPV-Derivaten eine thermooxidative Degradation bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.

Mit zunehmendem Alter der Proben (Lagerung unter Luft und unter Lichtausschluß) verschiebt sich das CL-Maximum geringfügig zu höheren Temperaturen. Auch dieses steht in Übereinstimmung mit P-PPV und ist mit der gleichen Argumentation wie in Kapitel 5.2.1.2 zu begründen.

³ Die Oszillation ist auf die Temperaturregelung zurückzuführen.

5.3.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungs-induzierter Anregung

5.3.2.1 UV-Anregung

Die untersuchten PPV-Derivate zeigen in Übereinstimmung mit P-PPV nach UV-Anregung keine TL. Für alle untersuchten PPV-Derivate konnte, ebenfalls in Übereinstimmung mit P-PPV, oberhalb der Raumtemperatur ein CL-Prozeß nachgewiesen werden, der unabhängig von der Bestrahlungsart ist. Beim ersten Aufheizen tritt, in Analogie zu den CL-Messungen, ein Aufheizpeak auf, während für die nachfolgenden Aufheizzyklen keine CL detektiert werden konnte. Erst nach Belüften der Probe tritt ein erneuter CL-Peak auf. In Übereinstimmung mit P-PPV (Kapitel 5.2.2.3) konnte somit auch für die untersuchten PPV-Derivate die Rolle des gelösten Sauerstoffes nachgewiesen werden.

5.3.2.2 Elektronenstrahl-Anregung

Die untersuchten PPV-Derivate zeigen nach Elektronenstrahl-Anregung unterhalb der Raumtemperatur eine deutliche TL (Abb. 40). Der Glowkurvenverlauf der PPV-Derivate ist dem des P-PPV sehr ähnlich, und es handelt sich, wie im Kapitel 5.2.2.2 bereits gezeigt wurde, vermutlich um eine breite Energieverteilung von Trapzuständen.

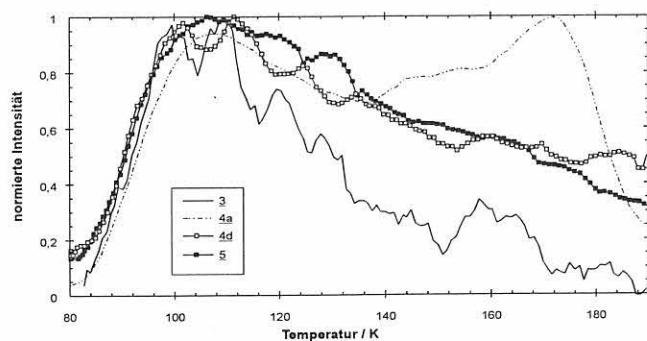


Abb. 40
Glowkurven verschiedener PPV-Derivate nach Elektronenbestrahlung (5 min, 7,5 keV)

Die aus den Abklingkurven bestimmte Zerfallskinetik verläuft, in Übereinstimmung mit P-PPV, für die Poly(p-phenylenvinylene) über einen Tunnelmechanismus.

Tabelle 2
Aktivierungsenergien der PPV-Derivate

Polymer	Aktivierungsenergie [eV]
<u>3</u>	$E=0,08$ (105 K)
<u>4b</u>	$E_1=0,07$ (108 K) $E_2=0,23$ (172 K)
<u>4d</u>	$E=0,06$ (106 K)
<u>5</u>	$E=0,05$ (105 K)

Beim Auftragen von I gegen $1/t$ wird ein lineares Verhalten gefunden. Die berechneten Aktivierungsenergien nach *Chen* (Kapitel 3.2.2.1) sind in der *Tabelle 2* wiedergegeben. Diese sind mit P-PPV in etwa vergleichbar.

Einfluß von Lagerungsbedingungen

Wird eine DHep-PPV-Probe getempert (30 min bei 450 K unter Luft), so verändert sich die Glowkurvenform deutlich (Abb. 41). Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für P-PPV im Kapitel 5.2.2.2 nachgewiesen. Durch die Oxidation und die damit verbundene neue Molekülstruktur werden tiefere Trapzustände erzeugt, wodurch die Glowkurvenform verändert und zu höheren Temperaturen verschoben wird. Mit der Methode nach *Chen* konnten die Aktivierungsenergien der neu entstandenen Haftstellen berechnet werden, $E_1 = 0,18$ eV (144 K), $E_2 = 0,19$ eV (160 K) und $E_3 = 0,26$ eV (185 K).

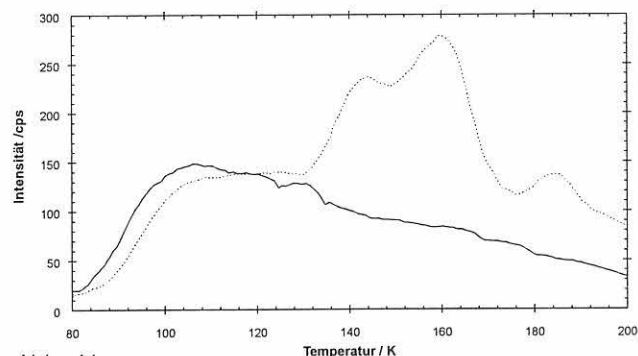


Abb. 41
Vergleich der Glowkurven einer getemperten (.....) und einer ungetemperten (—) DHep-PPV-Probe nach Elektronenstrahl-Anregung (5 min, 10 keV)

Durch mehrmalige aufeinanderfolgende Elektronen-Bestrahlung (jeweils 5 min, 10 keV) verändert sich die Form der Glowkurve ebenfalls (Abb. 42). Mit zunehmender Bestrahlung nimmt der erste TL-Peak bei 110 K ab, während der TL-Peak bei 150 K zunimmt und dann einen Sättigungswert erreicht. Durch das mehrmalige Bestrahlen kommt es vermutlich zu einer Strahlenvernetzung, die die molekulare Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen einschränkt und damit einen Temperaturshift zu höheren Temperaturen bewirkt. Zunächst werden die flachen Haftstellen besetzt. Durch

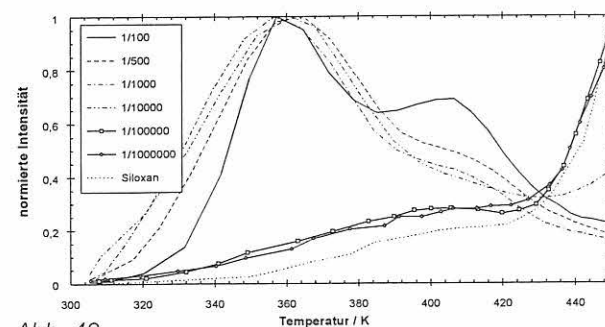


Abb. 42
Mehrmaliges Elektronen-Bestrahlen (5 min, 7,5 keV) von DHep-PPV 5

das mehrmalige Bestrahlen werden diese zunehmend zerstört, und mit zunehmender Vernetzung entstehen tiefere Haftstellen, die den Temperaturshift zu höheren Temperaturen erklären. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für PE beschrieben [200]. Auch hier wird die Temperaturverschiebung auf einen Vernetzungsprozeß zurückgeführt. Durch die Vernetzung werden die Kettenbewegungen im PE gehemmt; somit werden höhere Temperaturen für die Beweglichkeit erforderlich.

5.3.3 Zusammenfassung

Die PPV-Derivate dienen zum einen als weitere Vertreter der konjugierten Polymere und zum anderen zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die thermooxidative Stabilität und die molekulare Beweglichkeit. Die PPV-Derivate wurden mit P-PPV verglichen.

Oxidative Anregung

Die verschiedenen PPV-Derivate 4a bis 4d und 5, zeigen in Übereinstimmung mit P-PPV eine deutliche CL, die wie folgt gekennzeichnet sind:

- Der CL-Prozeß kann in einen reaktionskontrollierten und einen diffusionskontrollierten Prozeß unterteilt werden.
- Die thermooxidative Degradation der untersuchten PPV-Derivaten konnte in Übereinstimmung mit P-PPV bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.
- Das thermooxidative Verhalten wird von der Größe der Substituenten an den Doppelbindungen beeinflusst, d. h. mit zunehmender Substituentengröße in den PPV-Derivaten von 4a bis 4d nimmt die thermooxidative Stabilität der untersuchten Phenylvinylene zu.
- Die CL korreliert u. a. mit der Glas temperatur, wie am Beispiel des DMOP-PPV 4c gezeigt wurde.
- Alkyl-Substituenten werden in Übereinstimmung mit der Modells substanz 2 bevorzugt oxidiert.
- Die Oxidationsstabilität ist von verschiedenen Lagerungsbedingungen abhängig.

Strahlungsinduzierte Anregung

- Die PPV-Derivate zeigen in Übereinstimmung mit P-PPV nach UV-Anregung keine TL.
- Nach Elektronenstrahl-Anregung wird bei den untersuchten PPV-Derivaten unterhalb der Raumtemperatur ein breiter TL-Peak beobachtet, der auf eine Energieverteilung der Trapzustände hindeutet. Die TL ist weiterhin von verschiedenen Lagerungsbedingungen abhängig. In Übereinstimmung mit P-PPV konnte ein Zusammenhang zwischen TL-Intensität und thermooxidativer Stabilität gezeigt werden.

Das Lumineszenzverhalten der PPV-Derivate nach oxidativer und strahlungsinduzierter Anregung ist mit dem des P-PPV vergleichbar, und für andere konjugierte Polymere sollte ein ähnliches CL- und TL-Verhalten erwartet werden, das von verschiedenen Parametern, wie Konzentration, Lagerungsbedingungen etc. abhängig ist.

5.4 P-PPV/Polymer-Blends

P-PPV 6 wurde in verschiedene Polymermatrizes eingebettet. Auf diese Weise sollte eine Stabilitätserhöhung von P-PPV durch die Polymermatrix erreicht werden. Derartige Chromophor/Polymermatrix-Blends sind für elektrooptische Anwendungen ebenfalls diskutiert worden (Kapitel 2); deshalb wurde der Einfluß von anwendungsspezifischen Parametern, wie Lagerungsbedingungen, Konzentration, Temperatur etc., auf die thermooxidative Stabilität und auf die molekulare Beweglichkeit dieser Blendsysteme untersucht.

5.4.1 Auswahl und Charakterisierung der Polymermatrizes

Die Polymermatrizes konnten aus einem umfangreichen Reservoir an verschiedenen Polymeren ausgewählt werden. Bei der Auswahl der Polymermatrizes spielte vor allem die Variation von Eigenschaften wie die Glas temperatur, die Diffusions- und die Löslichkeitskoeffizienten in Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Durch die Veränderung der Polymermatrizes können z. B. das Sauerstoffreservoir und damit die thermooxidative Stabilität von P-PPV, aber auch die molekularen Beweglichkeiten im Blend verändert werden. Zunächst wurde die thermisch aktivierte Lumineszenz der reinen Polymermatrizes nach oxidativer und nach strahlungsinduzierter Anregung untersucht. In der *Tabelle 3* sind die ausgewählten Polymermatrizes sowie deren wichtigsten Eigenschaften aufgelistet.

5.4.1.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

Aus den zahlreich durchgeführten CL-Untersuchungen der verschiedenen Polymermatrizes konnten drei verschiedene CL-Verhaltenstypen unterschieden und systematisiert werden.

Typ 1:

Während des Aufheizprozesses (bis 450 K) tritt ein scharfer Aufheizpeak auf, während bei der isothermen CL bei 450 K kein weiterer CL-Peak auftritt. Zu dieser Kategorie gehören PCE, PS, PSU, PVK und PMMA (*Abb. 43*). Auch die untersuchten Poly(p-phenylvinylene) gehören zu diesem Typ.

Typ 2:

Während des Aufheizprozesses ist keine CL nachweisbar. Erst während der isothermen CL bei 450 K ist

Tabelle 3

Zusammenstellung der wichtigsten Daten der untersuchten Polymermatrizes; soweit bekannt [201]

Polymer	Struktur	Eigenschaften
		$\rho^4 = [\text{g/cm}^3]$, T_G , $T_m^5 = [\text{K}]$, $D^6 = [10^6 \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}]$, $S^7 = [10^6 \text{ cm}^3]$
PA 12	$[-\text{NH}-R_1-\text{NH CO}-R_2-\text{CO}-]_n$	$\rho = 1,13$, $T_G = 333$, $T_m < 480$
PC	$[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(\text{O})-]_n$	$\rho = 1,2$, $T_G = 418$, $T_m = 640$, $D = 0,02$, $S = 5,03$
PCE (aliphatisch)	$[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(\text{O})-]_n /$ $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-]_m$	$\rho = 1,26$, $T_G = 223$, $T_m = 338$
PE-HD	$[\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	$\rho = 0,94-0,96$, $T_G = 148$, $T_m = 403-413$, $D = 0,17$, $S = 0,18$
PE-LD / PE-LLD	$[\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	$\rho = 0,91-0,93$, $T_G = 143$, $T_m = 358-398$, $D = 0,46$, $S = 0,47$
PET	$[-\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{O}-]_n$	$\rho = 1,38-1,40$, $T_G = 193-203$, $T_m = 518-538$, $D = 0,0045$, $S = 0,49$
PMMA	$[-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})-\text{CH}_2-]_n$	$\rho = 1,17-1,19$, $T_G = 378$, $D = 0,11$, $S = 1,05$
PSI	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	$\rho = 1,04-1,05$, $T_G = 151$, $T_m = 513$, $D = 12,0$, $S = 3,06$
PS	$[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$	$\rho = 1,17-1,19$, $T_G = 373$, $D = 0,11$, $S = 2,39$
PSU	$[-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-]_n$	$T_G = 483$, $T_m = 630$, $D = 0,05$
PTFE	$[-\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(\text{F}_2)-]_n$	$\rho = 2,15-2,23$, $T_G = 393-403$, $T_m = 593-603$, $D = 0,152$, $S = 2,1$
PVA	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$	$\rho = 1,2-1,3$, $T_G = 358$, $T_m = 501$
PVDF	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{F}_2)-]_n$	$T_G = 243-253$, $T_m = 438-468$
PVK	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NR})-]_n$	$T_G = 443-483$, $T_m = 473$

⁴ Dichte

⁵ Schmelztemperatur

⁶ Diffusionskoeffizient in Sauerstoff

⁷ Löslichkeitskoeffizient in Sauerstoff

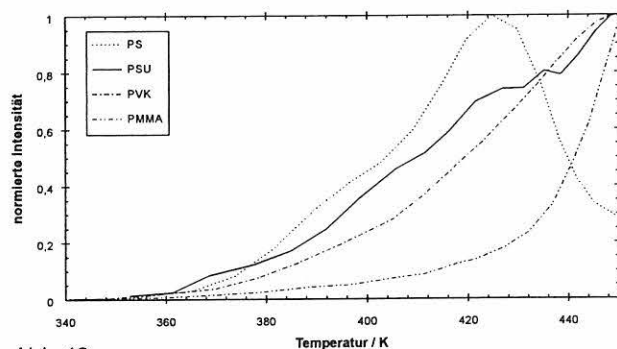


Abb. 43
Zeitabhängige CL von Polymeren des Typs 1

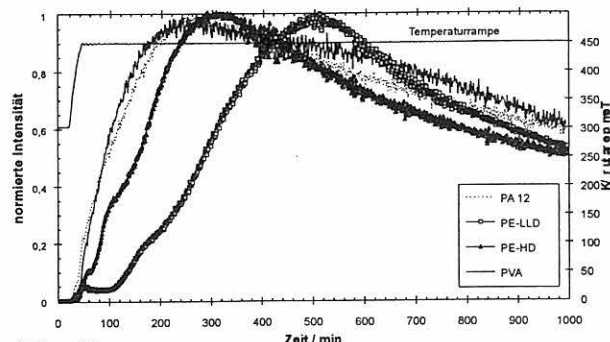


Abb. 44
Zeitabhängige CL von Polymeren des Typs 2

nach einer gewissen Induktionszeit ein CL-Peak zu erkennen, der sehr breit ist und nur sehr langsam abklingt. Zu dieser Gruppe gehören die Polyolefine, PVA und PA 12 (Abb. 44).

Typ 3:

Während des Aufheizens und während der isothermen CL (bei 450 K, 24 h) sind kaum CL-Intensitäten zu beobachten. Es handelt sich dabei um oxidationsstabile Polymere, zu denen PET, PSI, PC, PVDF und PTFE gehören.

Einfluß der Temperatur

Das CL-Verhalten der Polymere des Typs 1 ist direkt von der Temperatur abhängig.

Die Polymere des Typs 2 zeigen eine Temperaturabhängigkeit des Zeitverhaltens während der isothermen CL. Am Beispiel des PVA ist in Abb. 45 zu erkennen, daß die Temperatur einen entscheidenden Einfluß auf die Induktionszeit hat, d. h. mit zunehmender Temperatur nimmt die Induktionszeit ab.

Im Gegensatz zu den konjugierten Polymeren konnten für PVA deutliche oxidative Veränderungen nach der CL-bedingten Temperaturbehandlung mit Hilfe der IR-Spektroskopie gefunden werden. Die IR-Messungen zeigen, daß nach dem Tempern der PVA-Proben

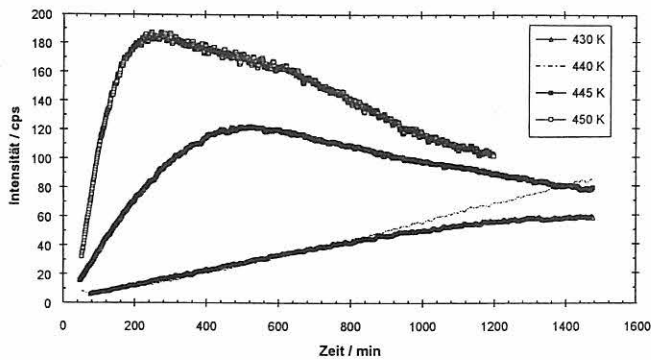


Abb. 45
Zeitabhängige isotherme CL von PVA als Vertreter des Typs 2 in Abhängigkeit von der Temperatur

von 24 h bei 450 K zum einen eine Verringerung der OH-Banden im Bereich 3300 cm^{-1} und zum anderen eine Carbonylbande im Bereich um 1600 cm^{-1} entstanden ist, die auf eine starke Oxidation der Probe hindeuten. Der Empfindlichkeitsvorsprung der CL-Methode ist im Fall des PVA (und anderer Polymere ohne intrinsische Chromophore) deshalb geringer, weil es keine intrinsischen Fluorophore gibt.

Einfluß von Lagerungsbedingungen

Der Einfluß der Lagerungszeit unter Luft und unter Lichtausschluß wurde untersucht. Dabei konnten keine nennenswerten Veränderungen im CL-Verhalten der Polymere des Typs 1 gefunden werden. Dagegen hängt bei den Polymeren des Typs 2 die Induktionszeit in empfindlicher Weise von der Vorgeschichte der Polymere ab. Zum Beispiel hat die Stabilisatormenge in Polyolefinen einen direkten Einfluß auf die Induktionszeit bzw. auf die thermooxidative Stabilität, wie eigene Messungen an Agrarfolien (PE-HD mit dem Stabilisator Hostavin N30) bestätigen [202]. Es konnte gezeigt werden, daß Lagerungen dieser Materialien unter Bedingungen des "sauren" Regens (Lagerung in Säure) ebenfalls einen entscheidenden Einfluß auf die Induktionszeit während der isothermen CL haben. Aber auch Vorbehandlungen, wie z. B. verschiedene Recycling-Methoden oder Recyclingbedingungen beeinflussen, die Induktionszeit und somit auch die thermooxidative Stabilität von Polyolefinen [30].

Für PC, einen Vertreter der Polymere des Typs 3, konnte trotz der zunächst gemessenen Oxidationsstabilität, ein Einfluß von Lagerungsbedingungen nachgewiesen werden. Nach 4 Wochen Lagerung unter Luft und Licht steigt der CL-Plateauwert während der isothermen CL bei 450 K im Vergleich zu der Probe, die 4 Wochen unter Stickstoff bzw. unter tiefen Temperaturen (260 K) bzw. 4 Wochen unter Luft und Lichtausschluß gelagert wurde, geringfügig an. Durch das Sonnenlicht werden offenbar reaktive Stellen bzw. Radikale erzeugt, die zu einer photooxidativen Schädigung und somit zu einer Erhöhung der CL-Intensität führen.

Vorraussetzungen für eine geeignete Polymermatrix waren zum einen die Löslichkeit und zum anderen die Transparenz der Polymere. Die Polymere des Typs 2 lassen sich nicht ohne weiteres in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen, so daß schon die Herstellung der P-PPV-Blends ein Problem darstellen würde. Die untersuchten Polymere des Typs 1 bilden mit P-PPV zusammen transparente Filme. Es wurden die Polymermatrizes PCE, PMMA, PSU und PS ausgewählt. Die Diffusionskoeffizienten in Sauerstoff nehmen in der Reihenfolge $\text{PCE} < \text{PMMA} < \text{PSU} < \text{PS}$ zu, während sich die Glasübergangstemperaturen besonders stark zwischen PCE und den restlichen Polymeren unterscheiden. Als oxidationsstabile Polymermatrizes vom Typ 3 wurden PC und PSI ausgewählt. Diese unterscheiden sich sehr stark im Sauerstoffdiffusionskoeffizienten und in der Glasübergangstemperatur. Die dazugehörigen Daten sind in der *Tabelle 4* (Kapitel 5.4.2.1) zu finden. Durch die ausgewählten Polymermatrizes werden unterschiedliche Umgebungsbedingungen für das P-PPV geschaffen, die es ermöglichen sollen, den Einfluß dieser verschiedenen Bedingungen auf die thermooxidative Stabilität des P-PPV zu untersuchen.

Die hergestellten P-PPV-Blends enthalten, wie Tg-MS-Messungen zeigen, keine Lösungsmittelreste. Dabei findet die thermische Zersetzung bei 540 K statt. Das Hauptzerfallsprodukt ist CO_2 . Weitere Zerfallsprodukte sind Alkylfragmente und H_2O .

Die Glasübergangstemperatur der reinen Polymermatrizes entsprechen in etwa denen der P-PPV/Polymermatrix-Blends, wie DSC-Messungen bestätigen. Auch die Schmelztemperaturen werden nicht beeinflusst.

5.4.1.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung

Die untersuchten Polymere werden in zwei Gruppen unterteilt:

Typ A:

Polymere, die sowohl nach UV- als auch nach Elektronenstrahl-Anregung TL zeigen, sind z. B. PET, PMMA, PE und PSI.

Typ B:

Polymere, die nur nach Elektronenstrahl-Anregung in der Glowkurve TL zeigen, sind z. B. PC, PS und PSU.

Einfluß der Bestrahlungsart

Polysiloxan, als ein Vertreter des Typs A, zeigt sowohl nach UV-Bestrahlung als auch nach Elektronenstrahl-Anregung einen scharfen TL-Peak bei 155 K. Ein Vergleich der normierten Glowkurven zeigt, daß ihre Form praktisch von der Anregungsart unabhängig ist und der Hauptpeak mit der Glasübergangstemperatur des PSI zusammenfällt (Abb. 46).

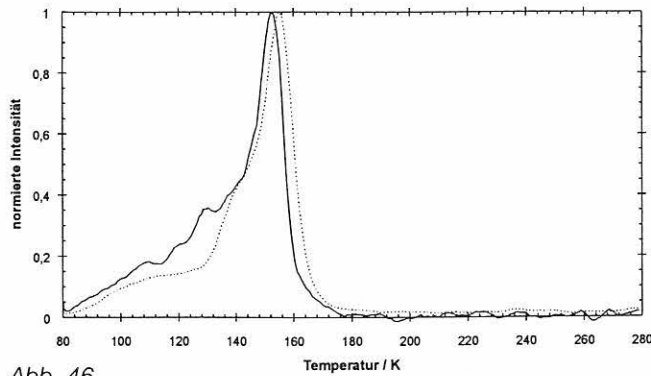


Abb. 46
Glowkurven von PSI nach UV-Anregung (.....) und nach Elektronenstrahl-Anregung (—)

Die gemessenen Glowkurven von PSI lassen sich sehr gut mit drei Gauß-Kurven anpassen, mit den Intensitätsmaxima bei 115 K, 145 K und bei 155 K (Abb. 47). Mit Hilfe des fraktionierten Aufheizens konnte der TL-Peak bei 155 K sauber von den anderen Peaks abgetrennt werden, so daß vermutet werden kann, daß es sich hierbei um drei verschiedene Trapzustände handelt. Die mit der Methode nach Chen (Kapitel 3.2.2.1) bestimmten Aktivierungsenergien sind $E_1 = 0,07$ eV (113 K), $E_2 = 0,19$ eV (148 K) und $E_3 = 0,73$ eV (155 K). Zwischen der nach Chen bestimmten Aktivierungsenergie bei 155 K (0,73 eV) und der Aktivierungsenergie, die nach Gleichung 27 bestimmt wurde (0,31 eV), gibt es eine große Diskrepanz, d. h. es handelt sich hierbei um eine Initiierung durch Relaxationsbewegungen, die in diesem Fall eindeutig mit der Glastemperatur korreliert werden können.

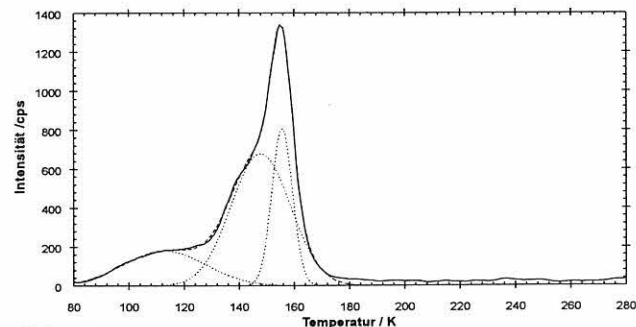


Abb. 47
Glowkurve von PSI nach UV-Bestrahlung (5 min) angenähert mit drei Gaußkurven

Eine spektrale Messung der isothermen TL von PSI bei 30 K zeigt nach UV-Anregung ein Emissionsmaximum bei 410 nm. Das Spektrum verändert sich auch über die Glastemperatur hinaus nur unwesentlich. Im Bereich der Glastemperatur nimmt lediglich der Anteil der Wellenlängen über 480 nm zu. Nach mehrmaligen UV-Bestrahlungen nimmt die TL-Intensität ab, da die Probe durch das UV-Licht ausgebleicht wird und die Lumineszenzzentren zerstört werden.

Die absoluten Intensitäten sind dabei nach UV-Anregung wesentlich höher als nach Elektronenstrahl-Anregung, was mit den unterschiedlichen Eindringtiefen

(Kapitel 3.2.2.1) der Strahlungen zusammenhängt (Volumeneffekt).

PC ist ein Vertreter der Gruppe B und zeigt nur nach Elektronenstrahl-Anregung einen breiten TL-Peak in der Glowkurve. Dieser TL-Peak kann ebenfalls mit drei Gaußkurven angepaßt werden, denen drei verschiedene Trapzustände zugeordnet werden können (Abb. 48).

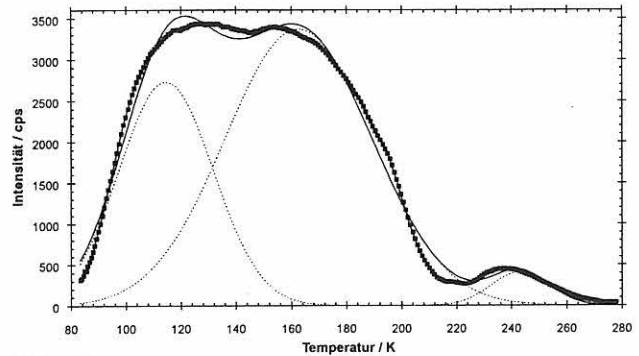


Abb. 48
Glowkurve von PC nach Elektronenstrahl-Anregung (5 min, 10 keV) angenähert mit drei Gaußkurven

Die Aktivierungsenergien nach Chen (Kapitel 3.2.2.1) betragen $E_1 = 0,05$ eV (114 K), $E_2 = 0,06$ eV (163 K) und $E_3 = 0,57$ eV (244 K). Aus der Zerfallskinetik der Abklingkurven kann auf einen Tunnelprozeß geschlossen werden. Auch hier deutet ein Vergleich der Aktivierungsenergien nach Chen (Gleichung 27) und nach der Gleichung 28 (Kapitel 3.2.2.1) auf eine Initiierung durch Relaxationsbewegung hin, die diesem Falle den γ -Schwingungen der Phenylseitengruppen im PC zugeordnet werden können.

Einfluß der Anregungsenergie

Die TL-Intensität nach Elektronenbestrahlung ist sowohl beim PSI als auch beim PC von der Anregungsenergie abhängig. Mit zunehmender Anregungsenergie von 2 keV bis 10 keV steigt die TL-Intensität exponentiell.

Einfluß der Bestrahlungszeit

Die Bestrahlungszeiten bei UV-Anregung und bei Elektronenstrahl-Anregung haben einen großen Einfluß auf die TL-Intensität. Beim PSI steigt zunächst die TL-Intensität mit zunehmender Bestrahlungszeit, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab (von 1 min bis 30 min). Das TL-Intensitätsmaximum wird bei UV-Anregung nach 2,5 min, während das bei Elektronenstrahl-Anregung nach 8 min erreicht wird. Beim PC steigt die TL-Intensität bei Elektronenstrahl-Anregung mit zunehmender Bestrahlungszeit nahezu exponentiell.

Die ausgewählten Polymermatrizes unterscheiden sich insofern als PSI nach UV- und Elektronenstrahl-Anregung, die anderen ausgewählten Polymermatrizes

ausschließlich nur nach Elektronenstrahl-Anregung TL zeigen. Bei allen Polymermatrizes wird das Problem in den überlagernden Effekten von Polymermatrix und P-PPV bestehen.

5.4.1.3 Zusammenfassung

Um geeignete Polymermatrizes für die P-PPV-Blends auswählen zu können, wurde die thermisch aktivierte Lumineszenz von zahlreichen Polymeren (Tabelle 3) nach oxidativer und strahlungsinduzierter Anregung untersucht. Diese Messungen ermöglichten eine Systematisierung des CL- und TL-Verhaltens der untersuchten Polymere.

Oxidative Anregung

Es kristallisierten sich bei den untersuchten Polymeren und im untersuchten Temperaturbereich drei verschiedene CL-Verhaltenstypen heraus:

Typ 1:

Der CL-Peak tritt nur während des ersten Aufheizprozesses auf. Zu diesen Polymeren gehören PCE, PS, PSU und PMMA.

Typ 2:

Die Polymere sind während des Aufheizprozesses oxidationsstabil, und die thermooxidative Degradation beginnt erst während der isothermen CL nach einer gewissen Induktionszeit. Dieses CL-Verhalten zeigen die Polyolefine, PVA und PA12.

Typ 3:

Diese Polymere sind während des Aufheizprozesses und während der isothermen CL bei höheren Temperaturen (450 K) oxidationsstabil und zeigen nahezu keine CL. Zu dieser Gruppe gehören PET, PSI, PC, PVDF und PTFE.

Die CL der verschiedenen Polymermatrizes wird durch verschiedene Parametern, wie Temperatur und Lagerungsbedingungen (z. B. Gasatmosphäre, Licht, Lösungsmittel- oder Säurezugaben, Stabilisatorzusätze) beeinflusst.

Strahlungsinduzierte Anregung

Das TL-Verhalten der untersuchten Polymermatrizes wurde in 2 Gruppen unterteilt.

Typ A:

Zu den Polymeren, die sowohl nach UV-Anregung als auch nach Elektronenstrahl-Anregung einen TL-Peak zeigen, gehören PET, PMMA, PE und PSI.

Typ B:

Polymere, die nur nach Elektronenstrahl-Anregung in der Glowkurve TL zeigen, sind z. B. PC, PS und PSU.

Die TL-Intensität ist dabei von den Bestrahlungszeiten und den Anregungsenergien abhängig.

Als geeignete Polymermatrizes wurden PC, PS, PVA, PSI, PCE, PMMA und PSU ausgewählt. Diese Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Oxidationsstabilität, ihrer Polymermatrizeigenschaften wie Glas-temperatur, Diffusions- und Löslichkeitskonstante in Sauerstoff sowie ihres TL-Verhaltens hinsichtlich der verschiedenen Anregungsmöglichkeiten. Für die P-PPV/Polymermatrix-Blends wird infolge der sich überlagernden Einflüsse ein kompliziertes CL- und TL-Verhalten erwartet; eine Interpretation ist dadurch erschwert. Des Weiteren wird erwartet, daß die Blends von verschiedenen Lagerungsbedingungen abhängig sind.

5.4.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz von P-PPV/Polymer-Blends

Nachdem verschiedene Polymermatrizes ausgewählt wurden, soll nun der Einfluß der Polymermatrix auf die thermooxidative Stabilität sowie auf die molekulare Beweglichkeit von P-PPV 3 untersucht werden.

5.4.2.1 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer Anregung

Durch die verschiedenen Polymermatrizes wird das Sauerstoffangebot bzw. der Sauerstofftransport für P-PPV verändert, so daß der Einfluß des Sauerstoffs auf die Oxidationsprozesse des P-PPV gezielt untersucht werden kann. Allerdings kann es zusätzlich einen Einfluß der Matrix selber auf die Geschwindigkeit der Oxidationsprozesse geben (z. B. Dichte, lokale Packungsdichte).

Einfluß der Polymermatrix

Hinsichtlich des Einflusses der Polymermatrix auf die Intensität und die Temperaturabhängigkeit der CL liegen die folgenden Überlegungen nahe:

1.) Falls es keinen speziellen Einfluß der Matrix gibt und die CL ausschließlich vom eingelagerten P-PPV stammt, sollte die absolute Intensität der CL (d. h. die Fläche unter dem CL-Aufheizpeak) mit der Sauerstofflöslichkeit korrelieren.

2.) Die Temperatur des CL-Maximums sollte vom Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes, wegen seiner lokalen Verfügbarkeit sowie von Matrixeinflüssen (z. B. Packungsdichte, lokale Dynamik) abhängig sein.

3.) Nach dem Aufheizprozeß (Aufheizpeak) sollte die Höhe des Plateauwertes während der isothermen CL wegen der Diffusionskontrolle der CL-Reaktion vom Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes abhängig sein.

In Abb. 49 ein Vergleich der thermooxidativen Stabilität von reinem P-PPV mit der von P-PPV in verschiedenen Polymermatrizes dargestellt. Die Polymermatrix

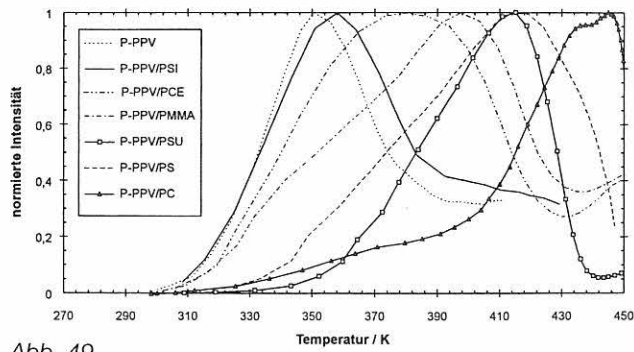


Abb. 49 Temperaturabhängige CL von P-PPV in verschiedenen Polymermatrices im Verhältnis 1/100

hat offensichtlich einen entscheidenden Einfluß auf die thermooxidative Stabilität des P-PPV und steigt in der Reihenfolge:

$$PSI < PMMA < PS < PSU < PC.$$

Polymermatrizeigenschaften wie der Diffusionskoeffizient in Sauerstoff, der Löslichkeitskoeffizient in Sauerstoff sowie die Lage der Glasübergangstemperatur sind für diese Reihenfolge verantwortlich. Polysiloxan hat den größten Diffusionskoeffizienten in Sauerstoff, d. h. die lokale Verfügbarkeit an Sauerstoff für die Reaktion mit P-PPV ist höher als im Polycarbonat, das den kleinsten Diffusionskoeffizienten in Sauerstoff besitzt (Tabelle 4).

Die absoluten Intensitäten steigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Polymermatrix/DANSt-Blends in der gleichen Reihenfolge PC < PCE < PSU < PSI < PMMA < PS (Kapitel 5.1.1.3). Eine einfache Korrelation mit der Löslichkeit der Polymermatrices in Sauerstoff liegt nicht vor (Tabelle 4). Aufgrund der P-PPV-Konzentrationsabhängigkeit der CL konnte gezeigt werden, daß die CL bei hohen P-PPV-Konzentrationen von dem eingelagerten P-PPV und nicht von der Matrix abhängig ist, wie im nächsten Abschnitt noch

gezeigt wird. Deshalb kann die gemessene Matrixabhängigkeit der CL auf eine spezielle Wirkung der Matrix zurückgeführt werden. Vermutlich spielen, wie im Kapitel 5.1.1.3 bereits argumentiert wurde, Quenchprozesse eine wichtige Rolle.

Die CL-Plateauwerte sind beim PS, PC, PMMA, PCE und PSU sehr ähnlich, während der Plateauwert des PSI um das Dreifache höher ist. Auch die Diffusionskoeffizienten in Sauerstoff von PS, PC, PMMA, PCE und PSU sind von der gleichen Größenordnung, während der Diffusionskoeffizient von PSI um drei Größenordnungen höher liegt. Die Deutung der experimentellen Daten ist damit – mindestens qualitativ – sehr gut bestätigt.

Einfluß der Konzentration

In Abb. 50 und Abb. 52 der Einfluß der Konzentration von P-PPV (von 10⁻¹ bis 10⁻⁶ g/l) in den Polymermatrices PC und PSI wiedergegeben. Es ergibt sich bei allen untersuchten P-PPV/Polymermatrix-Blends, in Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen und dem reinen P-PPV, ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen CL-Intensität und Konzentration von P-PPV im Blend. Bei sehr geringen Konzentrationen von P-PPV im Blend (bis 10⁻⁴-10⁻³ g/l) ist die CL-Intensität sehr niedrig, und es überwiegt die CL der reinen Polymermatrix. Ab einer Konzentration von P-PPV im Blend von etwa 10⁻⁴-10⁻³ g/l steigt die CL linear mit zunehmender Konzentration von P-PPV im Blend.

In einer normierten Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit von P-PPV/PSI-Blends in Abb. 51 ist dieser Übergang gut zu erkennen. Mit zunehmender Konzentration von P-PPV im Blend ist eine Schulter bei 410 K zu erkennen, die mit der Glasübergangstemperatur von P-PPV zusammenhängt, wie in Kapitel 5.2.1.1 bereits gezeigt wurde.

Das Auftreten der Glasübergangstemperatur des reinen P-PPV im Blend ist übrigens ein Beweis für die thermodyna-

Tabelle 4 Zusammenstellung der wichtigsten Daten der ausgewählten Polymermatrices [201]

Polymermatrix	T _{CL-Maximum} [K]	Glasübergangstemperatur [K]	D in O ₂ ⁸ [10 ⁶ cm ² /s ⁻¹]	S in O ₂ ⁸ [10 ⁶ cm ³]
P-PPV	355	418	nicht bekannt	nicht bekannt
PSI	360	151	12,0	3,06
PCE	380	221	nicht bekannt	nicht bekannt
PMMA	400	378	0,11	1,05
PSU	414	483	0,05	nicht bekannt
PS	415	373	0,08	2,39
PC	445	418	0,02	5,03

⁸ Daten zur Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeitskoeffizienten der Polymermatrices in Sauerstoff liegen nicht vor.

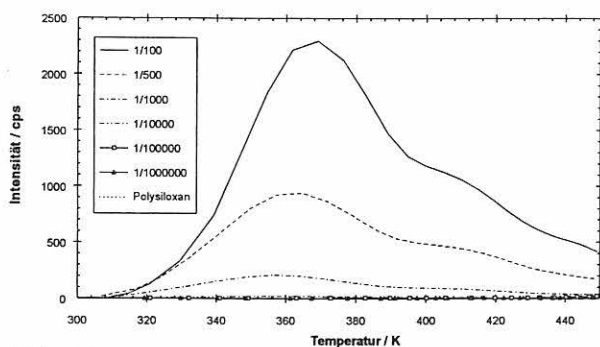


Abb. 50
Temperaturabhängige CL von verschiedenen P-PPV/PSI-Blends in Abhängigkeit von der P-PPV-Konzentration

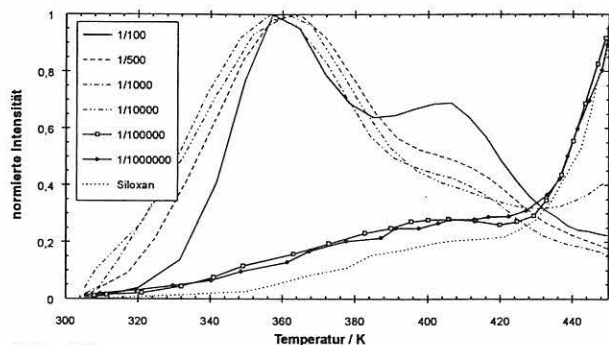


Abb. 51
Temperaturabhängige CL von verschiedenen P-PPV/PSI-Blends in normierter Darstellung in Abhängigkeit von der P-PPV-Konzentration

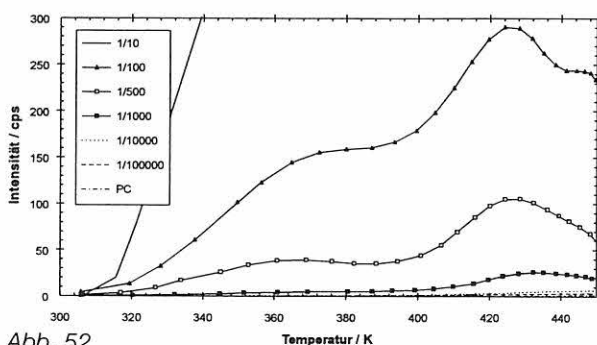


Abb. 52
Temperaturabhängige CL von verschiedenen PC/P-PPV-Blends in Abhängigkeit von der P-PPV-Konzentration

Tabelle 5

Zusammenstellung der Anregungs- und Emissionsmaxima verschiedener P-PPV/ Polymermatrix-Blends bei Spaltbreiten von $s_{ex}/s_{em}=3/3$

Blend	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]	r_{exc}	r_{em}
P-PPV/PS (1/100) vor der CL	448,9 (520)	511,9 (370)	0,009 (520)	0,012(370)
P-PPV/PS (1/100) nach der CL	448,9 (520)	509,9 (370)	0,045 (520)	0,022 (370)
P-PPV/PC (1/10)	447,9 (520)	529,8 (370)	0,001 (520)	0,008 (370)
P-PPV/PC (1/100)	448,9 (520)	512,9 (370)	0,073 (520)	0,046 (370)
P-PPV/PC (1/1000)	408,9 (520)	489,9 (370)	0,116 (520)	0,107 (370)
P-PPV/PC (1/10000)	408,9 (520)	479,9 (370)	0,134 (520)	0,151 (370)
P-PPV/PC (1/100000)	408,9 (520)	477,9 (370)	0,178 (520)	0,195 (370)

mische Unmischbarkeit der beiden Polymere. Für die untersuchten P-PPV/PCE- und P-PPV/PS-Blends ergeben sich im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-5} g/l die gleichen Konzentrationsabhängigkeiten [203].

Die verschiedenen P-PPV/PC-Blends zeigen ein besonderes CL-Verhalten: sie weisen einen Doppelpack mit zwei verschiedenen CL-Maxima auf. Auf dieses besondere CL-Verhalten wird im nächsten Kapitel eingegangen. Die Zusammensetzung der P-PPV-Blends wirkt sich ebenfalls auf die Plateauwerte während der isothermen CL aus, d. h. mit zunehmender Konzentration von P-PPV nimmt die CL-Intensität der Plateauwerte in allen untersuchten Blends nahezu linear zu.

Vergleich mit anderen Methoden

IR-Messungen zeigen nach dem CL-Experiment keinerlei Veränderungen zwischen den unbehandelten P-PPV/Polymermatrixblends und den Blends nach dem CL-Experiment (P-PPV/PSI, P-PPV/PC, P-PPV/PS, P-PPV/PMMA-Blends: 1/100). Auch nach Tempern von 24 h bei 450 K sind mit Hilfe der IR-Spektroskopie keine Veränderungen nachzuweisen. Im Carbonylbereich treten keine zusätzlichen Banden auf. Wie erwartet, ist die IR-Spektroskopie zu unempfindlich, um die geringfügigen oxidativen Veränderungen zu detektieren.

In den Photolumineszenzspektren ist mit zunehmender Konzentration an P-PPV (von 10^{-5} bis 10^{-2} g/l) in den jeweiligen Polymermatrizes (PS, PC und PSI) eine Rotverschiebung des Emissionsmaxima von 480 bis 520 nm sowie eine Abnahme der Polarisationsgrades zu beobachten (Tabelle 5), die wieder mit der Konzentrationsdepolarisation durch einen Anregungsenergie-transfer zu begründen ist (Kapitel 5.1.1.4).

In Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen sind in den Anregungs- und Emissionsmaxima keine Unterschiede vor und nach der CL zu erkennen. Dagegen nimmt der Polarisationsgrad nach der CL im Ver-

gleich zu der unbehandelten Probe zu. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits für die DANSt/PC-Blends gezeigt und ist mit derselben Argumentation wie in Kapitel 5.1.1.4 zu begründen.

Einfluß der Lagerungsbedingungen

Zur Simulation von anwendungsnahen Bedingungen wurde der Einfluß verschiedener Lagerungsbedingungen auf die thermooxidative Stabilität der P-PPV/Polymermatrix-Blends untersucht. Dabei zeigen die PC-Blends, wie schon erwähnt, ein besonderes CL-Verhalten. Wird eine P-PPV/PC-Probe (1/100) sechs Monate unter Lichtausschluß und unter Luft bei Raumtemperatur gelagert, nimmt die CL-Intensität mit zunehmender Lagerungszeit ab, und das CL-Maximum verschiebt sich zu höheren Temperaturen, während die Schulter bei 380 K bereits nach sechs Wochen verschwindet (Abb. 53). Ein ähnliches Verhalten zeigten die DANSt/PC-Blends, wie im Kapitel 5.1.1.5 bereits nachgewiesen wurde. Da auch hier die anderen Blends, wie die PS-, PCE-, PMMA-, PS- und PSI-/P-PPV-Blends, keine Abhängigkeiten von der Lagerungszeit aufweisen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier um langsame morphologische Veränderungen des PC handelt. Solche Relaxationsbewegungen sollten damit bei tiefen Temperaturen (80 K) "eingefroren" werden und auch experimentell nachgewiesen werden können.

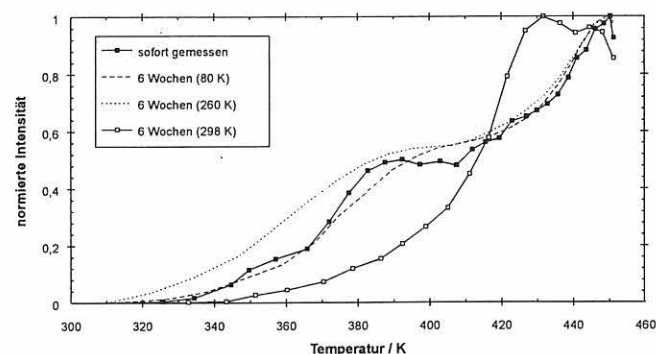


Abb. 53
Temperaturabhängige CL von P-PPV/PC-Blends (1/100) in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur

Die Probe, die direkt nach der Herstellung des Films gemessen wurde, zeigt eine deutliche Schulter bei 380 K, die nach sechs Wochen nicht mehr zu erkennen ist. Die Probe, die sechs Wochen bei tiefen Temperaturen (80 K) unter Luft gelagert wurde, zeigt dagegen diese Schulter auch noch nach sechs Wochen. Eine Lagerung bei 260 K (Tiefkühlschrank) reicht ebenfalls aus, um diese Relaxationsbewegungen "einzufrieren"; auch hier kann die Schulter nach sechs Wochen noch deutlich erkannt werden. Es handelt sich demzufolge eindeutig um eine morphologische Veränderung bzw. um Relaxationsbewegungen des PC.

Die Lagerung P-PPV/PC-Blends (1/100) unter Luft im Sonnenlicht bewirkt in Übereinstimmung mit den

Modellsubstanzen eine dramatische Erhöhung der CL-Intensität im Vergleich zu den Proben, die unter Lichtausschluß gelagert wurden. Die thermooxidative Degradation findet dabei bereits in großem Umfang bei Raumtemperatur statt. Die durch das Sonnenlicht erzeugten Radikale beschleunigen die Autoxidation der Polymere und somit auch den CL-Prozeß. Eine Lagerung unter Stickstoff bewirkt dagegen eine drastische Verringerung der CL-Intensität, die mit zunehmender Lagerungszeit unter Stickstoff noch weiter sinkt, da die Menge des gelösten Sauerstoffes weiter abnimmt. Das Verhalten konnte bei anderen P-PPV/Polymermatrix-Blends ebenfalls gefunden werden.

Wie bei den Modellsubstanzen und dem P-PPV haben die gewählten Lagerungsbedingungen einen entscheidenden Einfluß auf die thermooxidative Stabilität der P-PPV/Polymermatrix-Blends.

5.4.2.2 Thermisch aktivierte Lumineszenz nach strahlungsinduzierter Anregung

Die zur Verfügung stehenden Polymermatrizes zeigen nach Elektronen-Bestrahlung in der Glowkurve einen TL-Peak, in manchen Fällen auch nach UV-Bestrahlung. Das kann dazu genutzt werden, durch die verschiedenen Polymermatrizes bzw. durch die Anregungswahl den Chromophor in der Polymermatrix gezielt zu untersuchen. Nachteilig ist, daß alle untersuchten Polymermatrizes nach Elektronenbestrahlung einen sehr breiten TL-Peak zeigen, der sich mit demjenigen von P-PPV überlagert.

UV-Anregung

PS und PC zeigen nach UV-Anregung in den Glowkurve keine TL (Kapitel 5.4.1.2). In Übereinstimmung mit dem reinen P-PPV zeigen auch die Blends keine TL. Oberhalb der Raumtemperatur findet bei allen untersuchten P-PPV/Polymermatrix-Blends ein CL-Prozeß statt, der unabhängig von der Bestrahlung auftritt und somit der CL zugeordnet werden kann. Auch eine wesentliche Erhöhung der Bestrahlungszeit oder der P-PPV-Konzentration im Blend zeigen keinen Einfluß auf die Glowkurve bzw. führen zu keiner TL. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit (bis 20 min) bewirkt nur ein Ausbleichen der sonst gelben Filme. Eine Konzentrationserhöhung von P-PPV im Blend führt lediglich zu einem linearen Anstieg der CL-Intensität oberhalb der Raumtemperatur.

Nähere Details zur CL während der Thermolumineszenzmessung sind im Kapitel 5.4.2.2.3 aufgeführt. Das reine PSI zeigt nach UV-Anregung einen scharfen TL-Peak (Kapitel 5.4.1.2). Die Form dieses TL-Peaks ändert sich nur unwesentlich im Vergleich zu den P-PPV/PSI-Blends (1/100), wie in der Abb. 54 zu erkennen ist.

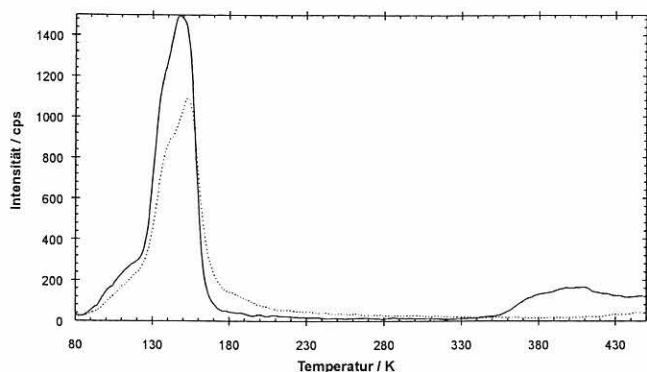


Abb. 54
Glowkurve von P-PPV/PSI-Blend (1/100) nach UV-Anregung (5 min) nach 1. Bestrahlen (—) und 2. Bestrahlen (---)

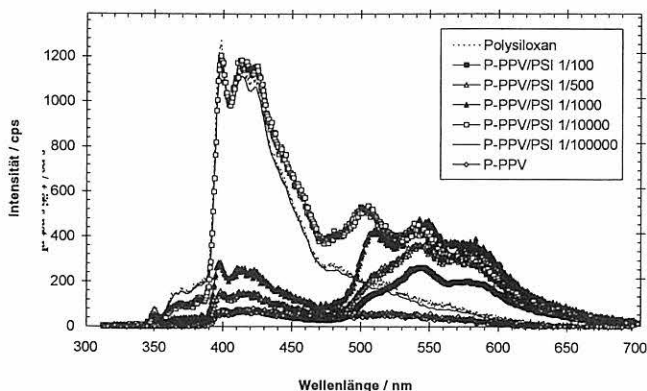


Abb. 55
Spektral gemessene ITL von verschiedenen P-PPV/PSI-Blends nach UV-Anregung (5 min, 30 K)

Das P-PPV hat anscheinend keinen Einfluß auf die TL. Oberhalb der Raumtemperatur beeinflusst dagegen das P-PPV eindeutig den CL-Prozeß. Nach dem 2. Bestrahlen wird der TL-Peak reproduziert, während oberhalb der Raumtemperatur keine weitere CL auftritt (Kapitel 5.4.2.2.3), was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des reinen P-PPV steht.

Die spektral gemessene isotherme TL bei 30 K zeigt für die verschiedenen P-PPV/PSI-Blends (mit der P-PPV-Konzentration von 10^{-2} bis 10^{-5} g/l in PSI) nach UV-Anregung eine deutliche Abhängigkeit von der spektralen Verteilung der P-PPV-Konzentrationen (Abb. 55). Das reine PSI hat ein Emissionsmaximum bei 410 nm,

während das von P-PPV bei 525 nm liegt. Bis zu einer P-PPV-Konzentration in PSI von etwa 10^{-4} g/l überwiegt die Lichtemission des PSI. Mit zunehmender Konzentration von P-PPV nimmt die Intensität des Emissionsmaximums von PSI ab, während das von P-PPV relativ zum Emissionsmaximum des PSI zunimmt. Dabei handelt es sich um einen Anregungsenergieübertrag zwischen PSI und P-PPV. Bei hohen Konzentrationen von P-PPV in PSI kommt es zusätzlich zu Quenchprozessen.

Photolumineszenzmessungen zeigen, daß mit zunehmender Konzentration von P-PPV in PSI das Emissionsmaximum zu höheren Wellenlängen verschoben wird, während der Polarisationsgrad aufgrund der Konzentrationsdepolarisation mit zunehmender Konzentration von P-PPV in PSI (Tabelle 6) abnimmt. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Modellsubstanzen überein (Kapitel 5.1.1.4).

Elektronenstrahl-Anregung

Die TL-Untersuchungen verschiedener P-PPV/Polymermatrix-Blends nach Elektronenstrahl-Anregung zeigen alle einen breiten TL-Peak im Temperaturbereich von 90 K bis 200 K. Da sowohl die Polymermatrix als auch das P-PPV in diesem Temperaturbereich TL zeigen, ist eine Separierung der beiden Anteile, wie erwartet, problematisch. Interessant wären deshalb spektrale Messungen der TL in diesen Temperaturbereichen, um die Art der emittierenden Spezies identifizieren zu können. Die dazu notwendige TL-Apparatur wird erst nach Ablauf dieser Arbeit aufgebaut, so daß auf den Ausblick verwiesen werden muß.

Festgehalten werden kann jedoch, daß bei den untersuchten Blends: P-PPV/PC, P-PPV/PMMA, P-PPV/PCE (im Verhältnis 1/100) die TL-Intensität dieses breiten TL-Peaks im Vergleich zu der der reinen Polymermatrix wesentlich ansteigt. Durch das Einbringen des Chromophors in die Polymermatrix wird die Struktur gestört und neue Fehlstellen in der Matrix gebildet, die die Ursache für einen TL-Intensitätsanstieg sein können, wie bereits bei den Modellsubstanzen (Kapitel 5.1.2.2) argumentiert wurde.

Tabelle 6

Zusammenstellung der Anregungs- und Emissionsmaxima sowie der Polarisationsgrade von P-PPV/PSI-Blends unterschiedlicher Konzentrationen bei Spaltbreiten von $s_{ex}/s_{em}=3/3$

Blend	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]	r_{exc}	r_{em}
P-PPV/PSI (1/100)	447,9 (520)	532,8 (370)	0,043 (520)	0,020 (370)
P-PPV/PSI (1/500)	446,9 (520)	524,8 (370)	0,048 (520)	0,019 (370)
P-PPV/PSI (1/1000)	383,9 (520)	491,9 (370)	0,102 (520)	0,197 (370)
P-PPV/PSI (1/10000)	380,9 (520)	494,9 (370)	0,060 (520)	0,086 (370)
P-PPV/PSI (1/100000)	385,9 (520)	490,9 (370)	0,060 (520)	0,162 (370)

Beim PSI findet der umgekehrte Fall statt, d.h. mit zunehmender Konzentration von P-PPV in PSI nimmt die TL-Intensität ab. Dieser Effekt konnte noch nicht aufgeklärt werden. Es kann sich um einen Konkurrenzprozeß zwischen Störung der Polymerstruktur, Bildung neuer Fehlstellen und erleichterten Energietransfer zum P-PPV (Phosphoreszenz) handeln, der nicht zur TL führt. Hinweise dazu liefert die spektralen Untersuchungen zur ITL-an diesen System nach UV-Anregung (Kapitel 5.4.2.2.1).

Eine einfache Differenzbildung der Glowkurven zwischen Polymermatrix und P-PPV/Polymermatrix-Blends ist nicht möglich. Es handelt sich hierbei um komplexere Prozesse. Eine Konzentrationsreihe könnte aber eventuell Aufschluß über die Zusammensetzung des TL-Peaks geben; die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Konzentrationseinfluß

Der Einfluß der Konzentration von P-PPV auf die TL-Intensität der Blends wurde im PC und im PSI untersucht. Dabei können zwei Effekte in Abhängigkeit von der Polymermatrix unterschieden werden. Beim PC als Matrixmaterial steigt die TL-Intensität mit zunehmender P-PPV-Konzentration, während beim PSI eine Abnahme der TL-Intensität mit zunehmender P-PPV-Konzentration beobachtet wird.

Die Konzentrationen von P-PPV wurden von 10^{-2} bis 10^{-5} g/l in der Polymermatrix variiert. Die TL-Intensität nimmt zwar mit zunehmender Konzentration von P-PPV in PSI im Vergleich zum reinen PSI ab, aber nicht auf eine systematische Weise. Die Reproduzierbarkeit der TL unterhalb der Raumtemperatur ist schwierig. Im Gegensatz dazu zeigen die Blends oberhalb der Raumtemperatur eine eindeutige lineare Zunahme der CL mit zunehmender Konzentration, so daß die Reproduzierbarkeitsschwierigkeiten nicht von der Präparation der Proben abhängen können. Bei den verschiedenen P-PPV/PC-Blends ergaben sich dieselben Schwierigkeiten. Es wurde zwar eine Zunahme der TL-Intensität mit zunehmender Konzentration beobachtet, aber auch hier nicht mit einer einfachen Form der Abhängigkeit, während die CL oberhalb der Raumtemperatur nahezu linear mit steigender Konzentration an P-PPV im Blend ansteigt.

Chemilumineszenz während der TL-Messungen

Bei den strahlungsinduzierten TL-Untersuchungen der verschiedenen P-PPV-Blends findet in Übereinstimmung mit P-PPV auch unabhängig von der Bestrahlung oberhalb der Raumtemperatur ein CL-Prozeß statt. Dieser CL-Peak ist zum einen von der Polymermatrix und zum anderen von der Konzentration des P-PPV in den Polymermatrizes abhängig. Durch die

Polymermatrix wird die Temperaturlage des CL-Maximums verändert, während mit zunehmender Konzentration von P-PPV in PS, PC und PSI die CL-Intensität nahezu linear ansteigt. Die Ergebnisse stehen alle im Einklang mit den CL-Experimenten. Die Empfindlichkeit der TL-Apparatur ist aufgrund eines zusätzlichen Lichtleiterkabels und eines (teilweise genutzten) ungekühlten Photomultipliers geringer als die der CL-Apparatur. Die absoluten Intensitäten sind deshalb untereinander nicht direkt vergleichbar.

In Übereinstimmung mit reinem P-PPV und den Poly(p-phenylenvinylenen) tritt der Aufheizpeak während der TL-Messung nur für das erste Aufheizen auf. Bei den Untersuchungen der verschiedenen Blends konnte die Rolle des gelösten Sauerstoffs ebenfalls nachgewiesen werden. Erst nach Belüften der Proben, kann ein erneuter Aufheizpeak beobachtet werden. Die reinen Polymermatrizes zeigen keine CL, was aber an der geringeren Empfindlichkeit der TL-Apparatur liegen kann.

Einschub: γ -Quanten-Anregung

Die Idee eines TL-Dosimeters auf Polymerbasis existiert seit langem. Der Vorteil gegenüber den herkömmlichen Dosimetern aus anorganischen Materialien wäre die größere Verwandtschaft und damit die bessere Vergleichbarkeit der Polymere mit dem menschlichen Gewebe. Hinzu kommen die geringeren Kosten und die bessere Anpassung an die unterschiedlichen Behandlungsgeometrien. Das Problem dabei ist, daß Polymere zwar Abhängigkeiten von den γ -Bestrahlungsdosen zeigen, diese aber nur bei Temperaturen unter 200 K auftreten. Damit ist die Handhabbarkeit dieser Dosimeter sehr schwierig. Polymere zeigen in der Regel unterhalb der Raumtemperatur TL, so daß das potentielle Dosimeter auf unter 200 K gekühlt sein müßte, welches ein limitierender Faktor für die Anwendbarkeit als Personendosimeter wäre. Da die (Chemi-)Lumineszenz der P-PPV-Filme oberhalb der Raumtemperatur stattfindet, wird die Idee zu überprüfen sein, ob nicht die (Chemi-)Lumineszenz von der γ -Bestrahlungsdosis abhängig ist.

Deshalb wurden P-PPV/PS-Blends im Verhältnis 1/100 in der Abteilung I.3 der BAM mit verschiedenen γ -Bestrahlungsdosen von 0,5 bis $16,6 \cdot 10^{-2}$ Gy unter Luft bestrahlt (Kapitel 4.3.2). Die gesetzlich erlaubte Strahlungsdosis pro Jahr liegt in Deutschland bei etwa 5 Gy (Strahlenschutzgesetz der Anlage X. Tabelle X.1/Spalte 4). Die ausgewählten Bestrahlungsdosen liegen damit im Rahmen der gesetzlich erlaubten Werte. Zunächst wurde zeitabhängig bestrahlt, d. h. die P-PPV/PS-Proben hatten den gleichen Abstand zur ^{60}Co -Quelle (1cm), wurden aber unterschiedlich lange bestrahlt (zwischen 25 h und 108 d).

Der Einfluß der γ -Strahlung auf die P-PPV/PS-Blends ist in Abb. 56 zu erkennen. Die gemessene TL-Inten-

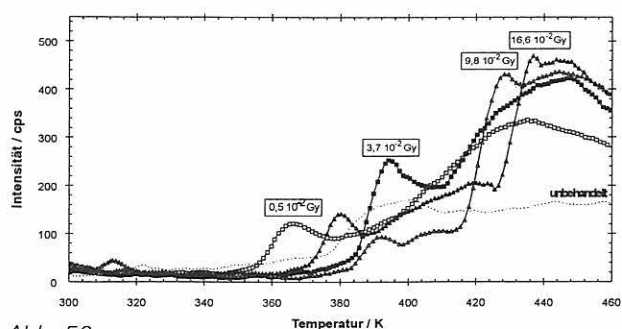


Abb. 56
Glowkurve (TL-Apparatur) von P-PPV/PS (1/100) nach ^{60}Co -Bestrahlung in Abhängigkeit von der γ -Bestrahlungsdosis

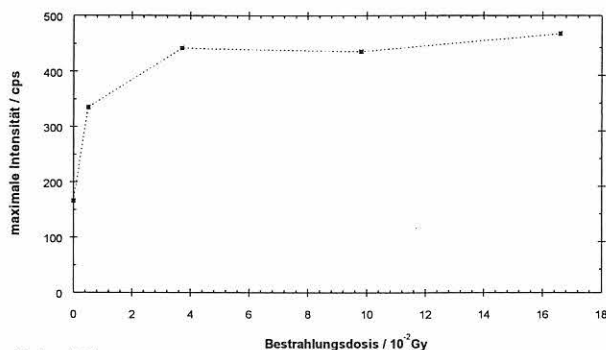


Abb. 57
Maximale TL-Intensität von P-PPV/PS-Blends (1/100) in Abhängigkeit von der γ -Bestrahlungsdosis

sität bei 440 K nimmt mit steigender Bestrahlungsdosis zu und erreicht nach einer Bestrahlungsdosis von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ Gy einen Sättigungswert (Abb. 57). Dieses Phänomen ist auch bei anorganischen Dosimetermaterialien bekannt, wobei hier der Sättigungswert nach einer Bestrahlung von 3 Gy erreicht wird [75]. Weiterhin zeigen die γ -bestrahlten Proben einen temperaturabhängigen "Vorpeak", der mit zunehmender γ -Bestrahlungsdosis zu höheren Temperaturen verschoben wird und eine Intensitätszunahme aufweist. Dies kann nicht mit einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur erklärt werden. Durch ionisierende Bestrahlung werden die Proben oft vernetzt und damit die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben. Die Glasübergangstemperaturen der P-PPV/PS-Blends verändern sich allerdings nicht, wie DSC-Messungen zeigen.

Die γ -Bestrahlung bewirkt bei Polymeren Kettenspaltungen, und es entstehen geladene und ungeladene Radikale. Derartige Radikale sind Ausgangspunkt für eine Oxidation, die mit dem Luftsauerstoff bereits bei Raumtemperatur erfolgt. Diese voroxidierten Bereiche können in dem nachfolgend durchgeführten TL-Experiment als Haftstellen fungieren.

Mit zunehmender Bestrahlungsdosis bzw. Bestrahlungszeit steigt die Radikalkonzentration und damit die Rekombinationswahrscheinlichkeit; es kommt zunehmend zur Vernetzung, die die Beweglichkeit der Ketensegmente hemmt und damit die Temperatur, bei der der TL-Peak auftritt, zu höheren Temperaturen ver-

schieben. Der Nachweis dieser Vernetzung gelingt durch DSC nicht, da der Vernetzungsanteil offenbar zu gering ist, um sich auf die Glasübergangstemperatur auszuwirken.

UV/VIS-Absorptionsmessungen zeigen zwischen γ -bestrahlten und unbestrahlten Proben ebenfalls keinen Unterschied, d. h. die γ -Bestrahlung hat keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum des Chromophors. Auch Photolumineszenzmessungen zeigen in den Anregungs- und Emissionsspektren keine Veränderungen zwischen bestrahlter und unbestrahlter Probe.

Um andere Einflüsse auf die TL, wie z. B. Alterungserscheinungen, ausschließen zu können, müßte die Bestrahlungsdosis der P-PPV/PS-Blends bei gleicher Bestrahlungszeit und bei unterschiedlichem Abstand zur ^{60}Co -Quelle unabhängig von der Bestrahlungszeit, bestrahlt werden. Des weiteren könnten Bestrahlungsexperimente auch an P-PPV/PMMA-Blends durchgeführt werden, da PMMA hinsichtlich der Polymerstruktur das menschliche Gewebe am besten reproduziert.

5.4.3 Zusammenfassung

P-PPV 3 wurde in verschiedene Polymermatrizes eingebettet, um die thermooxidative Stabilität des P-PPV zu erhöhen. Außerdem wurde untersucht, inwieweit sich anwendungsnah gewählte Probenvorbereitungen auf die thermooxidative Stabilität auswirken.

Oxidative Anregung

P-PPV zeigt in verschiedenen Polymermatrizes in Übereinstimmung mit dem reinem P-PPV eine deutliche CL, die wie folgt gekennzeichnet ist:

- Die thermooxidative Stabilität von P-PPV wird von der Polymermatrix beeinflusst und steigt in der Reihenfolge: PSI < PMMA < PS < PSU < PC. Die thermooxidative Stabilität des P-PPV korreliert u. a. mit dem Diffusionskoeffizienten der Polymermatrizes in Sauerstoff.
- Der CL-Prozeß kann in zwei verschiedene Prozesse unterteilt werden: einen Aufheizpeak und ein Plateauwertverhalten.
- Die thermooxidative Degradation der verschiedenen P-PPV-Blends konnte ebenfalls bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.
- Die CL-Intensität nimmt mit zunehmender Konzentration von P-PPV in den verschiedenen Polymermatrizes linear zu, wobei die CL-Intensität der Polymermatrix bei sehr niedrigen Konzentrationen von P-PPV überwiegt.
- Die thermooxidative Stabilität der P-PPV-Blends ist außerdem von Lagerungsbedingungen wie Gasatmosphäre, Licht und Lagerungszeit abhängig.

Strahlungsinduzierte Anregung

- Die verschiedenen P-PPV/Polymermatrix-Blends zeigen nach UV-Anregung keine TL. Ausnahmen sind die PSI-Blends, wobei hier die reine Polymermatrix für die TL verantwortlich ist.
- Nach Elektronenstrahl-Anregung zeigen die P-PPV-Blends unterhalb der Raumtemperatur einen breiten TL-Peak. Die TL der Polymermatrix und des P-PPV überlagern sich dabei.
- P-PPV/PS-Blends zeigen nach γ -Quanten-Anregung oberhalb der Raumtemperatur TL, die von der γ -Bestrahlungsdosis abhängig ist.
- Alle untersuchten P-PPV-Blends zeigen oberhalb der Raumtemperatur CL, die unabhängig von der Bestrahlungsanregung ist und die, in Übereinstimmung zu den CL-Experimenten, von der Art der Polymermatrix und von der P-PPV-Konzentration abhängig ist.

Die Ergebnisse der P-PPV-Polymermatrix-Blends zeigen, daß die thermooxidative Stabilität der konjugierten Polymere durch das Einbetten in eine geeignete Polymermatrix erhöht werden kann, was für andere konjugierte Polymere ebenfalls zu erwarten ist.

6 Zusammenfassung

Die thermisch aktivierte Lumineszenz nach oxidativer und strahlungsinduzierter Anregung (Chemi- und Thermolumineszenz) ermöglicht es, morphologische bzw. strukturelle Veränderungen sowie die thermooxidative Stabilität der konjugierten Polymere zu charakterisieren.

Stilbenverbindungen werden als Modellsubstanzen für die konjugierten Polymere genutzt. Die thermooxidative Stabilität der Stilbene wird durch die Konjugationslänge, die Art der Substituenten und durch die eingebettete Polymermatrix entscheidend beeinflusst. Außerdem ist die thermooxidative Stabilität von anwendungsrelevanten Parametern, wie Konzentration, Gasatmosphäre, Licht und Lagerungszeit abhängig. Das Verhalten der niedermolekularen Substanzen kann weitgehend auf die konjugierten Polymere übertragen werden.

Für alle untersuchten Poly(p-phenylenvinylene) konnte die thermooxidative Degradation bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Für die Einsatzfähigkeit der konjugierten Polymere in elektrooptischen Bauteilen ist dies ein limitierender Faktor, der nicht unterschätzt werden darf.

Die thermooxidative Stabilität der untersuchten Poly(p-phenylenvinylene) kann durch das Einbetten in verschiedene Polymermatrizes erhöht werden. Dabei korreliert die thermooxidative Stabilität der Poly(p-phenylenvinylene) mit dem Sauerstoffdiffusionskoeffizienten der jeweiligen Polymermatrix.

Die Untersuchungen der verschiedenen Poly(p-phenylenvinylene)-Derivate zeigen weiterhin, daß die thermooxidative Stabilität der Phenylen-Vinylene von den Substituenten abhängig ist, und es konnte gezeigt werden, daß mit zunehmender Größe der Substituenten an den Doppelbindungen die thermooxidative Stabilität zunimmt.

Des Weiteren ist die thermooxidative Stabilität aller untersuchten Poly(p-phenylenvinylene) in Übereinstimmung mit den Modellsubstanzen von praxisrelevanten Bedingungen wie Konzentration, Gasatmosphäre, Temperatur, Lagerungszeit und Licht abhängig. Durch die Wahl geeigneter Lagerungsbedingungen kann die thermooxidative Stabilität der konjugierten Polymere deutlich erhöht werden, z. B. durch die Lagerung unter Stickstoff (Verkapseln der LEDs) und unter Lichtausschluß.

Keines der untersuchten konjugierten Polymere zeigt, in Einklang mit den Modellsubstanzen, nach UV-Anregung Thermolumineszenz. Damit können mit Hilfe der TL nach UV-Anregung keine strukturellen Veränderungen charakterisiert werden.

Nach Elektronenstrahl-Anregung zeigen alle Poly(p-phenylenvinylene) einen breiten TL-Peak, der auf eine

breite Energieverteilung der Trapzustände hindeutet. Mit Hilfe der Thermolumineszenz können energetische Traptiefen und damit Aktivierungsenergien bestimmt werden. Die TL kann dabei als ein intrinsischer LED-Prozeß betrachtet werden. Wenn die energetischen Traptiefen, die mit Hilfe der TL bestimmt werden können, bekannt sind, können konjugierte Polymere z. B. mit bestimmten Emissionsfarben gezielt ausgesucht werden oder besser geeignete, alternative Systeme ausgewählt werden.

Nach γ -Anregung zeigen P-PPV/PS-Blends eine deutliche Thermolumineszenz, die von der γ -Bestrahlungsdosis abhängig ist. Es wird die Möglichkeit des Einsatzes als Polymerdosimeter in Betracht gezogen. Dazu sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Mit der TL-Methode nach Elektronenstrahl-Anregung können äußere Einflüsse (Lagerungsbedingungen) auf die konjugierten Polymere untersucht und charakterisiert werden. Diese TL-Untersuchungen zeigen zwar, daß es einen Zusammenhang zwischen molekularer Beweglichkeit und Stabilität gibt, daß aber die äußerst hohe Empfindlichkeit zum Nachteil werden kann, wenn eindeutige Zuordnungen nachgewiesen werden sollen. Die TL ist von einer Vielzahl von Versuchsbedingungen und der Vorgeschichte der Polymere abhängig und die TL-Methode erweist sich nur dann als vorteilhafte Untersuchungsmethode, wenn eine Relativmessung gegen eine Vergleichsprobe oder einen Standard möglich ist und die Gesamtheit der Parameter von Interesse ist.

Bei allen TL-Untersuchungen findet oberhalb der Raumtemperatur ein CL-Prozeß, der unabhängig von der Bestrahlung ist, statt. Da die TL-Messungen unter Vakuumbedingungen ablaufen, bietet sich hier die Möglichkeit, gezielt die Rolle des in der Probe gelösten Sauerstoffes während des CL-Prozesses zu untersuchen.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, daß die CL-Methode sich als eine äußerst empfindliche Sonde für gelösten und eindiffundierten Sauerstoff erweist. Die oxidative Schädigung der Funktionspolymere kann in einem sehr frühen Stadium der Oxidation nachgewiesen werden, in dem FTIR-, ESCA-, MALDI-TOF- und andere Methoden zu unempfindlich sind. Die CL-Methode ist als ein verhältnismäßig einfacher und schneller Stabilitätstest für konjugierte Polymere hervorragend geeignet. Der kostengünstige und einfache experimentelle Aufbau ermöglicht eine routinemäßige Anwendung als Stabilitätstest z. B. für LEDs oder andere elektrooptische Bauteile. Ernsthaft für elektrooptische Anwendungen in Frage kommende Materialien sollten möglichst thermooxidativ stabil sein und möglichst keine CL aufweisen.

7 Ausblick

Für konjugierte Polymere erwies sich die Chemilumineszenz als die einzige geeignete Untersuchungsmethode für geringfügige oxidative Veränderungen. Die Einsatzmöglichkeiten der CL-Methode können auch auf andere Polymere im Hinblick auf industrielle Anwendungen (z. B. zur Qualitätskontrolle) erweitert werden.

Ein interessantes Anwendungsfeld und ein wichtiger Beitrag zur Umweltanalytik ist dabei die Charakterisierung recycelter Polyolefine. Mit Hilfe der Chemilumineszenz kann die thermooxidative Stabilität der Polyolefine nach dem Recycling in Abhängigkeit von den verschiedenen Recyclingverfahren und den Recyclingbedingungen bestimmt werden, wie eigene Untersuchungen zeigen [30]. Dadurch könnten die Recycling-Bedingungen optimiert und die CL-Methode zur Qualitätskontrolle von recycelten Polyolefinen eingesetzt werden.

Ein anderes Anwendungsbeispiel sind die in Kapitel 5.4.1.1 bereits erwähnten Agrarfolien (HD-PE) für die Landwirtschaft. Dabei kann mit Hilfe der CL die thermooxidative Degradation nach Sonnenlicht und "Sauerem Regen", in einem Global-UV-Test (ADF-Test: Acid dew Foy-Test [204]) nachgewiesen und somit eine Beurteilung der Stabilisatorsysteme erreicht werden. Die optimale Stabilisatormenge in Polyolefinen, die für bestimmte Anwendungen notwendig ist, kann ebenfalls ermittelt werden.

Aber auch Anwendungen der CL auf optische Bauteile, wie z. B. Lichtleiterkabel und Glasfaserkabel in der Telekommunikation, sind möglich [205]. Hierbei kann ein direkter Zusammenhang zwischen thermooxidativer Degradation und Länge der Kabel sowie den Einfluß von Luftfeuchte gefunden werden.

Die genannten Beispiele zeigen, daß das Anwendungsfeld der CL auf dem Gebiet der Polymere noch nicht ausgeschöpft ist. Die CL-Methode kann sich vielleicht, wie dies auf dem Gebiet der Medizin und der Biochemie bereits der Fall ist, zu einer wichtigen Routine-Untersuchungsmethode auf dem Gebiet der Polymere entwickeln.

Auch die TL-Untersuchungen können einen wichtigen Beitrag zu den Stabilitätsuntersuchungen liefern, besonders dann, wenn die Möglichkeit der Messung der spektralen Verteilung der ITL und der TL weiter verbessert wird (z. B. nach Elektronenstrahl-Anregung). Diese ermöglicht dann unmittelbar Aussagen zu den oxidativen Abbauprodukten; und bei weiterer Vervollkommnung der theoretischen Grundlagen liefert diese auch Informationen zur energetischen Lage der Haftstellen und Rekombinationszentren.

8 Abkürzungen

ATR:	Attenuated Total Reflectance
CCD:	Charge Coupled Device
CL:	Chemilumineszenz
CPS:	Counts per second
DANSt:	Dimethylaminonitrostilben
DHep-PPV:	Poly(2,5-Diheptyl-1,4-divinylphenylen)
DMOP-PPV:	Poly(1,4-phenylen-1,2-di(4-methoxy)benzylphenylvinylen)
DPA:	9,10-Diphenylanthrazen
DPB:	all-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien
DPH:	all-trans-1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien
DPO:	all-trans-1,8-Diphenyl-1,3,5,7-oktatetraen
DPOP-PPV:	Poly(1,4-phenylen-1,2-di(4-phenoxy)benzylphenylvinylen)
DP-PPV:	Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylen)
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
ESR:	Elektronenspinresonanz
FTIR:	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GPC:	Gelpermeationschromatographie
IR:	Infrarot- Spektroskopie
ITL:	Isotherme Lumineszenz
LED:	Lichtemittierende Dioden
LB:	Leitungsband
MALDI-TOF-MS:	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight - Mass Spectrometry
MP-PPV:	Poly(1,4-phenylen-1-phenylvinylen)
PC:	Polycarbonat (Bisphenol-A)
PCE:	aliphatisches Polycarbonat
PE:	Polyethylen
PET:	Polyethylenterephthalat
PMMA:	Poly(methylmethacrylat)
PMT:	Photomultiplier Tube (Photoelektronen-Sekundärvervielfacher)
POM:	Poly(oxymethylen)
PP:	Polypropylen
P-PPV:	Poly(p-phenylphenylvinylen)
PPV:	Poly(p-phenylvinylen)
PS:	Polystyrol
PSI:	Polysiloxan
PSU:	Polysulfon
TG:	Thermogravimetrie
T_g :	Glastemperatur
TG-MS:	Thermogravimetrie, gekoppelt mit Massenspektrometrie
TL:	Thermolumineszenz
UV-VIS:	Ultraviolett-Visible (Sichtbarer Spektralbereich)
VB:	Valenzband

9 Literatur

- [1] S. Mukamel, H. X. Wang:
Phys. Rev. Letters, 69 (1992) p 65
- [2] H. S. Woo, S. C. Graham, D. A. Halliday,
D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn,
A. B. Holmes:
Phys. Rev. B 46 (1992) p 7379
- [3] H. Sixel:
Ser. Solid Stat. Sci. 91 (1989) p 477
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Vlg. 1989
- [4] M. Lux:
Dissertation, Universität Bayreuth (1990)
- [5] J. Salbeck:
Ber. Bunsengesell. Physikal. Chem. 100 (1996) p 1667
- [6] D. D. C. Bradley:
Synth. Metals 51 (1993) p 401
- [7] H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt,
R. Richert, W. Heitz, H. Bässler:
Adv. Mater. 4 (1992) p 661
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown,
R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns,
A. B. Holmes:
Nature 347 (1990) p 539
- [9] H. H. Hörhold, M. Helbig:
Macromol. Chem., Macromol. Symp. 12 (1987) p 229
- [10] M. Schwoerer:
Phys. Bl. 50 (1994) p 53
- [11] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier:
Makromolekulare Chemie,
Basel: Birkhäuser Verlag (1993)
- [12] R. Kunze, K. Brademann-Jock:
Technologieanalyse Lumineszenztechniken:
Thermolumineszenz von Polymeren,
Düsseldorf: VDI-Technologiezentrum (1995)
- [13] A. Albrecht, H. Brandl, W. Adam:
Chemie in unserer Zeit 24 (1990) S. 227
- [14] A. K. Campbell:
Chemiluminescence: Principles and Applications in
Biology and Medicine,
Ellis Horwood Ltd., Chichester (England) 1988
- [15] T. Wighhead:
Nature 305 (1983) p 158
- [16] S. Sedgwick, C. Ho, R. Woodgate:
J. Bacteriology 173 (1991) p 5604
- [17] R. Woodgate, D. Ennis:
Mol. Gen. Genet. 229 (1991) p 10
- [18] V. Jain, I. Magrath:
Anal. Biochem. 187 (1991) p 119
- [19] S. Albrecht, H. Brandl, T. Zimmermann:
Chemilumineszenz
Heidelberg: Hüthig Verlag (1996)
- [20] R. Setnescu, S. Jipa, Z. Osawa:
Polym. Degrad. Stab. 61 (1998) p 109
- [21] A. Kron, B. Stenberg:
Progr. Rubb. Plast. Techn. 13 (1997) p 81
- [22] B. Matthäus:
Fat. Sci. Technol. 97 (1995) p 327
- [23] J. L. Pedersoli, Jr.:
First experiments on the use of chemiluminescence to investigate the oxidation of paper,
International Workshop on Practical applications of chemiluminescence at the oxidation of chemical systems
Smolenice: 02.11.-05.11.1998
- [24] N. C. Billingham:
Polymer Preprints 34 (1993) p 237
- [25] G. A. George:
Polymer Preprints 34 (1993) p 239
- [26] Ambient Conditions, in Luminescence
Technique in Solid State Polymer
Marcel Dekker, New York (1989) p 93
- [27] D. R. Kohler, C. Kröhnke:
Polym. Degrad. Stab. 62 (1998) p 385
- [28] L. Heide, K. W. Bögl:
Intern. J. Radiat. Biol. 57 (1990) p 1
- [29] L. Heide, W. Bögl:
ISH-Heft 41 (1984) S. 1
- [30] S. Krüger, G. Teteris, V. Wachtendorf, L. Vogel,
M. Hennecke:
Untersuchungen des Degradationsprozesses
von Polyolefinen bei verschiedenen Recyclingmethoden durch Chemilumineszenz und IR-Spektroskopie
GdCh-Umwelttagung: Umwelt und Chemie - Innovationen und Produktdesign
Karlsruhe: 27. 09.-30. 09. 1998
- [31] K. D. Gundermann:
Chemie in unserer Zeit 3 (1969) S. 55
- [32] K. D. Gundermann:
Angew. Chemie 77 (1965) S. 572
- [33] G. E. Ashby:
J. Polym. Sci. 50 (1961) p 99
- [34] M. P. Schard, C. A. Russel:
J. Appl. Polymer Sci. 8 (1964) p 985
- [35] G. D. Mendenhall:
Angew. Chem. 89 (1977) S. 220
- [36] L. Matisova-Rychla, B. Lanska, J. Rychly,
N. C. Billingham:
Polym. Degrad. Stab. 43 (1994) p 131
- [37] L. Matisova-Rychla, B. Lanska, J. Rychly:
Angew. Chem. 216 (1994) S. 169

- [38] D. Forsström, A. Kron, B. Stenberg, B. Terselius, T. Reitberger:
Polym. Degrad. Stab. 43 (1994) p 277
- [39] J. Scheirs, W. Bigger, E. T. H. Then, N. C. Billingham:
J. Polym. Sci.:
Part B: Polym. Phys. 31 (1993) p 287
- [40] B. Mattson, B. Stenberg:
Progr. Rubb. Plast. Tech. 9 (1993) p 1
- [41] D. Forsström, A. Kron, B. Mattson, T. Reitberger, B. Stenberg:
Gummi, Fasern, Kunststoffe 46 (1993) S. 448
- [42] G. Ahlblad:
Dissertation, KTH Stockholm (1998)
- [43] S. S. Parikh, L. Zlatkevich:
Angew. Makromol. Chem. 247 (1997) S. 255
- [44] G. Vasvari:
Shelf-life of Cosmetics Studied by chemiluminescence, International Workshop on Practical applications of chemiluminescence at the oxidation of chemical systems
Smolenice: 02.11.-05.11.1998
- [45] B. Mattson, A. Kron, T. Reitberger, A. Craigh, R. H. Fleming:
Polymer Testing 11 (1992) p 357
- [46] G. D. Mendenhall, R. H. Fleming:
Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) p 3425
- [47] S. Hosoda, Y. Seki, H. Kihara:
Polymer 22 (1993) p 4602
- [48] R. H. Fleming, A. Y. Craigh:
Polym. Degrad. Stab. 37 (1992) p 173
- [49] D. Lacey, V. Dudler:
Polym. Degrad. Stab. 51 (1996) p 115
- [50] D. Lacey, V. Dudler:
Polym. Degrad. Stab. 51 (1996) p 109
- [51] D. Lacey, V. Dudler:
Polym. Degrad. Stab. 51 (1996) p 101
- [52] CAS-Datenanalyse: Stand September 1998
- [53] L. Matisova-Rychla, J. Rychly, M. Vavrekova:
Europ. Polym. J. 14 (1978) p 1033
- [54] L. Matisova-Rychla, Z. Fodor, J. Rychly, M. Iring:
Polym. Degrad. Stab. 3 (1980) p 371
- [55] L. Zlatkevich:
J. Polym. Sci., Polym. Phys. 23 (1985) p 1691
- [56] L. Zlatkevich:
Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research, Chapter 7
Marcel Dekker Inc., New York (1989)
- [57] N. C. Billingham, P. Prentice, T. J. Walker:
J. Polym. Sci., Polym. Symp. 57 (1976) p 287
- [58] N. C. Billingham, J. W. Burdon, K. A. Kozielsky:
Macromol. Chem. 190 (1989) p 3285
- [59] N. C. Billingham, E. T. H. Then, P. J. Gijsman:
Polym. Degrad. Stab. 34 (1991) p 263
- [60] S. Hosoda, H. Kihara:
Soc. Plast. Engineers, ANTEC'88 (1988) p 941
- [61] H. Kihara, S. Hosoda:
Polymer 22 (1990) S. 763
- [62] S. Hosoda, H. Kihara:
Adv. in Chem. Ser. 249 (1996) p 195
- [63] G. A. George:
Developments in Polymer Degradation, Vol. 3, (ed.) N. Grassie, Chapter 6, Applied Science Publishers, London (1981)
- [64] G. A. George, G. T. Egglestone, S. Z. Ridell:
J. Appl. Polym. Sci. 23 (1983) p 412
- [65] M. Celina, G. A. George:
Polym. Degrad. Stab. 40 (1993) p 323
- [66] M. Celina, G. A. George:
Polym. Degrad. Stab. 50 (1995) p 89
- [67] K. D. Gundermann:
Chemilumineszenz organischer Verbindungen
Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag (1968)
- [68] L. Matisova-Rychla, J. Rychly:
Advances in Chem. "Polymer Durability", (ed.) R. L. Clough, N. C. Billingham, K. T. Gillen
Washington (1996) p 175
- [69] R. F. Vasil'ev:
Russ. Chem. Rev. 39 (1970) p 529
- [70] V. Wachtendorf:
Dissertation, TU-Clausthal (1996)
- [71] M. J. Aitken:
Thermoluminescence Dating,
Academic Press, New York, London (1985)
- [72] G. A. Wagner:
Physik in unserer Zeit 18 (1987) S. 1
- [73] G. A. Wagner:
Handbook for Archaeologist, No.1:
Thermoluminescence Dating
European Science Foundation
Strasbourg (1983)
- [74] R. Chen:
J. Mat. Sci. 11 (1976) p 1521
- [75] S. Fleming:
Thermoluminescence Techniques in Archaeology
Clarendon Press, Oxford (1979)
- [76] S. W. S. McKeever:
Thermoluminescence of solids, Cambridge Solid State Science Series
Cambridge University Press, London (1985)
- [77] R. Chen, Y. Kirsh:
Analysis of Thermally Stimulated Process,
Pergamon Press, London, New York (1981)

- [78] P. Kivits:
J. Luminescence 16 (1978) p 119
- [79] P. Bräunlich:
Thermally Stimulated Relaxation in Solids
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1979)
- [80] K. Becker, A. Scharmann:
Einführung in die Festkörperdosimetrie
Thiemig-Taschenbücher 56
München: Karl-Thieme-Verlag (1975)
- [81] W. Stolz:
Messung ionisierender Strahlung: Grundlagen
und Methoden
Weinheim VCH, Physik-Verlag Weinheim, (1985)
- [82] H. Reich:
Dosimetrie ionisierender Strahlung: Grundlagen und
Anwendungen
Stuttgart: Teubner-Verlag (1990)
- [83] Y. S. Horowitz:
Thermoluminescence and Thermoluminescent
Dosimetry, Vol. I, II and III
CRC Press, Inc., Boca Raton (1985)
- [84] D. Ito, T. Nakakita:
J. Appl. Phys. 51 (1980) p 3273
- [85] R. Kunze, M. Wäsche, E. Linke:
Wiss. Z. PH Potsdam, Reihe B 38 (1983) S. 125
- [86] V. G. Nikolskii:
Pure & Appl. Chem. 54 (1982) p 493
- [87] J. Pospisil, I. A. Tale:
Polymer Bulletin 9 (1983) p 40
- [88] J. Pospisil, I. Chudacek, E. Donth:
Polymer Bulletin 12 (1984) p 149
- [89] V. A. Aulov, Y. A. Zubov, N. F. Bakeev:
Vysokomol. Soedin. A 27 (1985) p 1166
- [90] L. Y. Zlatkevich:
Rubber Chem. Technol. 49 (1976) p 179
- [91] T. N. Gordiichuk, V. P. Gordienko:
Theoret. Exp. Chem. 25 (1989) p 584
- [92] L. B. Liu, M. Sumita, M. Miyasaka:
Macromolecules, 21 (1988) p 3424
- [93] K. A. R. Khazal, E. Piesch:
Nucl. Instrum. Methods in Phys. Research
A 234 (1985) p 367
- [94] K. Dimor, E. Denev, F. Fasiiev:
Acta Polymerica 31 (1980) p 257
- [95] E. N. Velikaya, N. I. Ostapenko:
J. Appl. Spectroscopy 55 (1991) p 1063
- [96] J. A. Trejo-o'Reilly, G. Espinosa:
Mat. Lett. 14 (1992) p 88
- [97] A. K. Kadashuk, N. I. Ostapenko:
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 201 (1991) p 167
- [98] M. Pietrzak, R. Leszcynski:
Radiochem. Radiochem. Radioanal. Lett.
54 (1982) p 67
- [99] I. v. Lampe, H.-J. Lorkowski, R. Kunze,
M. Wäsche:
J. Inf. Mater. 15 (1987) p 117
- [100] M. Wäsche, R. Kunze, E. Linke:
Acta Polymerica 36 (1985) p 65
- [101] K. Pfeiffer, P. Wünsche, R. Kunze, B. Rapsch,
H.-J. Lorkowski:
J. Inf. Mater. 15 (1987) p 107
- [102] R. Kunze, M. Wäsche, E. Linke:
Polymer Bulletin 15 (1986) p 285
- [103] J. Subocz, J. Michalski, W. Zajac:
Polym. Degrad. Stab. 24 (1988) p 335
- [104] R. Kunze:
Materialprüfung 35 (1993) S. 68
- [105] J. Subocz:
Faserforsch. Textiltech. 40 (1989) S. 394
- [106] S. V. Moharil, B. T. Deshmukh, P. L. Muthal:
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 27 (1989) p 35
- [107] P. L. Muthal, S. V. Moharil, B. T. Deshmukh:
Physica status solidi, A11 (1989) p 111
- [108] K. A. R. Khazal, E. Piesch:
Nucl. Instrum. Methods in Phys. Research,
A 234 (1985) p 367
- [109] L. Heide, R. Guggenberger, K. W. Bögl:
Radiat. Phys. Chem. 34 (1989) p 903
- [110] D. C. W. Sanderson, C. Slater, K. J. Cairns:
Radiat. Phys. Chem. 34 (1989) p 915
- [111] S. Krüger, V. Wachtendorf, R. Kunze,
B. Schartel, M. Hennecke:
Stability of poly(p-phenylene vinylene)
investigated by thermo- and chemiluminescence,
Summer School: Excited States Photochemistry
and Applications
Noordwijk, 17.06.-20.06.1998
- [112] G. F. J. Garlick, A. F- Gibson:
Proc. Phys. Soc. 60 (1948) 574
- [113] J. G. Randall, H. F. Wilkins:
Proc. Roy. Soc. London A, 184 (1945) p 366
- [114] J. G. Randall, H. F. Wilkins:
Proc. Roy. Soc. London A, 184 (1945) p 390
- [115] A. Charlesby, R.H. Patridge:
Proc. Roy. Soc. 271 (1963) p 170
- [116] H. Partridge in M. Dole (ed.):
The Radiation Chemistry of Macromolecules
New York and London: Academic Press,
Chapter 10 (1972) p 193
- [117] W. H. Hamill, K. Funabashi:
Phys. Rev. B 16 (1977) p 5523

- [118] R. J. Fleming, L. F. Pender:
J. Electrostatics 3 (1977) p 139
- [119] R. J. Fleming:
J. Polym. Sci.: Part A-2, 6 (1968) p 1283
- [120] A. Markiewicz, D. V. Balbachas, R. J. Fleming,
7. Internat. Symposium on Electrets (ISE 7)
Proceedings IEEE (1991) p 634
- [121] R. J. Fleming:
J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Edit.
16 (1978) p 1703
- [122] R. J. Fleming:
J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 950
- [123] J. Hagekyriakou, R. J. Fleming:
J. Phys. D: Appl. Phys. 15 (1982) p 1795
- [124] W. F. Hornyak, R. Chen:
J. Luminescence 44 (1989) p 73
- [125] R. Chen, Y. Kirsh, P. D. Townsend:
Nucl. Tracks Radiat. Meas. 18 (1991) p 13
- [126] R. Chen, J. Phys. D:
Appl. Phys. 16 (1983) p 107
- [127] R. Chen, N. Kristianpoller, Z. Davidson:
J. Luminescence 23 (1981) p 293
- [128] R. Chen:
J. Mat. Sci. 11 (1976) p 1521
- [129] R. Chen, W. F. Hornyak, V. K. Mathur:
J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) p 724
- [130] S. Radhakrishna, M. Rama Krishna Murthy:
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 15 (1977) p 987
- [131] S. Radhakrishna, M. Rama Krishna Murthy:
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 15 (1977) p 1261
- [132] M. Ladang, J. Vanderschueren:
J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and
Technology 180 (1983) p 1219
- [133] A. Linkens, J. Vanderschueren:
J. Electrostatics 3 (1977) 149
- [134] J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Niezette:
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.
Ed. 25 (1987) p 153
- [135] J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Niezette:
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 24 (1986) p 697
- [136] L. Zlatkevich:
Radiothermoluminescence and Transitions in
Polymers,
New York, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag (1987)
- [137] R. J. Fleming, J. Hagekyriakou:
Radiat. Protect. Dosimetry 8 (1984) p 99
- [138] W. Cooke:
Radiat. Protect. Dosimetry 8 (1984) p 117
- [139] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu:
Phys. Bl. 54 (1998) p 225
- [140] T. Damerau:
Dissertation, TU-Clausthal (1993)
- [141] G. Leising:
Phys. Bl. 49 (1993) p 510
- [142] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder,
H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo:
Adv. Mater. 10 (1998) p 1340
- [143] M. Schwoerer:
Phys. Bl. 50 (1994) p 53
- [144] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge,
H. Schenk:
Makromolekulares Kolloquium Freiburg (1999) S. 79
- [145] V. Wachtendorf:
Technologieanalyse Lumineszenztechniken:
Chemilumineszenz
Düsseldorf: VDI Technologiezentrum (1985)
- [146] R. A. Marcus:
Angew. Chem. 77 (1965) p 572
- [147] R. A. Marcus, P. Siddarth:
Photoprocesses in Transition Metal Complexes,
Biosystems and Other Molecules: Experiment and
Theory
Kluwer, Norwall, MA, USA (1966)
- [148] W. Adam, G. Cilento:
Angew. Chem. 95 (1983) S. 525
- [149] L. Matisova-Rychla, J. Rychly, M. Vavrekova:
Eur. Pol. Deg. Stab. 3 (1980) p 371
- [150] L. Zlatekevich:
J. Polym. Phys. 23 (1985) p 1691
- [151] E. M. Y. Quinga, G. D. Mendenhall:
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) p 6520
- [152] G. A. Russel:
J. Am. Soc. 79 (1957) p 3871
- [153] R. F. Vasilev:
Makromol. Chemie 126 (1969) p 231
- [154] G. A. George, D. P. Schweinsberg:
J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987) p 2281
- [155] R. E. Kellogg:
J. Am. Soc., 91 (1969) p 5433
- [156] L. Reich, S. S. Stivala:
Autooxidation of Hydrocarbons and
Polyolefines, Dekker,
New York (1969)
- [157] G. Scott:
Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Vol. I
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam (1993)
- [158] H. H. G. Jellinek:
Aspects of Degradation and Stabilization of
Polymers
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam (1978)

- [159] C. H. Bamford, C. H. F. Tipper:
Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 14,
Degradation of Polymers
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam (1975)
- [160] N. S. Allen:
Degradation and Stabilisation of Polyolefins
Applied Science Publishers Ltd.
London, New York (1983)
- [161] J. F. Rabek:
Polymer Photodegradation
Chapman & Hall London, Glasgow, Weinheim,
New York, Tokyo, Melbourne, Madras (1995)
- [162] J. L. Bolland:
Quart. Rev. Chem. Soc. 3 (1949) p 1
- [163] J. L. Bolland, G. Gee:
Trans. Faraday Soc., 42 (1946) p 244
- [164] G. Scott:
Atmospheric Oxidation and Antioxidants
Elsevier Publishing Company
Amsterdam (1965)
- [165] B. Ranby, J. Rabek:
Photodegradation, Photooxidation and
Photostabilization of Polymers
London: John Wiley and Sons (1975)
- [166] Y. Kamiya, E. Niki:
Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam (1978)
- [167] K. Gillen, J. Wise, R.L. Clough:
Polym. Degrad. Stab. 47 (1995) p 149
- [168] H. H. Kausch:
Polymer Fracture, Kap. 4,
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1978)
- [169] M. Celina, G.A. George, N. C. Billingham:
Polym. Degrad. Stab. 42 (1993) p 335
- [170] M. Cellina, G. A. George, N. C. Billingham:
Polymer Durability, ACS Adv. Chem. Ser. 249
(1997) p 175
- [171] S. V. Moharil, S. P. Kathuria:
J. Phys. D: Appl. Phys. 16 (1983) p 425
- [172] R. Chen:
J. Mat. Sci. 11 (1976) p 1521
- [173] I. Boustead, A. Charlesby:
Proc. Roy. Soc. London A 316 (1970) p 291
- [174] A. Charlesby, R. H. Partridge:
Proc. Roy. Soc. A 271 (1963) p 188
- [175] I. Boustead:
Nature 225 (1970) p 846
- [176] K. Kawaoka, A. Khan, D. R. Kearns:
J. Chem. Phys. 46 (1967) p 1842
- [177] V. I. Vedenev, Bond Energies:
Ionisationpotentials and Electron Affinities
Arnold (1966) p 194
- [178] A. Meele, A. Delle Site, C. Bettinale,
A. Di Domenico:
J. Chem. Phys. 49 (1968) p 3297
- [179] R. J. Fleming:
J. Polym. Sci. A 26 (1986) p 1283
- [180] W. Knappe, G. Voigt, A. Zyball:
Colloid. Polym. Sci. 252 (1974) p 673
- [181] L. F. Pender, R. J. Fleming:
J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977) p 1571
- [182] Y. Hama, Y. Kimura, M. Tsumura, N. Omi:
Chem. Phys. 53 (1980) p 115
- [183] F. Kiefer, C. Lapersonne-Meyer, J. Rigant:
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 6 (1974) p 79
- [184] Y. Hama, K. Gouda:
Radiat. Phys. Chem. 21 (1983) p 185
- [185] A. Charlesby:
Radiat. Phys. Chem. 17 (1981) p 399
- [186] I. F. Chang, P. Thioulouse:
J. Appl. Phys. 53 (1982) p 5873
- [187] M. Weißbluth, R. Steele, E. Day:
Photochem. Photobiol. 4 (1965) p 147
- [188] V. G. Tatake, T. S. Desai, P. V. Sane:
Photochem. Photobiol. 24 (1976) p 463
- [189] D. W. Cooke, J. F. J. F. Rodes, R. Santi:
J. Chem. Phys. 73 (1980) p 3573
- [190] G. A. Böhm:
J. Polym. Sci.: Polym. Phys 14 (1976) p 437
- [191] G. C. Meggitt, A. Charlesby:
Radiat. Phys. Chem. 13 (1979) p 45
- [192] P. Bräunlich:
Thermally Stimulated Relaxation in Solids,
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1979)
- [193] A. Greiner, W. Heitz:
Makromol. Chem., Rapid Commun. 9 (1988) p 581
- [194] M. Benda, A. Greiner, W. Heitz:
Makromol. Chem. 191 (1990) p 1083
- [195] M. Hartelock, A. Greiner, W. Heitz:
Makromol. Chem. 95 (1991) p 967
- [196] H. H. Hörhold, M. Helbig:
Makromol. Chem., Makromol. Symp. 12 (1987) p 229
- [197] H. Meier:
Angew. Chem. 104 (1992) S. 1425

- [198] M. C. Flipse, C. van der Vorst, J. W. Hofstraat, R. H. Woudenberg, R. van Gassel:
Recent Progress of Polymer Based Electro-Optic Modulators: Materials and Technology
European Photochemical Assoziation – EPA
Noordwijk, 17.06.-20.06.1998
- [199] M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting, M. Schworer:
J. of Appl. Phys. 84 (1998) p 87
- [200] R. Kunze, M. Wäsche, E. Linke:
Forschungsbericht der ADW der DDR, ZIPC (1985)
- [201] J. Brandrup, E.H. Immergut:
Polymer Handbook, 3. Edition
John Wiley & Sons: New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1989)
- [202] S. Krüger:
Zwischenbericht: UV/VIS- und CL-Untersuchungen von PE-HD/Hostavin N30-Agrar-Folien,
Berlin: BAM-VI.31, 16.09.1998
- [203] S. Krüger, V. Wachtendorf, M. Hennecke:
Investigation of the stability of poly(phenyl-1,4-phenylene vinylene), P-PPV, in different polymeric matrices by chemiluminescence
5th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence Spectroscopy
Klein-Machnow: 21. 09.-24. 09. 1997
- [204] U. Schulz, P. Trubiroha:
Materialprüfung 37 (1995) S. 250
- [205] S. Friedrich, V. Wachtendorf, R. Kunze, M. Hennecke:
Chemi- und Thermolumineszenzuntersuchungen von elektrolumineszierenden Funktionspolymeren
Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik der DPG
Münster: 17. 03.-21.03.1997, Poster
- [206] S. Krüger, V. Wachtendorf, B. Schartel, M. Hennecke:
Chemilumineszenzuntersuchungen zur Stabilität von elektrooptischen Funktionspolymeren
Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie
Mainz: 23. 03.-24. 03.1998
- [207] S. Krüger, V. Wachtendorf, R. Kunze, B. Schartel, M. Hennecke:
Stability of poly(p-phenylenevinylene) investigated by thermo- and chemiluminescence
Summer School: Excited States, Photochemistry and Applications
Noordwijk: 17.06.-20.06.1998, Poster
- [208] B. Schartel, V. Wachtendorf, S. Krüger, M. Hennecke:
Thermooxidative Stability of Poly(1,4-phenylphenylenevinylene) Monitored with Chemiluminescence
200. WE-Heraeus-Seminar, Electroluminescence of Organic Materials: Fundamentals, Materials and Devices
Bad Honnef: 24.06.- 26.06. 1998, Poster
- [209] B. Schartel, S. Krüger, V. Wachtendorf, M. Hennecke:
Chemiluminescence: A Promising New Testing Method for Plastic Optical Fibres?
7th International Plastic Optical Fibres Conference '98
Berlin: 5.10.- 8.10.1998; veröffentlicht in:
Proceedings of the Seventh International Plastic Optical Fibres Conference '98 (1998) S. 248-249
ISBN 3-905084-55-4
- [210] S. Krüger, V. Wachtendorf, B. Schartel, M. Hennecke:
Chemiluminescence of conjugated polymers
International Workshop on Practical applications of chemiluminescence at the oxidation of chemical systems
Smolenice: 02.11.-05.11.1998, Vortrag
- [211] B. Schartel, S. Krüger, V. Wachtendorf, M. Hennecke:
Chemiluminescence: A Promising New Testing Method for Plastic Optical Fibres
J. Lightwave Technology, submitted 1999

