



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7282

# **Transparente Polymer-Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrooptik**

**E. Ritzhaupt-Kleissl**  
Institut für Materialforschung

Januar 2007



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7282

Transparente Polymer-Nanokomposite  
für Anwendungen in der Mikrooptik

Eberhard Ritzhaupt-Kleissl

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften  
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-072823

# **Transparente Polymer-Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrooptik**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

der Ingenieurwissenschaften an der

Fakultät für Angewandte Wissenschaften der

Universität Freiburg im Breisgau

von

Eberhard Ritzhaupt-Kleissl

Freiburg im Breisgau, 2006

---

Dekan: Prof. Dr. Bernhard Nebel  
Hauptreferent: Prof. Dr. Jürgen Haußelt  
Korreferent: Prof. Dr. Holger Reinecke

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2006

---

---

# KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Entwicklung neuer Materialien für Anwendungen in der Mikrooptik wurden durch Dotierstoffvariation polymere Werkstoffe mit gezielt einstellbarem Brechungsindex hergestellt und Funktionsbauteile mit Hilfe etablierter Mikroreplikationstechniken gefertigt. Die Dotierung von transparenten Polymeren, z.B. auf Methacrylatbasis, mit nanoskaligen Keramikpartikeln oder elektronenreichen organischen Verbindungen führt zur Veränderung der optischen Eigenschaften, wie z.B. des Brechungsindex, bei gleichzeitiger sehr guter Transmission (besser als 90 %/mm) im sichtbaren und nahen infraroten Wellenlängenbereich. Zur Bestimmung geeigneter Materialkombinationen für den Einsatz als Wellenleitermantel bzw. -kern wurden die Polymer-Nanokomposite sowohl hinsichtlich der Transmissionseigenschaften als auch des Brechungsindex charakterisiert. Die Zugabe von nanoskaligen Dotierstoffen wirkt sich jedoch auch auf die thermomechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien aus. Daher wurden in Abhängigkeit der unterschiedlichen Füllstoffe bzw. Füllstoffgehalte Rheologiemessungen zur Ermittlung des Fließverhaltens, Molekulargewichtsanalysen, Untersuchungen der Glasübergangstemperatur, Bestimmung der Wärmeausdehnung sowie Ermittlung von Zugfestigkeit und Elastizitätsmoduln der Nanokomposite durchgeführt.

Um die längerfristige Einsatzfähigkeit der Polymer-Nanokomposite in einem fertigen mikrooptischen Bauelement auch bei erhöhten Temperaturen zu gewährleisten, wurden Probensätze in einem Trockenschrank ausgelagert und ihre optischen sowie thermomechanischen Eigenschaften in definierten Zeitabständen untersucht.

Die Herstellung mikrostrukturierter Demonstratorbauteile umfasste einen passiven Y-Verzweiger sowie ein elektrooptisches Bauelement, einen Pockels-Modulator. Die Transmissionsfähigkeit der Y-Koppler-Bauelemente betrug mehr als 96 %/mm bei  $\lambda = 1550$  nm. Die Pockelskonstante des elektrooptischen Funktionsbauteils lag bei  $r_{33} = 3,96 \times 10^{-12}$  m/V.

---

---

# Transparent Polymer Nanocomposites for Applications in Microoptics

## ABSTRACT

Within the scope of the development of new materials for applications in microoptics, polymers with adjustable refractive indices were fabricated by adding different dopants to the polymer matrix. Functional models were produced using established techniques of micro replication. Doping of transparent polymers, e. g. based on polymethylmethacrylat, with electron rich organic or with inorganic substances influences the optical properties, such as the refractive index while maintaining a high transmittance (better than 90 %/mm) in the region of visible as well as near infrared wavelengths. To identify a combination of materials suitable for applications as core or cladding in an optical waveguide, the polymer nanocomposites were characterised with respect to both their transmittances and their refractive indices. Adding nanoscaled dopants into a polymer matrix also affects the thermomechanical properties of the composites. Therefore, the composites' rheological behaviour, molecular weight distribution, glass transition temperature, thermal expansion, tensile strength and Young's modulus depending on dopant concentration in the polymer matrix were analysed. To ensure the long term stability of the polymer nanocomposites in a microoptical device even at elevated temperatures, several composite test specimens were stored in an oven and analysed with respect to their thermo mechanical properties in defined time intervals. The microstructured functional models contained a passive Y-coupler and an electrooptic device, a Pockels modulator. Transmittance of the Y-couplers was better than 96 %/mm applying light with a wavelength of  $\lambda = 1550$  nm. The Pockels coefficient of the electrooptic device was  $r_{33} = 3,96 \times 10^{-12}$  m/V.

---



---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung</b> .....	<b>5</b>
<b>3 Grundlagen</b> .....	<b>7</b>
3.1 Optik .....	7
3.1.1 Brechungsindex .....	7
3.1.2 Lichtwellenleiter .....	10
3.1.3 Monomodale Wellenleiter .....	11
3.1.4 Optische Verluste .....	13
3.2 Elektrooptik .....	16
3.2.1 Bestimmung der elektrooptischen Pockelskoeffizienten .....	17
3.2.2 Berechnung der Drehung des Polarisationswinkels .....	18
3.2.3 Messtechnische Erfassung der Pockelskoeffizienten .....	19
3.3 Transparente Polymere .....	20
3.4 Radikalische Polymerisation .....	21
3.5 Replikationsverfahren .....	22
3.5.1 Spritzgießen .....	22
3.5.2 Heißprägen .....	23
3.6 Polymeroptik .....	24
3.6.1 Einsatzgebiete .....	24
3.6.2 Herstellungsverfahren integrierter Mikrooptik .....	24
3.7 Keramische Nanopartikel .....	25
3.8 Materialcharakterisierung .....	26
3.8.1 Partikelgröße .....	26
3.8.2 Partikeloberfläche (BET) .....	27
3.8.3 Bestimmung des Molekulargewichts .....	27
3.8.4 Rotationsviskosimetrie .....	29
3.8.5 Hochdruckkapillarviskosimetrie .....	30
3.8.6 Zugversuch .....	32
3.8.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	34
3.8.8 Differentielle Thermoanalyse (DTA) .....	34

3.8.9 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) .....	34
3.8.10 Dilatometrie .....	36
3.9 Kompositherstellung .....	36
3.9.1 Direktes Compoundieren .....	36
3.9.2 In-situ-Polymerisation .....	37
3.9.3 Sol-Gel-Verfahren .....	37
3.10 Optische und thermomechanische Eigenschaften von Kompositen .....	38
3.10.1 Optische Eigenschaften von Polymer-Nanokompositen .....	38
3.10.2 Thermomechanische Eigenschaften von Polymer-Nanokompositen .....	39
<b>4 Experimentelles .....</b>	<b>41</b>
4.1 Materialien .....	41
4.1.1 Reaktionsharz .....	41
4.1.2 Kommerzielle thermoplastische Polymere .....	42
4.1.3 Organische Additive .....	42
4.1.4 Keramische Füllstoffe .....	43
4.2 Partikelcharakterisierung .....	44
4.2.1 Partikelgröße .....	44
4.2.2 Partikeloberfläche (BET) .....	44
4.3 Oberflächenmodifikation .....	44
4.4 Compoundieren .....	46
4.4.1 Reaktionsharzroute .....	46
4.4.2 Extrusion .....	50
4.5 Demonstratordesign .....	50
4.5.1 Wellenleitersimulation .....	50
4.5.2 Maske .....	52
4.5.3 Prägestempel .....	53
4.6 Spritzgießen .....	53
4.6.1 Abformversuche .....	53
4.6.2 Probekörperherstellung für thermomechanische Untersuchungen .....	54
4.7 Heißprägen .....	56
4.8 Einfluss der Füllstoffe auf das Molekulargewicht .....	57
4.9 Thermomechanische Charakterisierung .....	57
4.9.1 Dynamisch-Thermische Analyse (DTA) .....	57

4.9.2 Rheologie .....	57
4.9.3 Dilatometermessungen .....	59
4.9.4 Zugversuche .....	59
4.9.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	60
4.9.6 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) .....	60
4.9.7 Thermogravimetrie (TGA) .....	61
4.9.8 Schlagzugversuch .....	61
4.9.9 Viskositätszahl .....	61
4.10 Optische Eigenschaften .....	62
4.10.1 Brechungsindex .....	62
4.10.2 Transmission .....	62
4.11 Demonstratorherstellung .....	63
4.11.1 Y-Koppler .....	63
4.11.2 Pockelsmodulator .....	64
4.11.3 Stirnflächenpräparation .....	65
4.12 Demonstratorcharakterisierung .....	66
4.12.1 Transmissionseigenschaften .....	66
4.12.2 Ermittlung der Pockelseigenschaften .....	66
4.13 Alterung .....	67
<b>5 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>69</b>
5.1 Reaktionsharzroute .....	69
5.1.1 Polymerisationsuntersuchungen .....	69
5.1.2 Rheologie .....	73
5.1.3 Glasübergangstemperatur .....	78
5.1.4 Mechanische Eigenschaften .....	81
5.1.5 Wärmeausdehnung .....	86
5.1.6 Temperaturabhängige Materialbelastung .....	89
5.1.7 Transmission im NIR .....	90
5.1.8 Oberflächenmodifikation hydrophiler Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver .....	94
5.1.9 Brechungsindexänderung im NIR .....	95
5.2 Thermoplastroute .....	99
5.2.1 Molekulargewichtsverteilung .....	100
5.2.2 Glasübergangstemperatur .....	103
5.2.3 Thermomechanische Charakterisierung der PC-Komposite .....	104

5.2.4 Transmission im NIR .....	110
5.2.5 Brechungsindexänderung im NIR .....	112
5.3 Demonstratoren .....	115
5.3.1 Y-Koppler .....	115
5.3.2 Pockelsmodulator .....	122
5.4 Alterung .....	126
5.4.1 Molekulargewichtsuntersuchung .....	127
5.4.2 Glasübergangstemperatur .....	131
5.4.3 Mechanische Stabilität .....	133
5.4.4 Transmission im NIR .....	135
5.4.5 Brechungsindex im NIR .....	137
5.5 Optische Eigenschaften im VIS .....	140
5.5.1 Transmission .....	140
5.5.2 Brechungsindex .....	142
5.5.3 Alterung .....	146
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>149</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>153</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>163</b>

# 1 EINLEITUNG

In zahlreichen Anwendungsbereichen spielt die Mikrosystemtechnik eine zentrale Rolle. Beinahe unsichtbar arbeiten Mikrosysteme unter anderem in der Kommunikationstechnik, im Maschinen- und Anlagenbau, in der Umweltanalytik, im Automobilbau und in der Medizintechnik. Kein Autofahrer fühlt sich in seinem Fahrzeug mehr sicher ohne einen mikro-technischen Airbagsensor, Temperatur- und Helligkeitssensoren regeln selbstständig die Klimaanlage, die Scheibenwischanlage und das Fahrlicht. Bei Operationen vertrauen Ärzte auf die minimalinvasive Chirurgie, die ohne die Errungenschaften der Mikrosystemtechnik nicht denkbar wäre.

Die Ursprünge der Mikrosystemtechnik liegen in dem gewaltigen technologischen und theoretischen Erfahrungsschatz der Mikroelektronik begründet [1]. Gegen Ende des letzten Jahrhunderts wurde damit begonnen, immer mehr elektronische Funktionen auf einem Baustein zu vereinen, wie bereits Mitte des 20. Jahrhunderts vorhergesagt [2]. Die Mikrosystemtechnik unterscheidet sich von der Mikroelektronik durch ihren systemischen Charakter. Mikrosysteme sind nicht auf rein elektronische Funktionen und das Standardmaterial der Mikroelektronik, Silizium, beschränkt, sondern kombinieren verschiedenste Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien wie Mechanik, Optik, Fluidik oder neue Materialien mit speziell angepassten Eigenschaften. Dabei ermöglicht die intelligente Integration der unterschiedlichen Komponenten in kompakte Systeme völlig neue Funktionen. Mikrosysteme sind auf Grund ihrer geringen Abmessungen mobil und flexibel einsetzbar. Besonders interessant sind sie für Anwendungsgebiete, in denen es auf raum- und gewichts-sparende Lösungen ankommt, wie die Automobiltechnik, die Medizintechnik und die Raumfahrt.

Ein Merkmal eines Mikrosystems ist seine Fähigkeit, mit der Umgebung zu kommunizieren und Daten auszutauschen. Die hierfür benötigten Schnittstellen des Mikrosystems zur Außenwelt unterliegen jedoch je nach Anwendungsgebiet besonderen Anforderungen. So kommt zum Beispiel der optischen Datenübertragung gerade in Bereichen hoher elektrischer oder magnetischer Störfelder eine besondere Rolle zu. Im Automobilbereich, in dem die zu übermittelnde Datenmenge auf Grund steigender Anzahl mikrotechnischer Sensoren stetig zunimmt, wurden bisher überwiegend Kupferkabel zur elektrischen Datenübertragung zwischen den einzelnen Komponenten verwendet. Elektrische Datenübertragung zeichnet sich durch niedrige Kosten bei der Herstellung und einfache Verarbeitbarkeit aus. Dafür ist ihre

Kapazität auf mittlere Datenraten und geringe Entfernungen eingeschränkt. Weiterhin kann die Empfindlichkeit gegen elektromagnetische Störungen bzw. die eigene Abstrahlung zu Problemen führen. Die optische Datenübertragung zeichnet sich durch eine sehr hohe Bandbreite und die Unempfindlichkeit gegen elektromagnetische Störfelder aus, wie sie zum Beispiel im Motorraum eines Kraftfahrzeugs aber auch in der Nähe von elektrischen Haushaltsgeräten auftreten. Aus diesem Grund wird die Kommunikation in Automobilen und lokalen Datennetzwerken in zunehmendem Maße mit Hilfe von optischen Fasern aus Polymeren (polymer optical fibres, POF) durchgeführt [3], [4]. Verglichen mit Quarzglasfasern lassen sich POF kostengünstig fertigen, besitzen ein geringes Gewicht und kleine Biegeradien. Zur Einkopplung des optischen Signals in das Mikrosystem bzw. für die Weiterverarbeitung und Verteilung des optischen Signals wird in dem Mikrosystem ein integriertes optisches Element benötigt, das auf den jeweiligen Anwendungsbereich zugeschnitten ist. Die Mikrooptik umfasst Bauelemente und miniaturisierte optische Systeme für die räumliche Ausbreitung von Lichtwellen (Freistrahloptik), geführte Wellen in einem Mikrosystem (integrierte Mikrooptik) und lichtleitende Systeme (Faseroptik). Unter den Bereich der miniaturisierten Freistrahloptik fallen zum Beispiel Linsen und Prismen. Für die Lichtleitung sowohl bei integrierten optischen Systemen als auch bei faseroptischen Anwendungen ist ein mehrstufiger Aufbau in einen Wellenleiterkern und einen Wellenleitermantel notwendig. Diese beiden Bereiche unterscheiden sich in ihrem Brechungsindex dahingehend, dass der Index im Kern größer ist als der des Mantels. Grundelemente der integrierten Mikrooptik sind neben geraden Wellenleitern zum Datentransport mittels optischer Signale auch Verzweigerstrukturen, die das parallele Verarbeiten von Informationen ermöglichen. Dafür werden gerade im Zuge der Gewichtsersparnis und der relativ niedrigen Kosten für Massenfertigung in letzter Zeit verstärkt transparente Polymere eingesetzt. Bisher wird hauptsächlich Polymethylmethacrylat (PMMA) in polymeroptischen Mikrosystemen verwendet. Um den für optische Wellenleitung benötigten Brechungsindexunterschied zwischen Kern und Mantel zu erhalten, wird über eine chemische Fluorierung der Brechungsindex des Mantelmaterials abgesenkt [5], [6]. Es lassen sich auch unterschiedliche Materialien für Kern und Mantel verwenden [7], was jedoch zu temperaturinduzierten Spannungen im Bauteil auf Grund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten führen kann. Soll diese aufwändige chemische Modifikation des Polymers vermieden werden, ergibt sich als mögliche Lösung zur Variation des Brechungsindex die Dotierung des Polymers entweder durch geeignete Keramikpulver oder durch elektronenreiche organische

Verbindungen. Anorganische wie auch organische Füllstoffe gehen hierbei keine chemische Bindung mit der Polymermatrix ein, der Brechungsindexhub bzw. die Brechungsindexabsenkung beruht auf rein physikalischen Effekten und Wechselwirkungen. Um die optische Dämpfung möglichst gering zu halten, dürfen die Keramikpartikel im Kompositmaterial eine maximale Größe von einem Zehntel der Lichtwellenlänge nicht überschreiten ( $\lambda/10$ -Kriterium) [8]. Durch geeignete Wahl der Dotierstoffe könnte sich so sowohl eine Absenkung des Brechungsindex für das Mantelmaterial eines Wellenleiters als auch eine Anhebung des Brechungsindex für den Wellenleiterkern erzielen lassen. Allerdings wirkt sich die Zugabe von Dotierstoffen auf die Verarbeitungseigenschaften, insbesondere auf die Viskosität, aus. Ebenfalls können die thermomechanischen Eigenschaften der Polymer-Komposite durch die Dotierstoffe beeinflusst werden.

Im Hinblick auf eine angestrebte industrielle Fertigung von polymeroptischen Mikrokomponenten ergeben sich zusätzlich zur reinen Materialentwicklung noch weitere, wichtige Fragestellungen. Dies betrifft insbesondere die Verfahrens- und Prozesstechnik. Es gilt ein stabiles Verfahren zu entwickeln, das die homogene Dispergierung der Dotierstoffe in der Polymermatrix ermöglicht. Hierfür bieten sich zwei Verfahrensrouten an, die Reaktionsharzroute und die Thermoplastroute.

Ein weiterer wichtiger Aspekt hinsichtlich der Prozesstechnik ist die Verarbeitbarkeit dieser Kompositmaterialien mit Hilfe etablierter Mikrostrukturierungstechniken, wie zum Beispiel Heißprägen oder Spritzgießen. Insbesondere Spritzgießen bietet Vorteile im Hinblick auf Serienproduktion. Außerdem ist die Spritzgießtechnik in der einschlägigen Branche sehr gut etabliert; die notwendige Ausstattung und das Prozess-Know-How sind vorhanden.





## 2 ZIELSETZUNG

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von transparenten Polymerkompositmaterialien mit gezielter Variation des Brechungsindex. Dies umfasst die Entwicklung von Polymerkompositen durch Dotierung sowohl mit nanoskaligen Keramiken als auch mit elektronenreichen organischen Verbindungen, wobei die Transmission der Komposite den Wert von 90 %/mm nicht unterschreiten soll. Weitere Ziele der Arbeit sind:

- Aufzeigen eines Verfahrensweges zur Herstellung integriert optischer Mikrosysteme ohne aufwändige chemische Modifikation der verwendeten Polymere.
- Entwicklung einer Prozesskette zur gezielten Modifikation der optischen und thermo-mechanischen Eigenschaften einschließlich der Replikation von Musterbauteilen mit Hilfe etablierter Verfahren der Kunststoffformgebung.
- Validierung der erzielten Ergebnisse zur Materialentwicklung und Prozesstechnik durch Realisierung zweier Demonstratoren und Charakterisierung ihrer Eigenschaften:
  - eines Y-Kopplers als Element der klassischen Mikrooptik
  - eines Pockelsmodulators als schaltbares optisches Element



## 3 GRUNDLAGEN

### 3.1 OPTIK

#### 3.1.1 BRECHUNGSINDEX

##### **Klassischer Ansatz**

Fällt ein Lichtstrahl aus dem Vakuum unter dem Winkel  $\alpha$  auf die Grenzfläche eines Mediums, so tritt er unter dem Winkel  $\beta$  in das Medium ein (Abbildung 3-1) [9].

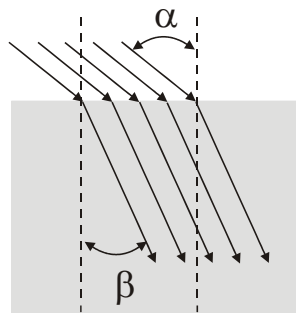


Abb. 3-1: Brechung eines Lichtstrahls beim Übergang vom Vakuum in ein optisch dichteres Medium.

Das Verhältnis der beiden Ausbreitungsgeschwindigkeiten  $v_1$  bzw.  $v_2$  der Lichtstrahlen in den jeweiligen Medien ist gemäß dem Snellius'schen Gesetz

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_2}{v_1} = n \quad (3.1)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex des Mediums ist.

Ausgehend von den Maxwellgleichungen (für weitergehende Informationen und Herleitungen siehe [10] und [11]) kann der Brechungsindex eines Materials auch direkt aus den Materialparametern abgeleitet werden. Die Phasengeschwindigkeit einer Lichtwelle wird beim Durchgang durch ein homogenes, isotropes Dielektrikum zu ([11]):

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_0 \mu_r}} \quad (3.2)$$

mit  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_r$  der relativen Dielektrizität des Mediums,  $\mu_0$  der Permeabilitätskonstante und  $\mu_r$  der relativen Permeabilität.

Das Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$  und der Geschwindigkeit der Lichtwelle im Medium  $v$  ist nun analog zu Gleichung 3.1 definiert als absoluter Brechungsindex  $n$  [11]:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_0 \cdot \mu_r}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \quad (3.3)$$

Für Materialien der Mikrooptik, die im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind, gilt, dass sie unmagnetisch sind, weswegen  $\mu_r \approx 1$  gesetzt werden kann.

### Quantenmechanischer Ansatz

Bei dieser Betrachtungsweise wird Licht als ebene elektromagnetische Welle beschrieben. Aus den vier Maxwell'schen Gleichungen kann die Gleichung einer Lichtwelle in einem Medium hergeleitet werden. Dazu sind die folgenden Annahmen notwendig: Ein Medium kann durch elektromagnetische Wellen bzw. das elektrische Feld polarisiert werden. Der Polarisationsvektor  $\vec{P}$  ist dabei ein Maß für die Polarisation, da er das resultierende elektrische Dipolmoment pro Volumeneinheit angibt, durch das im Medium ein neues elektrisches Feld entsteht. Daher wird eine neue Feldgröße, die elektrische Verschiebungsdichte  $\vec{D}$  (Gleichung 3.4), eingeführt.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.4)$$

In einem isotropen, homogenen, linearen Dielektrikum zeigen  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$  in dieselbe Richtung, woraus folgt, dass  $\vec{D}$  proportional zu  $\vec{E}$  (Gleichung 3.5) [11]:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.5)$$

Materialien, die in der Optik Anwendung finden, verhalten sich in einem Magnetfeld sehr ähnlich wie ein Vakuum [11], so dass für ein homogenes, lineares, isotropes, nicht ferromagnetisches Material folgende Beziehung zwischen magnetischer Feldstärke  $\vec{H}$  und magnetischem Fluss  $\vec{B}$  gilt:

$$\vec{H} = \mu^{-1} \vec{B} \quad (3.6)$$

Als dritte Materialgleichung gilt:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.7)$$

mit  $\vec{J}$  der elektrischen Ladungsflussdichte und  $\sigma$  der elektrischen Leitfähigkeit. Das bedeutet, dass die elektrische Feldstärke den Ladungsfluss des betrachteten Materials bestimmt.

Mit Hilfe dieser Materialgleichungen können die Maxwellgleichungen nun geschrieben werden als:

$$\nabla \vec{E} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.8)$$

$$\nabla \vec{B} = 0 \quad (3.9)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu \sigma \vec{E} + \mu \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.11)$$

Das aus diesen Gleichungen resultierende elektrische Feld einer ebenen Lichtwelle, die sich in z-Richtung fortbewegt, ist definiert als (Gleichung 3.12) [10], [11]:

$$\vec{E}_x = E_0 \cdot e^{i\omega\left(t - n\frac{z}{c}\right)} \quad (3.12)$$

Wobei  $E_0$  die Amplitude der Lichtwelle ist,  $i$  die komplexe Einheit,  $\omega$  die Kreisfrequenz der Welle,  $n$  der Brechungsindex,  $z$  die Ausbreitungsrichtung der Welle,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $t$  die Zeit [12].

In einem isotropen Material ist die Polarisierbarkeit definiert als:

$$P_x = \epsilon_0 N \alpha E_x \quad (3.13)$$

mit  $P_x$  der Polarisierbarkeit der ebenen Welle,  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstanten,  $N$  der Molekülanzahl pro Einheitsvolumen,  $\alpha$  der atomaren Polarisationsfähigkeit und  $E_x$  der ebenen Komponente des elektrischen Felds.

Geht man von den Molekülen in dem Medium als anregbaren Resonatoren aus, so ist  $\alpha$  folgendermaßen definiert [10]:

$$\alpha = \frac{q_e^2 / (m_e \cdot \epsilon_0)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma \cdot \omega} \quad (3.14)$$

Dabei bedeutet  $q_e$  die Ladung eines Elektrons,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz des Moleküls als Resonator,  $\omega$  die Frequenz der elektromagnetischen Welle und  $\gamma$  den Dämpfungsfaktor der Moleküle.

Aus Gleichung 3.13 und Gleichung 3.14 folgt für den Brechungsindex eines Materials [11], [12]:

$$n^2 = 1 + \frac{N \cdot \alpha}{1 - (N \cdot \alpha / 3)} \quad (3.15)$$

Durch Umstellen erhält man die Clausius-Mosotti-Gleichung (Gleichung 3.16):

$$3 \cdot \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = N \cdot \alpha \quad (3.16)$$

Für Kompositmaterialien zweier verschiedener Medien gilt gemäß Feynman, Leighton und Sands [10] nun folgender Zusammenhang (Gleichung 3.17), bei dem der resultierende Brechungsindex von der Summe der Polarisierbarkeiten der Einzelbestandteile abhängt:

$$3 \cdot \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \sum_j N_j \cdot \alpha_j \quad (3.17)$$

Aus Gleichung 3.17 ist ersichtlich, dass der Brechungsindex eines Polymer-Nanokomposits sowohl von der Polarisierbarkeit der Polymermatrix als auch von der Polarisierbarkeit der anorganischen bzw. organischen Füllstoffe abhängig ist, die bei organischen Farbstoffen wiederum von der Anzahl der freien Elektronen im Molekül abhängt.

### 3.1.2 LICHTWELLENLEITER

Das Grundprinzip der Datenübertragung mit Hilfe von Lichtwellenleitern beruht auf Totalreflexion [7], [11]. Wenn ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zwischen einem optisch dichten und einem optisch dünnen Medium fällt, so wird er in Abhängigkeit des Einfallwinkels gebrochen (Gleichung 3.1). Geht der Strahl vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium, so wird er vom Lot weggebrochen (Abbildung 3-2). Wird nun der Auftreffwinkel immer flacher, so kann ab einem Grenzwinkel  $\alpha_{\text{grenz}}$  der Lichtstrahl das optisch dichtere Medium nicht mehr verlassen, es liegt also Totalreflexion vor. Dieser Grenzwinkel  $\alpha_{\text{grenz}}$  gibt wiederum den Auftreffwinkel  $\Theta_{\text{grenz}}$  vor, unter dem Licht in einen Wellenleiter eingekoppelt werden muss, damit Totalreflexion vorliegt.

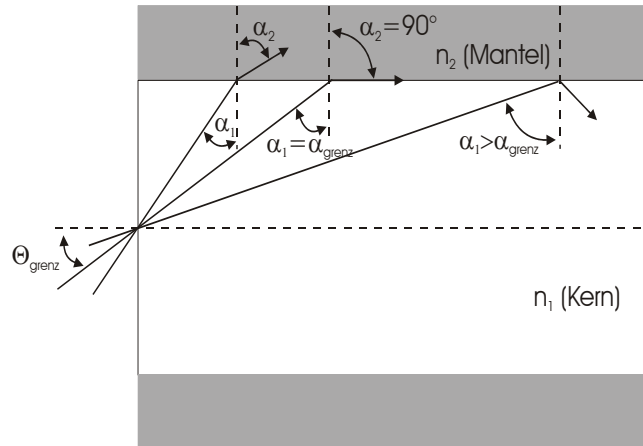


Abb. 3-2: Totalreflexion in einem Lichtwellenleiter.

Gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz gilt für zwei Medien mit den Brechzahlen  $n_1$  bzw.  $n_2$ :

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (3.18)$$

Für  $\alpha_2 = 90^\circ$  gilt für den Grenzwinkel, ab dem Totalreflexion im Wellenleiter vorliegt:

$$\alpha_{\text{grenz}} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (3.19)$$

Voraussetzung für Totalreflexion ist also, dass der Brechungsindex des Kernmaterials größer als der des Mantelmaterials ist.

### 3.1.3 MONOMODALE WELLENLEITER

Jeder Lichtstrahl, der unter einem Winkel  $\alpha_1 > \alpha_{\text{grenz}}$  im Lichtwellenleiter geführt wird, wird als Mode bezeichnet [13]. Die Moden stellen also alle möglichen Ausbreitungswege des Lichts im Wellenleiter dar. Die Anzahl der geführten Moden eines Lichtwellenleiters lässt sich nach Sinzinger und Jahns [14] bzw. Ritter [15] berechnen zu:

$$M > 2 \cdot \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \cdot \frac{d}{\lambda} \quad (3.20)$$

bzw.

$$M \approx \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot d \cdot \text{NA}}{\lambda} \right)^2 \quad (3.21)$$

Dabei ist  $M$  die Anzahl der geführten Moden,  $n_1$  der Brechungsindex des Kerns,  $n_2$  der Brechungsindex des Mantels,  $d$  der Kerndurchmesser,  $NA$  die numerische Apertur und  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Da die einzelnen Moden in Abhängigkeit ihres Einfallswinkels unterschiedlich lange Strecken im Wellenleiter zurücklegen müssen (im Idealfall bewegt sich ein Strahl exakt entlang der optischen Achse) (Abbildung 3-3), trifft ein Lichtsignal, das mit mehreren Moden geführt wird, nicht zu einer definierten Zeit am Empfänger ein, sondern aufgetrennt nach Moden. Dieses Phänomen bezeichnet man als Modendispersion.

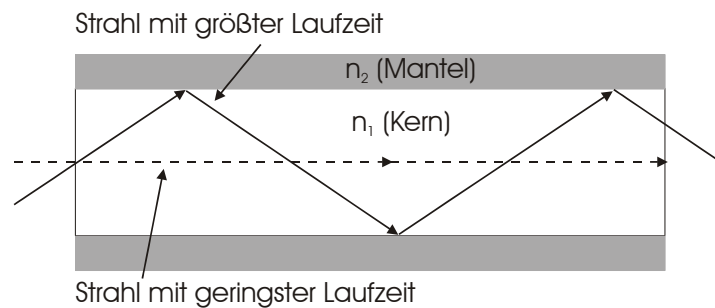


Abb. 3-3: Laufzeitunterschiede einzelner Moden in einem Lichtwellenleiter.

Die Laufzeitunterschiede der einzelnen Moden lassen sich in Abhängigkeit der Länge des Wellenleiters mit Gleichung 3.22 berechnen [7]:

$$\Delta\tau = \frac{L}{2 \cdot c \cdot n_1} \cdot NA^2 \quad (3.22)$$

Hierbei ist  $L$  die Länge des Wellenleiters,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n_1$  der Brechungsindex des Kerns und  $NA$  die numerische Apertur. Diese ist eine wichtige Größe bei der Einkopplung von Lichtwellen in einen Lichtwellenleiter bzw. bei der Kopplung zweier Lichtwellenleiter [7]. Sie ist definiert als

$$NA = \sin\Theta_{\text{grenz}} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3.23)$$

Aus Gleichung 3.22 wird klar, dass die Modendispersion umso größer ist, je größer die numerische Apertur  $NA$  ist. Daher ist es wichtig, die Differenz der Brechzahlen von Mantel und Kern so gering wie möglich zu wählen. Um die Modendispersion komplett zu eliminieren, werden in der Telekommunikationsdatenübertragung Wellenleiter mit nur einer geführten Mode eingesetzt, sogenannte Monomode- oder Singlemode-Wellenleiter. Diese haben übli-



cherweise einen Kerndurchmesser von  $10 \mu\text{m}$  [13]. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1550 \text{ nm}$ , wie sie im Telekommunikationsbereich auf Grund zum Beispiel geringer Rayleighstreuerverluste üblich ist, ergibt sich daher mit Gleichung 3.20 eine Numerische Apertur  $NA = 0,08$  und daraus eine Brechzahldifferenz  $\Delta n$  zwischen Mantel und Kern von ungefähr  $2 \times 10^{-3}$  Einheiten.

### 3.1.4 OPTISCHE VERLUSTE

#### **Intrinsische Verluste**

Liegt die Frequenz des Lichts beim Durchgang durch ein Medium in der Größenordnung der Resonanzfrequenz der darin enthaltenen Atome und Moleküle (Gleichung 3.14), so absorbiert das Molekül das Photon und gelangt auf ein höheres Energieniveau [11]. In Feststoffen wird diese Anregungsenergie daraufhin in Wärme umgewandelt. Die Energieabgabe des Lichts führt zu einer Absenkung der Lichtintensität verglichen mit der eingestrahnten Intensität. Diesen Zusammenhang zeigt das Lambert-Beer'sche-Gesetz auf:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot x)} \quad (3.24)$$

Hierbei ist  $I(x)$  die Intensität des Lichts nach der Strecke  $x$  im Medium,  $I_0$  die ursprüngliche Intensität und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient. Dieser stellt eine Stoffkonstante dar [9].

Ist die Frequenz des einfallenden Lichts allerdings niedriger als die Resonanzfrequenz der Moleküle, so tritt das Licht permanent in Wechselwirkung mit den Atomen in der Matrix. Dies bedeutet eine ununterbrochene Abfolge von Streuprozessen der Lichtwelle an der Matrix. Das Atom bleibt in seinem energetischen Grundzustand, beginnt jedoch, leicht mit der Frequenz des einfallenden Lichts zu schwingen [11]. Gemäß Meschede in „Gerthsen Physik“ [9] ist die Leistung  $P$ , mit der dieser atomare Dipol jetzt schwingt, gegeben durch

$$P = \frac{\omega^4 \cdot V^2 \cdot E^2 \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot c^3} \quad (3.25)$$

mit  $\omega$  der Frequenz des einstrahlenden Lichts,  $V$  dem Volumen des streuenden Moleküls,  $E$  dem elektrischen Feld der Welle und  $c$  der Lichtgeschwindigkeit. Der sogenannte Streuquerschnitt  $\sigma$  errechnet sich aus dem Quotienten der Dipolleistung und der Intensität der einfallenden Welle mit  $I = c \cdot \epsilon_0 \cdot E^2$  zu:

$$\sigma = \frac{P}{I} \quad (3.26)$$

Dieser Zusammenhang heißt Rayleigh-Streuung. Er ist nur definiert für Streuzentren, die kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, das das Medium durchdringt. In der Mikrooptik stellt dieser Effekt eine der Hauptursachen für Dämpfungsverluste dar, denn kurzwelliges Licht wird bevorzugt gestreut. Da die Streuung isotrop im Material erfolgt, ist die transmittierte Lichtleistung umso geringer, je größer die Effekte der Rayleigh-Streuung sind. Zur besseren Abschätzung der Streuverluste wurde Gleichung 3.26 von Sudo und Shoichi [16] für Lichtwellenleitersysteme direkt in spezifische Streuverluste  $a$  in Dezibel pro Zentimeter umgeformt (Gleichung 3.27). Die Streuverluste sind abhängig vom Radius  $r$  der Störung, dem prozentualen Anteils  $V_s$  der streuenden Spezies, der Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahlt Lichts und dem Verhältnis der Brechzahlen von Matrixmedium und Störung  $n := n_1/n_2$  mit  $n_1$  der Brechzahl des Lichtwellenleiters und  $n_2$  dem Brechungsindex der Störung.

$$a = \frac{\pi \cdot V_s \cdot r^3}{5 \cdot \ln 10} \cdot \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot n^2}{\lambda} \right) \text{ [dB/cm]} \quad (3.27)$$

### Kopplungsverluste

Werden zwei optische Wellenleiter zur Signalübertragung gekoppelt, so ist darauf zu achten, dass der Unterschied der Brechungsindizes nicht allzu groß ist, da ansonsten die sogenannten Fresnel-Verluste stark zunehmen (Gleichung 3.28) [7]:

$$R = \left( \frac{n_{W1} - n_{W2}}{n_{W1} + n_{W2}} \right)^2 \quad (3.28)$$

wobei  $n_{W1}$  bzw.  $n_{W2}$  die Brechungsindizes der beiden zu koppelnden Wellenleiter  $W1$  bzw.  $W2$  darstellen. Das bedeutet zum Beispiel im sichtbaren Wellenlängenbereich bei der Kopplung PMMA-Wellenleiter ( $n_{W1} = 1,49$ ) gegen Luft ( $n_{W2} = 1$ ) einen Kopplungsverlust von  $R = 0,039$  und für die transmittierte Leistung  $P_T = 1 - R = 0,96$ , was einer Dämpfung von 0,17 dB entspricht. An einer Koppelstelle zwischen zwei PMMA-Wellenleitern verdoppelt sich dieser Wert auf 0,34 dB Verlust. Diese Koppeldämpfung kann dadurch vermieden werden, dass keine Kopplung zweier Lichtwellenleiter mit Luft im Spalt erfolgt, sondern durch Verwendung eines im Brechungsindex angepassten Immersionsöls.

### Verluste durch Oberflächenrauheiten

Mikrotechnisch gefertigte Wellenleiter sind, unabhängig von der Fertigungsmethode, nie ideal planar bzw. eben. Das sich durch den Wellenleiter bewegende Licht kann also nicht, wie in Abbildung 3-3 dargestellt, ungehindert durch das Kernmaterial wandern, sondern wird an Unebenheiten zwischen Kern und Mantel unter einem anderen Winkel reflektiert bzw. gestreut. Dadurch können unter Umständen höhere Moden im Wellenleiter angeregt werden, die zu einer Modendispersion führen. Zur Untersuchung des Einflusses von Wandrauheiten auf die Wellenleiterdämpfung wurden verschiedene Modelle entwickelt [17], [18], [19], die den Wellenleiter als abstrahlende Antenne definieren. Dabei sind die Verluste, die durch Wandrauheiten hervorgerufen werden, proportional zur mittleren quadratischen Rauheit, zum Quadrat des Brechungsindexunterschieds zwischen Kern und Mantel und der Amplitude des elektrischen Feldes an der Grenzfläche. Moden höherer Ordnung besitzen in diesem Modell größere Dämpfungen [20].

In einem stark vereinfachten Modell von Ebeling [21] werden die Störungen als kleine sinusförmige Deformationen angenommen. Bei jeder Reflexion an einer Wellenleiterwand wird nur ein Bruchteil der Lichtleistung wieder unter dem Winkel  $\alpha_1$  (Abbildung 3-2) in dieselbe Mode zurückreflektiert. Es zeigt sich, dass die Verluste an Grenzflächenrauheiten sich beschreiben lassen als ([20]):

$$a_{Eb} = \frac{1}{2} \cdot (\cos\alpha_1)^2 \cdot \left( \frac{\cos\alpha_1}{h_{eff} \cdot \sin\alpha_1} \right) \cdot \left( \frac{4 \cdot \sigma \cdot \pi \cdot n_1}{\lambda} \right)^2 \quad [\text{dB/m}] \quad (3.29)$$

Dabei ist  $a_{Eb}$  die Dämpfung,  $\sigma$  die Größe der Störung an der Wellenleiterwand,  $n_1$  der Brechungsindex im Kern, und  $h_{eff}$  die effektive Dicke, die sich berechnet aus der Dicke des Wellenleiterkerns  $d$  und der Eindringtiefe der Lichtwelle in das Mantelmaterial  $1/ik_{x2}$ .

$$h_{eff} = d + \frac{1}{ik_{x2}} \quad (3.30)$$

Hierbei ist  $k_{x2}$  der Dämpfungskoeffizient in Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle, hier die x-Richtung, und ist definiert als ([20]):

$$k_{x2} = n_2 \cdot k \cdot \sqrt{1 - \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^2 (\sin\alpha_1)^2} \quad (3.31)$$

mit  $k$  als Wellenvektor der Lichtwelle im Wellenleiter. Es ist ersichtlich, dass die Dämpfung, die durch Wandrauheiten im Wellenleiter hervorgerufen wird, quadratisch vom Rauheits-

wert  $\sigma$  und ebenso vom Cosinus des Einfallswinkels  $\alpha_1$  abhängt. Bei Wellenleiterstrukturen, die nur eine geringe Differenz der Brechzahlen von Mantel und Kern besitzen, ist der Dämpfungskoeffizient  $k_{2x}$  gering, damit ist die effektive Eindringtiefe  $h_{\text{eff}}$  groß und die Verluste  $a_{\text{Eb}}$  sind dementsprechend geringer als bei Wellenleitern mit großem Indexunterschied. Weiterhin gilt, dass Moden höherer Ordnung gemäß Abbildung 3-3 kleinere Winkel  $\alpha_1$  aufweisen, dadurch mehr Reflexionen pro Längeneinheit haben und somit eine größere Dämpfung erfahren als Moden niedrigerer Ordnung.

### Verluste durch Dejustage bei Kopplung

Bei der Kopplung zweier Lichtwellenleiter bzw. einer Lichtquelle mit einem Lichtwellenleiter ist es wichtig, auf exakte Positionierung der einzelnen Bauelemente zueinander zu achten. Bereits ein lateraler Versatz zweier Monomode-Wellenleiter um  $0,5 \mu\text{m}$  führt zu einer Einfügedämpfung von 1 dB [22].

## 3.2 ELEKTROOPTIK

Der lineare elektrooptische Effekt, der sogenannte Pockelseffekt, beschreibt die Induzierung einer Doppelbrechung in einem elektrooptischen Material durch ein externes elektrisches Feld orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der Lichtwellen (Abbildung 3-4). Dieses Phänomen wird hervorgerufen durch elektrostatische Kräfte im Material, die die Position oder Orientierung der Moleküle im Material beeinflussen [23].

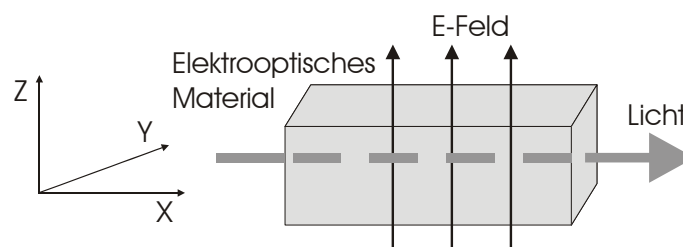


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau des elektrooptischen Effekts.

Wird ein E-Feld an ein Material mit nicht zentrosymmetrischen Molekülen angelegt, so wird das Material doppelbrechend [11]. Das bedeutet, dass der Brechungsindex des Materials nicht mehr isotrop ist, sondern je nach Raumrichtung in der Probe unterschiedliche Brechungsindizes vorhanden sind. Fällt linear polarisiertes Licht auf das elektrooptische Material, so bleibt die Polarisation ohne externes Steuerfeld unbeeinflusst. Beim Anlegen eines

elektrischen Steuerfeldes und der damit verbundenen Doppelbrechung des elektrooptischen Materials wird die Lichtwelle elliptisch polarisiert und die Hauptachse der Polarisation um einen definierten Winkel gedreht [11], [24]. Anwendung findet der Pockelseffekt in Pockelszellen, die zum Beispiel als Güteschaltung in Lasern verwendet werden [26]. Lasertätigkeit setzt erst ein, wenn die Lichtverstärkung für einen Umlauf im Resonator die vorhandenen Verluste übersteigt. Daher ist es das Ziel, Lasertätigkeit so lange zu unterbinden, bis die gespeicherte Energie ihr Maximum erreicht. Dazu wird eine sogenannte Güteschaltung verwendet. Die Güte eines Resonators ist ein Maß für die Verluste im Resonator und wird so lange möglichst klein gehalten, bis die maximal mögliche Energie gespeichert ist. Die Modulation der Resonatorgüte ist besonders gut möglich mit Materialien, die den Polarisationszustand der Lichtwelle verändern können. So kann nach einer Drehung der Polarisationsrichtung um  $90^\circ$  das Laserlicht durch einen Polarisator aus dem Laserresonator austreten. Für diese Drehung der Polarisationsrichtung des Lichts um  $90^\circ$  werden bevorzugt Pockelszellen eingesetzt [24]. Wird die Polarisationsrichtung einer beliebigen Lichtwelle nicht um  $90^\circ$  gedreht, so kann die Intensität des durch den gekreuzten Polarisator austretenden Lichts stufenlos geregelt werden, das Licht ist also mit Hilfe des angelegten Steuerfeldes dimmbar.

### 3.2.1 BESTIMMUNG DER ELEKTROOPTISCHEN POCKELSKOEFFIZIENTEN

Der Brechungsindex eines elektrooptischen Materials ist eine Funktion des externen elektrischen Feldes  $E_z$ , das an die Probe angelegt wird [23]. Die Funktion  $n(E_z)$  variiert nur wenig mit  $E_z$ , so dass sie als Taylorreihe um  $E_z = 0$  geschrieben werden kann (Gleichung 3.32):

$$\tilde{n}(E_z) = n_0 - \frac{1}{2} \cdot \mathring{r} \cdot n_0^3 \cdot E_z - \frac{1}{2} \cdot \mathring{s} \cdot n_0^3 \cdot E_z^2 \quad (3.32)$$

Hierbei stellt  $\mathring{r}$  den Pockelskoeffizienten,  $\mathring{s}$  den Kerr-Koeffizienten und  $n_0$  den isotropen Brechungsindex der Probe ohne externes elektrisches Feld  $E_z$  dar. Die Terme höherer Ordnung sind sehr klein und können vernachlässigt werden. Ebenso ist in vielen Materialien der dritte Term vernachlässigbar klein, so dass Gleichung 3.32 zu

$$\tilde{n}(E_z) \approx n_0 - \frac{1}{2} \cdot \mathring{r} \cdot n_0^3 \cdot E_z \quad (3.33)$$

wird [23]. Der Pockelskoeffizient  $\mathring{r}$  teilt sich auf in einen Term  $r_{33}$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts und  $r_{13}$  parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Da  $r_{33}$  und  $r_{13}$

unterschiedlich sind, sind auch die Brechungsindizes  $n_{33}$  und  $n_{13}$  verschieden, daher die Doppelbrechung des Materials. Die Berechnung der Pockelskoeffizienten erfolgt mittels folgender Beziehung zwischen der induzierten Doppelbrechung  $\Delta n$  und der resultierenden Phasenverschiebung um einen Winkel  $\varphi$  [25]:

$$\Delta n = |n_x - n_z| = \frac{\lambda \cdot \varphi}{2 \cdot \pi \cdot L} \quad (3.34)$$

$L$  ist die Länge des elektrooptischen Substrats,  $\lambda$  ist die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Darüber hinaus sind die Brechungsindizes  $n_x$  bzw.  $n_z$  gemäß Gleichung 3.33 mit den Pockelskoeffizienten  $r_{13}$  bzw.  $r_{33}$  über Gleichung 3.35 bzw. Gleichung 3.36 verknüpft:

$$n_x = n_0 - \frac{1}{2} \cdot n^3 \cdot r_{13} \cdot E_z \quad (3.35)$$

$$n_z = n_0 - \frac{1}{2} \cdot n^3 \cdot r_{33} \cdot E_z \quad (3.36)$$

In guter Näherung kann für  $r_{33} = 3 r_{13}$  gesetzt werden, wenn laut [25]

- das angelegte E-Feld nicht groß ist,
- das Material kein Flüssigkristall ist,
- die Frequenz des Lichts nicht in der Nähe der Resonanzfrequenz der elektrooptischen Bestandteile des Materials liegt,
- das Material während der Messung keine mechanische Belastung erfährt,
- die elektrooptischen Moleküle nur ein wirksames Dipolmoment besitzen.

### 3.2.2 BERECHNUNG DER DREHUNG DES POLARISATIONSWINKELS

Für den Polarisationswinkel  $\alpha$  gilt gemäß [27] folgender Zusammenhang zu dem für die Bestimmung der Pockelskonstanten üblichen Winkel der Phasenverschiebung  $\varphi$ :

$$\varphi = 2 \cdot \alpha = \Delta n \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot L \quad (3.37)$$

Dabei ist  $\Delta n$  die Veränderung des Brechungsindex der elektrooptischen Probe,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts und  $L$  die Länge der Probe. Das bedeutet, dass eine Drehung der Polari-

sationsrichtung um einen Winkel  $\Delta\alpha = 90^\circ$  dieselben Auswirkungen auf die Lichtwelle hat wie eine Phasenverschiebung um  $\Delta\Phi = 180^\circ$ , nämlich eine destruktive Interferenz, die zu einer Auslöschung des Lichtsignals führt.

### 3.2.3 MESSTECHNISCHE ERFASSUNG DER POCKELSKOEFFIZIENTEN

Die Intensität sowie die Polarisationsrichtung von polarisiertem Licht lassen sich umfassend mit Hilfe des Stokesvektors  $\vec{S}$  beschreiben [28]:

$$\vec{S} = (S_0, S_1, S_2, S_3) \quad (3.38)$$

$S_0$  ist die Gesamtintensität,  $S_1$  beschreibt den Anteil linear horizontaler ( $S_1 > 0$ ) oder vertikaler ( $S_1 < 0$ ) Polarisation;  $S_2$  definiert den Anteil an linearer  $+45^\circ$  ( $S_2 > 0$ ) bzw.  $-45^\circ$  ( $S_2 < 0$ ) Polarisation und  $S_3$  ist der Anteil rechtspolarisierten ( $S_3 > 0$ ) bzw. linkspolarisierten ( $S_3 < 0$ ) Lichts. Bei vollständig polarisiertem Licht gilt folgender Zusammenhang:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (3.39)$$

Eine einfallende Lichtwelle mit Stokesvektor  $\vec{S}_{\text{ein}}$  tritt in Wechselwirkung mit dem elektrooptischen Medium. Die austretende Lichtwelle kann ebenfalls mit Hilfe eines Stokesvektors, in diesem Fall  $\vec{S}_{\text{aus}}$ , beschrieben werden. Die Wechselwirkung zwischen einfallendem Licht und dem elektrooptischen Material kann mittels der Müllermatrix  $\tilde{M}$ , einer  $4 \times 4$ -Matrix beschrieben werden. Schematisch lässt sich das folgendermaßen darstellen (Abbildung 3-5):

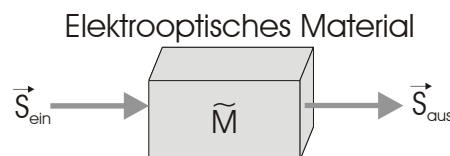


Abb. 3-5: Wechselwirkung polarisierten Lichts mit einem elektrooptischen Material.

Die Müllermatrix wird bei der Messung der polarisationsabhängigen Verluste (Polarization Dependent Loss, PDL), die mit Hilfe eines Polarisationscontrollers durchgeführt wird, ermittelt [29]. Dabei wird die minimale bzw. maximale Lichtleistung der ausfallenden Lichtwelle in Abhängigkeit der Drehwinkel verschiedener Polarisationsfilter untersucht und aufgezeichnet. Für die Bestimmung der Pockelskoeffizienten ist nur die erste Zeile der Müllermatrix von Bedeutung. Aus diesen werden die Stokesvektoren der einfallenden Lichtwelle berechnet (Gleichung 3.40 bis Gleichung 3.42) [28].

$$S_1 = \pm \frac{m_{12}}{\sqrt{m_{12}^2 + m_{13}^2 + m_{14}^2}} \quad (3.40)$$

$$S_2 = \pm \frac{m_{13}}{\sqrt{m_{12}^2 + m_{13}^2 + m_{14}^2}} \quad (3.41)$$

$$S_3 = \pm \frac{m_{14}}{\sqrt{m_{12}^2 + m_{13}^2 + m_{14}^2}} \quad (3.42)$$

Durchquert linear polarisiertes Licht eine doppelbrechende, zum Beispiel eine elektrooptische, Substanz so ist die austretende Lichtwelle elliptisch polarisiert [11]. Ein sogenanntes  $\lambda/4$ -Plättchen vor dem Analysator des Polarisationscontrollers wandelt die elliptisch polarisierte Welle wieder in eine linear polarisierte um, die um den Winkel  $\alpha$  gegen die ursprüngliche Richtung gedreht ist. Dieser Drehwinkel entspricht der Stellung des  $\lambda/4$ -Plättchens und berechnet sich gemäß Collet [28] zu

$$\alpha = \frac{\arcsin(S_3)}{2} \quad (3.43)$$

### 3.3 TRANSPARENTE POLYMERE

Werkstoffe für polymere mikrooptische Bauelemente müssen einige spezielle Anforderungen erfüllen. Dazu gehören:

- geringe Dämpfungsverluste im gewünschten Anwendungsbereich
- geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- hohe Wärmeformbeständigkeit
- geringe Wasseraufnahme

Derzeit wird zumeist Polymethylmethacrylat (PMMA) als Kernmaterial verwendet [7]. Darüber hinaus kommen weitere transparente Polymere wie Polystyrol (PS) und Polycarbonat (PC) zum Einsatz. Dabei ist PC auf Grund seiner hohen Wärmeformbeständigkeit besonders für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen geeignet [7]. Dort kommt ihm auch seine im Vergleich zu PMMA höhere Biegefestigkeit zu Gute [30]. Für den Wellenleiternmantel werden derzeit besonders Fluorpolymere eingesetzt, deren Brechungsindizes zum Beispiel für



fluoriertes PMMA im Bereich von 1,35-1,42 einstellbar sind. Seit einiger Zeit erweitert sich das Sortiment der hochtransparenten Thermoplaste kontinuierlich. So kommen nun verstärkt Polymethylmethacrylimid (PMMI), Cycloolefinische Copolymere (COC) und mikrokristalline Polyamide (PA) zum Einsatz (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Übersicht optische Kunststoffe [31].

Material	Brechzahl (589 nm)	Trans- mission % (2mm)	max. Temp.- best. ohne Belastung [°C]	Wasser- aufnahme [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- ausd.- Koeff. [K <sup>-1</sup> ]
PMMA Plexiglas 7N	1,4914	92	85	0,30	1,19	7,0×10 <sup>-5</sup>
PMMI Pleximid 8817 F	1,5340	90	166	k. A.	1,21	4,5×10 <sup>-5</sup>
PC APEC 2097	1,5660	90	191	0,20	1,14	7,0×10 <sup>-5</sup>
COC Topas 5013	1,5333	93	130	< 0,01	1,02	7,0×10 <sup>-5</sup>
PS 168 N	1,5900	90	70	< 0,1	1,05	8,0×10 <sup>-5</sup>
PA Grilamid TR 90	k. A.	92	80	3	1,00	9,0×10 <sup>-5</sup>

### 3.4 RADIKALISCHE POLYMERISATION

In der entwickelten Reaktionsharzroute wird ein PMMA-basiertes Reaktionsharz mit Hilfe eines Photoinitiators in einer Radikalpolymerisationsreaktion zu einem festen Thermoplasten polymerisiert. Radikalische Polymerisationen werden zunächst mit Hilfe von Radikalen ausgelöst und durch wachsende Makroradikale fortgesetzt [32]. Radikale weisen je ein ungepaartes Elektron auf. Polymerisationsstartende Radikale entstehen durch Initiatoren, die dem Monomer zugesetzt werden, im Rahmen dieser Arbeit photochemische und thermische Initiatoren. Ein Initiatorradikal I<sup>·</sup> lagert sich an einem Monomer M an, wodurch ein Monomerradikal IM<sup>·</sup> gebildet wird. Dieses addiert während der folgenden Wachstumsreaktion weitere Monomermoleküle. Zwei Monomerradikale IM<sup>·</sup> können mit sich selbst reagieren bzw. ein Monomerradikal kann mit einem Initiatorradikal I<sup>·</sup> reagieren. In beiden Fällen wird die Polymerisationsreaktion dieser Ketten bzw. Radikale gestoppt. Das bedeutet, dass die Abbruchbedingung der Polymerisationsreaktion bereits inhärent im System vorgegeben ist. Steigt mit anhaltender Polymerisationszeit die Viskosität des Systems, so können Monomer-

radikale bzw. inzwischen entstandene Makroradikale nicht mehr aufeinander zu diffundieren, ebenso wie Monomermoleküle sich nicht mehr mit Radikalen verbinden können. Dadurch wird das Kettenwachstum behindert, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bis auf Null ab, das Monomer wird nicht vollständig polymerisiert. Weiterhin erzeugen die zunehmenden Viskositäten bei anhaltender Polymerisationszeit Wärmestaus, da auch entstehende Reaktionswärme nicht mehr durch das System diffundieren kann. Es kommt zur Blasenbildung im Monomer/Polymer-Gemisch. Daher müssen Polymerisationsreaktionen entsprechend extern gekühlt werden, um ein zu starkes Ausgasen der Polymerproben zu unterbinden.

## 3.5 REPLIKATIONSVERFAHREN

### 3.5.1 SPRITZGIESSEN

Beim Spritzgießen werden polymerisierte Kunststoffe entweder als Granulat, Pulver oder extrudiertes Strangmaterial verarbeitet [33]. Das zu verarbeitende Material wird in der Plastifiziereinheit aufgeschmolzen und mit Hochdruck in die Bauteilkavität des Spritzgießwerkzeugs eingespritzt. Hierbei muss unterschieden werden zwischen isothermem und variothermem Spritzgießen. Beim isothermen Spritzgießen wird das Spritzgießwerkzeug auf einer konstanten Temperatur unterhalb des Glasübergangspunkts des Polymers gehalten und die Polymerschmelze in das kalte Werkzeug eingespritzt. Dies ist vor allem bei Serienbauteilen, die keine feinen Strukturen besitzen der Fall, da diese Methode sehr kurze Zykluszeiten zwischen Einspritzen und Entformen erlaubt. Im Mikrospritzguss wird zumeist variotherm gearbeitet. Das bedeutet, dass das Werkzeug zunächst auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur des Polymers erhitzt wird. Die Polymerschmelze wird in das heiße Werkzeug gespritzt und das Werkzeug erst nach der Befüllung der Kavität wieder auf Entformungstemperatur abgekühlt [34]. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass die Polymerschmelze nicht im kalten Werkzeug einfrieren kann, was vor allem bei Mikrostrukturen zu unvollständiger Formfüllung führen würde. Der Nachteil der variothermen Prozessführung ist die erheblich längere Zykluszeit, bedingt durch das Aufheizen und Abkühlen des Werkzeugs in jedem Zyklus. Zur besseren Füllung der Kavitäten bei Mikrostrukturen wird das Werkzeug in der Regel evakuiert, so dass keine Luftpolster in den feinen Strukturen die Polymerschmelze am Ausfüllen dieser Strukturen hindern können. Abbildung 3-6 veranschaulicht die Prozessabfolge des variothermen Spritzgießprozesses.

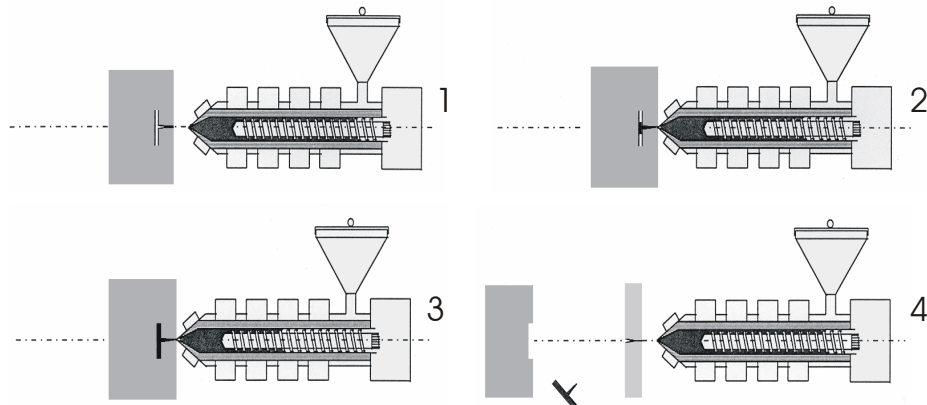


Abb. 3-6: Prozessabfolge Spritzgießen.

In Prozessschritt (1) wird das Polymer mit Hilfe einer Dosierschnecke in die Plastifiziereinheit transportiert und aufgeschmolzen. Das Einspritzen und anschließende Abkühlen des Werkzeugs erfolgt in den Schritten (2) und (3). Nachdem die Polymerschmelze wieder fest geworden ist, kann das Bauteil in Schritt (4) entformt werden.

### 3.5.2 HEISSPRÄGEN

Im Gegensatz zum Spritzgießen erfolgt hier die Herstellung der Mikrostrukturen über die Strukturierung fester Platten aus thermoplastischen Polymeren. Diese Platten werden bei hohen Temperaturen durch Aufpressen eines Formeinsatzes mit hohem Druck strukturiert [33] (Abbildung 3-7).

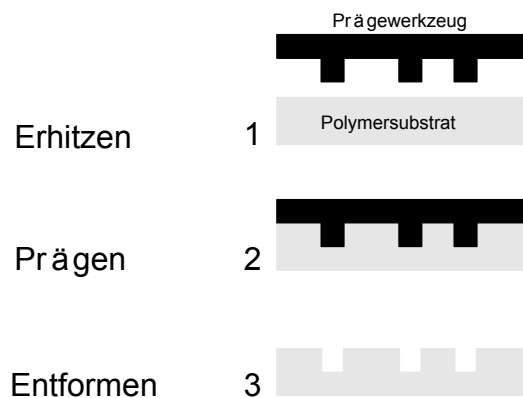


Abb. 3-7: Prozessabfolge Heißprägen.

Dafür werden das Polymersubstrat und der Formeinsatz auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erwärmt. Daraufhin wird der Formeinsatz mit großer Kraft in das erweichte Polymersubstrat gedrückt, wodurch die auf dem Formeinsatz vor-

handenen Strukturen in das Polymer übertragen werden. Polymersubstrat und Formeinsatz werden nun abgekühlt und der Formeinsatz wieder aus dem Substrat gezogen. Das Heißprägen wird in einer evakuierbaren Kammer durchgeführt, um, analog zum Mikrospritzguss, eine unvollständige Ausformung der Mikrostrukturen durch eventuell im Formeinsatz verbleibende Luftpolster zu verhindern.

## 3.6 POLYMEROPTIK

### 3.6.1 EINSATZGEBIETE

Ursprünglich wurden polymeroptische Komponenten, wie zum Beispiel polymeroptische Fasern (POF), in der Maschinensteuerung eingesetzt, da sie, im Gegensatz zu Kupferdaten-kabeln, keine Störanfälligkeit gegen elektromagnetische Felder aufweisen [35]. Im Flugzeugbau haben sich POF mittlerweile wegen ihres geringen Gewichts und auf Grund der Tatsache, dass bei optischer Datenübertragung keine Kurzschlüsse und Funken entstehen können, als Datenleitungen durchgesetzt. Automobilhersteller nutzen Polymeroptik inzwischen zur Kommunikation zwischen verschiedenen elektronischen Steuer- und Regelungssystemen sowie in der digitalen Unterhaltungselektronik in einem modernen Fahrzeug [35], [36]. Darüber hinaus finden Polymere vermehrt Verwendung in Heim- und Bürodatennetzen, wie zum Beispiel im Ethernet (100 Mbit/s über 50 m) oder IEEE 1394b Fire-Wire-Standard (100 Mbit/s über 70 m), in der Sensorik [36], in der Beleuchtungstechnik oder als Linsen in Telefonkartenlesern [37].

### 3.6.2 HERSTELLUNGSVERFAHREN INTEGRIERTER MIKROOPTIK

#### **UV-induzierte Brechzahlmodifikation**

Bei diesem Verfahren wird ein PMMA-Substrat entweder zunächst mit einer Maske abgedeckt und anschließend mit einer UV-Quelle bestrahlt ([38], [39]) oder mit Hilfe eines fokussierten UV-Lasers wird die Polymerschicht in ihren optischen Eigenschaften verändert [38], [40]. Die Methode der UV-induzierten Brechungsindexmodifikation ist ein Verfahren, das kostengünstige, zeitnahe Fertigung integrierter polymeroptischer Bauelemente ermöglicht. Die Dämpfungswerte der entstandenen Wellenleiterstrukturen liegen beim Belichten mittels Schattenmaske bei 1 dB/cm [39] und beim direkten Laserschreiben zwischen 5,5 dB/cm [39] und ebenfalls 1 dB/cm [40].

**Direktes Aushärten von UV-härtenden Reaktionsharzen**

Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, einen Polymerwellenleiter zum Beispiel mittels einer Spritze direkt auf ein passendes Substrat aufzutragen und den Wellenleiter anschließend mit Hilfe einer UV-Flutbelichtung auszuhärten [41]. Die bei diesem Verfahren erzielten Dämpfungen liegen im Bereich von 0,4 dB/cm [41].

**Befüllen von Gräben in vorstrukturierten Polymersubstraten**

Bei dieser Herstellungsmethode für integrierte polymeroptische Bauelemente wird zunächst ein geeignetes Polymersubstrat strukturiert. Die Strukturierung kann mittels Laserablation, ([38] und [42]), Heißprägen ([43], [44], [45], [46]) oder Spritzgießen [45] erfolgen. Bei der Laserablation wird ein Graben der gewünschten Dimension in das Polymersubstrat geschrieben. Dieser Graben wird anschließend mit einem niederviskosen Reaktionsharz mit höherem Brechungsindex als das Substrat befüllt. Mit Hilfe von UV-Strahlung oder Wärme wird der Polymerwellenleiter ausgehärtet. Die damit erzielten Dämpfungen liegen im Bereich von 3,3 dB/cm [38]. Die für das Heißprägen bzw. Spritzgießen benötigten Prägestempel bzw. Formwerkzeuge können entweder durch Laserstrukturieren der Werkzeuge [42], hochpräzises Mikrofräsen [44] oder mittels Lithographie, zum Beispiel mit Hilfe des LIGA-Verfahrens [43], [44], hergestellt werden. Der Nachteil der Laserstrukturierung der Formeinsätze ist die dabei auftretende Kantenrauheit von  $R_a = 300$  nm, die für große Streuverluste an den Wellenleiterwänden sorgt [42]. Die Kantenqualität kann durch Elektropolieren auf Werte um  $R_a = 100$  nm verbessert werden [42]. Allerdings ist auch das noch nicht ausreichend für polymere Lichtwellenleiter. Beim Heißprägen mit Formeinsätzen aus dem LIGA-Verfahren wurden für Strukturen aus PMMA Dämpfungen im Bereich von 1 dB/cm gemessen [44], was der intrinsischen Dämpfung von PMMA entspricht. Dies ist auf die sehr exakt definierten Wellenleiterwände zurückzuführen. Das Spritzgießen der polymeroptischen Bauelemente erfordert besondere Maßnahmen in Bezug auf Formenbau und Prozessparameter [47], [48]. Bei Nichtbeachtung dieser Besonderheiten kann es zu Schlieren und Verfärbungen im Material kommen, die die optische Funktion des Bauelements beeinträchtigen.

### 3.7 KERAMISCHE NANOPARTIKEL

In der Arbeit wurden kommerziell verfügbare keramische Nanopartikel verwendet, die in großtechnischem Prozess durch Gasphasensynthese und Flammenhydrolyse hergestellt wurden. Bei diesem Herstellungsprozess wird ein flüssiger Precursor in einem Verdampfer in die

Gasphase überführt. Der verdampfte Precursor wird in einer Mischkammer mit dem gewünschten Reaktionsgas - im Fall von Oxidkeramiken Sauerstoff - vermischt und zusammen mit Wasserstoff in eine Brennkammer geleitet. Das Gemisch wird hier gezündet und der Precursor reagiert mit dem Reaktionsgas zu Metalloxid. Wegen der hohen Temperaturen in der Flamme muss immer eine gewisse Agglomeration der primär entstandenen Partikel auf Grund von Kornwachstum und Sinterprozessen in Kauf genommen werden. Ziel der Prozessführung ist es, so wenig wie möglich harte Agglomerate entstehen zu lassen. So kann zum Beispiel durch eine schnelle Abkühlung der Primärpartikel das Anwachsen der Partikel verringert werden, was eine verringerte Bildung harter Agglomerate zur Folge hat. Durch Verwendung verschiedener Precursoren und Trägergase können nicht nur oxidische Keramiken, sondern darüber hinaus auch Nitride und Carbide mit Hilfe der Flammenhydrolyse hergestellt werden [49].

### 3.8 MATERIALCHARAKTERISIERUNG

#### 3.8.1 PARTIKELGRÖSSE

Die Partikelgröße der keramischen Füllstoffe wird mittels Lichtbeugung eines Laserstrahls gemessen (Abbildung 3-8). Dazu wird eine Partikelsuspension durch einen aufgeweiteten Laserstrahl geleitet und die Beugungsmuster mit Hilfe einer Fourierlinse auf einen Detektor abgebildet.

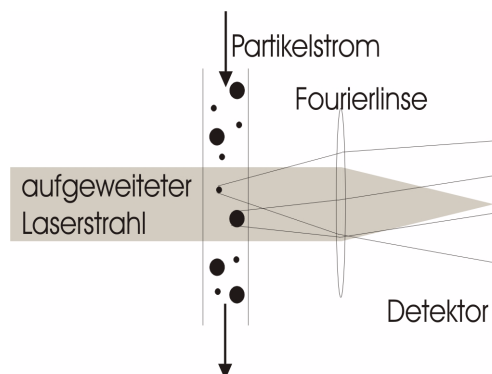


Abb. 3-8: Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung.

Anhand der Intensitätsmuster auf dem Detektor kann dann auf die Partikelgrößenverteilung zurückgerechnet werden.

### 3.8.2 PARTIKELOBERFLÄCHE (BET)

Die BET-Oberfläche der Partikel stellt neben der Partikelgröße ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung von Keramikpulvern dar. Besonders für die Vorhersage des Adsorptionsverhaltens, zum Beispiel bei hydrophilen Keramiken von Wasser, das dann wiederum die unpolare Polymermatrix stören würde, ist die BET-Oberfläche von Bedeutung. Da keramische Pulverpartikel nur in den seltensten Fällen sphärisch sind, lässt sich ihre spezifische Oberfläche nicht aus der Partikelgröße berechnen, sondern muss gesondert gemessen werden. Das Verfahren zur Ermittlung der BET-Oberfläche macht sich die gleichmäßige Belegung einer Pulveroberfläche mit einer Monolage eines Gases und der daraus resultierenden Massendifferenz eines mit einem Gas belegten und eines unbelegten Pulvers zu Nutze. Die spezifische Oberfläche BET eines keramischen Pulvers der Masse  $m_p$  errechnet sich aus dem Gasvolumen  $V$ , das für eine Monolage auf dem Pulver benötigt wird, der Anzahl der Moleküle  $N_A$  pro Volumen unter Normalbedingungen und aus der Fläche  $F$ , die ein Gasmolekül benötigt [50].

$$\text{BET} = \frac{1}{m_p} \cdot V \cdot N_A \cdot F \quad (3.44)$$

mit  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ /mol. Die Pulverpartikel werden vor jeder Messung unter Vakuum aufgeheizt, um eventuell anhaftende Flüssigkeits- und Gasfilme zu entfernen, da diese die Messergebnisse verfälschen.

### 3.8.3 BESTIMMUNG DES MOLEKULARGEWICHTS

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ermöglicht die einfache und schnelle Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren. Dazu wird eine Probe des zu untersuchenden Polymers in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf ein Säulensystem aufgebracht, welches Gelkugeln mit einer definierten Porengröße enthält. Die niedermolekularen Anteile können tiefer in die Poren des Gels eindiffundieren als die hochmolekularen Fraktionen (Abbildung 3-9).

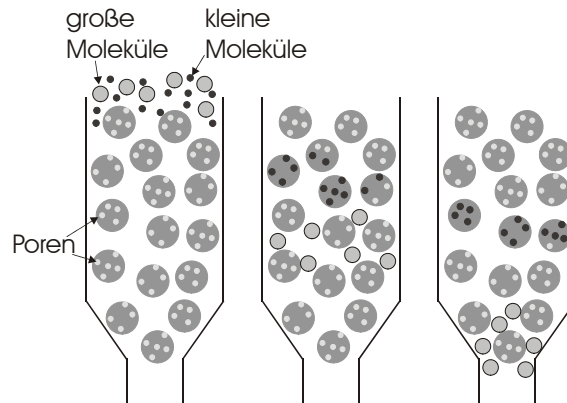


Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Gelpermeationschromatographie.

Die größeren Moleküle wandern daher schneller durch das Säulensystem als die kleineren Moleküle und werden zuerst eluiert. Durch das Säulensystem erfolgt eine Trennung der Moleküle auf Grund ihrer Größe. Man spricht daher auch von Volumenausschlusschromatographie. Nach der Trennung der Moleküle im Säulensystem werden diese mit Hilfe von Laserbeugung detektiert. In Abhängigkeit der Anzahl eluierter Molekülketten skaliert die Höhe des Messsignals, woraus nach einer Eichung des Systems mit Polymeren bekannten Molekulargewichts das Molekulargewicht bzw. die Molekulargewichtsverteilung relativ zur Eichung bestimmt werden kann. Um ein Verstopfen der Poren des Gels durch die dispergierten Keramikpartikel zu verhindern, werden die Polymerlösungen vor der Untersuchung mit Hilfe eines Spritzenfilters gefiltert. Die für jedes Polymer charakteristischen Werte des Molekulargewichts bieten die Möglichkeit des Vergleichs mit anderen Kunststoffen, von denen die Verarbeitungsbedingungen bekannt sind. Die beiden wichtigsten und häufigsten Angaben des Molekulargewichts sind das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  (Gleichung 3.45) und das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  (Gleichung 3.46) [51].  $M_n$  ist definiert als die eluierte Probenmasse in Gramm dividiert durch die Gesamtzahl der Polymerketten  $N$ .

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i} \quad (3.45)$$

$N_i$  ist die Anzahl der Polymerketten der  $i$ -ten Messung,  $M_i$  ist die Molmasse der entsprechenden Ketten und  $W_i$  ist die Masse in Gramm, wobei gilt  $i = 1 \dots N$ .

$M_w$  ist definiert als die Summe aller Messsignalhöhen  $h_i$  multipliziert mit der zugehörigen Molmasse  $M_i$  dividiert durch die Summe aller Messsignalhöhen.



$$M_w = \frac{\sum h_i \cdot M_i}{\sum h_i} \quad (3.46)$$

### 3.8.4 ROTATIONSVISKOSIMETRIE

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften niederviskoser Systeme kommen Torsionsrheometer zum Einsatz. Beim Kegel-Platte-Rheometer handelt es sich um den verbreitetsten Typ eines Torsionsrheometers [52]. Es bietet auf Grund seiner Bauweise gegenüber dem Platte-Platte-Rheometer den Vorteil einer homogenen Schergeschwindigkeit im Spalt. Es besteht aus einer ebenen Grundplatte und einem koaxial darüber angebrachten stumpfen Kegel (Abbildung 3-10).

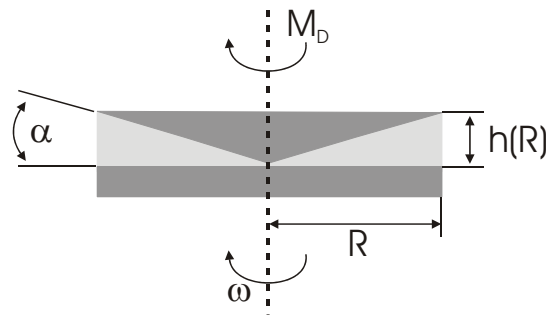


Abb. 3-10: Schematischer Aufbau eines Kegel-Platte-Rheometers.

Der Spalt zwischen Grundplatte und Kegel ist der Scherraum für das zu vermessende Fluid. Die Spaltgeometrie ist bestimmt durch den Radius  $R$  des Kegels und der Platte sowie den Öffnungswinkel  $\alpha$ , aus dem die radiusabhängige Spalthöhe hervorgeht. Für kleine Winkel  $\alpha$  sind die Oberflächen von Platte ( $A_P$ ) und Kegel ( $A_K$ ) näherungsweise gleich groß. In diesem Fall sind die Schubspannungen an Platte und Kegel identisch, wodurch auch die Schergeschwindigkeiten an der Platten- mit denen an der Kegeloberfläche übereinstimmen. Weiterhin gilt bei kleinen Öffnungswinkeln  $\alpha$ , dass die Spalthöhe  $h(r)$  mit der Länge des Bogens an der Position  $r$  übereinstimmt, woraus folgt (Gleichung 3.47):

$$h(r) = r \cdot \tan \alpha = r \cdot \alpha \quad (3.47)$$

Betrachtet man nun ein System, in dem sich die Platte dreht und der Kegel starr bleibt, so ergibt sich die Umfangsgeschwindigkeit  $w_U$  der Platte als (Gleichung 3.48) [52]:

$$w_U(r) = r \cdot \omega \quad (3.48)$$

Damit ist die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  unabhängig vom Radius R (Gleichung 3.49) [52]:

$$\dot{\gamma} = \frac{dw_U(r)}{dh(r)} = \frac{w_U(r)}{h(r)} = \frac{r \cdot \omega}{r \cdot \tan \alpha} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (3.49)$$

Daraus folgt, dass die Schergeschwindigkeit auf der gesamten Plattenoberfläche gleich und konstant ist. Die Drehmomente  $M_D$ , die auf Kegel und Platte wirken, werden gleichgesetzt, da sie durch das Fluid aufeinander Einfluss nehmen. Auf Grund der homogenen Schergeschwindigkeit ist auch die Schubspannung  $\tau$  innerhalb des Spalts vom Ort unabhängig. Daher gilt für das Drehmoment  $M_D$  Gleichung 3.50.

$$M_D = \int_0^R (r \cdot \tau \cdot 2\pi r) dr = \frac{2\pi R^3}{3} \tau \quad (3.50)$$

woraus Gleichung 3.51 folgt.

$$\tau = \frac{3}{2\pi R^3} M_D \quad (3.51)$$

Da die Viskosität  $\eta$  definiert ist als Schubspannung dividiert durch Schergeschwindigkeit, ergibt sich Gleichung 3.52 [52]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3 \cdot M_D \tan \alpha}{2\pi r R^3 \omega} \quad (3.52)$$

Die Viskosität  $\eta$  kann also direkt aus der Messung des Drehmoments bestimmt werden.

### 3.8.5 HOCHDRUCKKAPILLARVISKOSIMETRIE

Hochdruckkapillarrheometer eignen sich insbesondere zur Untersuchung von Polymer-schmelzen, da das Granulat in einem Vorratskanal vor der Kapillardüse aufgeschmolzen werden kann und extrem hohe Scherraten ( $> 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) erreicht werden können. Die zu vermes-sende Polymerschmelze wird aus diesem Vorratskanal mit dem Durchmesser  $D_K$  mit Hilfe eines Kolbens mit der Kolbengeschwindigkeit  $v_K$  durch eine Rundlochdüse definierter Ge-ometrie (Länge  $L_D$  und Durchmesser  $D_D$ ) extrudiert (Abbildung 3-11). Der gemessene Ex-trusionsdruck  $P$  vor der Düse ist proportional zur Viskosität der Polymerschmelze. Die Scherrate lässt sich aus Volumenstrom mit Schmelzengeschwindigkeit  $v_E$  und Düsendurch-messer  $D_D$  ermitteln. Über die Verwendung verschiedener Kolbengeschwindigkeiten und Düsengeometrien lässt sich ein weiter Scherraten- und Viskositätsbereich abdecken. Gene-

rell beruht die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften auf dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz [53], [54], [55]. Für die Viskositätsmessung ergeben sich daraus zwei grundsätzliche Messprinzipien:

- Messung des Differenzdrucks bei konstantem Volumenstrom des Mediums durch die Kapillare.
- Messung des Volumenstromes durch die Kapillare bei vorgegebenem Differenzdruck.

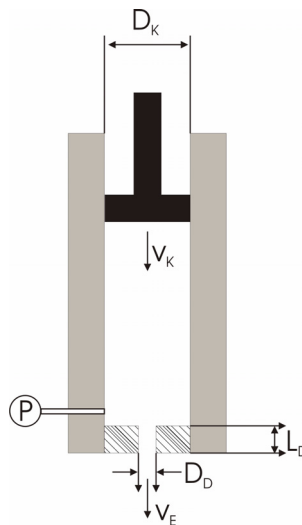


Abb. 3-11: Prinzipieller Aufbau eines Hochdruckkapillarviskosimeters.

Mit dem ersten Messprinzip werden Viskosimeter gebaut, deren Messgenauigkeit von der erzielbaren Messunsicherheit bei der Differenzdruckmessung sowie vom Konstanthalten eines definierten Volumenstromes abhängt. Das wird in der gerätemäßigen Realisierung befriedigend durch Vergleichsmessverfahren gelöst. Ein Anwendungsgebiet ist die Messung der Viskosität von Kunststoffschmelzen. Dabei werden kurze Kapillaren mit hohen Drücken eingesetzt [56]. Zur Berechnung der Rheologiewerte wird bei Polymerschmelzen, die strukturviskoses Verhalten aufweisen, meist der Schubspannungsansatz von Ostwald/de-Waele verwendet [52], [57] (Gleichung 3.53):

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv_E}{dr} = \left(\frac{\tau}{k}\right)^{1/n} \quad (3.53)$$

mit der Fluidgeschwindigkeit  $v_E$ , der Position  $r$  im Kanal relativ zur Mittelachse, einer Konstanten  $k$  und dem Fließindex  $n < 1$ . Somit gilt gemäß Pahl, Gleißle und Laun [52] (Gleichung 3.54):

$$\dot{\gamma} = \frac{8\dot{V}}{\pi D_D^3} \cdot \frac{3n+1}{n} \cdot \left(\frac{2r}{D_D}\right)^{1/n} \quad (3.54)$$

Unter Verwendung der Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gleichung 3.55) gilt für die Druckdifferenz

$$\Delta p = \psi \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w^2 \cdot \frac{L_D}{D_D} \quad (3.55)$$

mit  $\psi = \frac{64}{\text{Re}}$ , wobei  $\text{Re}$  die Reynoldszahl des Fluids ist.

Wählt man für die Reynoldszahl folgenden Ansatz (Gleichung 3.56),

$$\text{Re} = \frac{(D_D)^n \cdot v_E^{2-n} \cdot \rho}{k^n \cdot 2^{n-3} \cdot \left(\frac{1+3n}{n}\right)^n} \quad (3.56)$$

so gilt für die effektive Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  [52]:

$$\eta_{\text{eff}} = k^n \cdot 2^{n-3} \cdot \left(\frac{1+3n}{n}\right)^n \quad (3.57)$$

### 3.8.6 ZUGVERSUCH

Der Zugversuch dient der Bestimmung der Widerstandsfähigkeit einer Probe gegenüber einer konstanten oder langsam variierender Belastung [32], [58]. Dabei wird eine Materialprobe in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mit einer definierten Kraft  $F$  in die Länge gezogen (Abbildung 3-12). Die Probe erfährt durch die Kraft eine Zugbelastung und dehnt sich aus. Diese Längenänderung wird entweder über eine Kraftmessdose, die an einer der Einspannungen angebracht ist, oder mit einem Extensometer gemessen. Dieses besteht aus zwei Marken, die jeweils an einem Ende der Prüflänge angebracht werden und deren Position mit Hilfe eines optischen Messsystems kontinuierlich bestimmt wird. Der prinzipiell identische Versuchsaufbau wie für den Zugversuch wird für die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) verwendet.

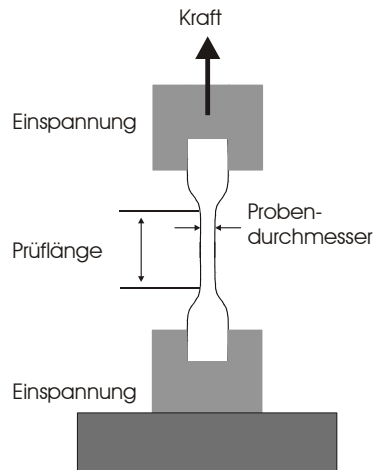


Abb. 3-12: Schematischer Versuchsaufbau für Zugversuch und DMA.

Aus der Zugprüfung erhält man Informationen über die technische Spannung  $\sigma$  des Bauteils (Gleichung 3.58) und über die technische Dehnung  $\varepsilon$  (Gleichung 3.59):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (3.58)$$

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \text{ [\%]} \quad (3.59)$$

Hierbei bedeutet  $F$  die angelegte Kraft,  $A_0$  die ursprüngliche Querschnittsfläche der Probe,  $l_0$  die ursprüngliche Prüflänge und  $l$  die Prüflänge bei der Kraft  $F$ .

Wird nun die Spannung  $\sigma$  gegen die Dehnung  $\varepsilon$  in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgetragen, so können Informationen über die Zugfestigkeit, Steifigkeit und Dehnbarkeit der Probe gewonnen werden. Die Zugfestigkeit ist die höchstmögliche Zugbelastung einer Probe und entspricht dem Maximum im Spannungs-Dehnungs-Diagramm [58]. Die elastischen Eigenschaften werden durch den Elastizitätsmodul  $E$  charakterisiert. Er entspricht der Steigung der  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurve im linearen Bereich [58]. Der  $E$ -Modul hängt direkt mit den atomaren Bindungsenergien zusammen. Je steiler die Kurve im linearen Verlauf, d. h. je größer der  $E$ -Modul, desto steifer ist die Probe, da ein großer Kraftaufwand nötig ist, um die Probe zu dehnen [58].

### 3.8.7 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC)

Die DSC dient der Bestimmung der Wärmemenge, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss oder frei wird [59]. Dabei wird die Differenz der Wärmeströme zwischen einer Probe und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen, während die Probe und das Referenzmaterial einem festgelegten Temperaturprogramm unterworfen sind. Mit der DSC können Reaktionen untersucht werden, bei denen Reaktionswärme oder eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität auftreten. Aus einer derartigen Messung können charakteristische Daten wie Reaktionstemperaturen und Reaktionswärmen, Art der Reaktion (exotherm oder endotherm) und die spezifische Wärmekapazität oder deren Änderung erhalten werden. Die Messzelle besteht aus einem Ofen, in dem das Probenmaterial und die Referenzprobe gemeinsam mit einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Die Temperatur an beiden Proben wird kontinuierlich gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Mit diesen Messdaten lässt sich dann der Wärmestrom der untersuchten Probe relativ zur Referenz bestimmen.

### 3.8.8 DIFFERENTIELLE THERMOANALYSE (DTA)

Die DTA funktioniert prinzipiell wie die DSC. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe gemessen, während beide einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Der Unterschied zur DSC besteht darin, dass quantitative Messungen nur nach entsprechender Eichung durchgeführt werden können, da nur die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, aber nicht der Wärmestrom gemessen wird.

### 3.8.9 DYNAMISCH-MECHANISCHE ANALYSE (DMA)

Die DMA liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter dynamischer, zumeist sinusförmiger Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und Frequenz der dynamischen Belastung [59]. Das Messprinzip beruht auf der Reaktion der Probe auf die aufgebrachte mechanische Belastung, zum Beispiel Spannung oder Deformation. Die Probe antwortet ihrerseits mit einer Deformation bzw. Spannung. Diese Antwort wird in Bezug auf ihre Amplitude und ihre Phasenverschiebung relativ zum ursprünglich aufgebrachten Belastungssignal ausgewertet. Aus diesen Daten lässt sich dann der komplexe Elastizitätsmodul

$E^*$  als Quotient von Spannungsamplitude  $\sigma_A$  und Verformungsamplitude  $\varepsilon_A$  bestimmen. Der Betrag des komplexen Moduls ist [59]:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (3.60)$$

Der komplexe Elastizitätsmodul ist ein Maß für die Steifigkeit der Probe. Der komplexe Modul kann in Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden. Der Realteil, auch Speichermodul genannt, ist definiert als [59]:

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos\delta \quad (3.61)$$

Er stellt die Steifigkeit eines viskoelastischen Materials dar und ist proportional zur maximal während der Belastungsperiode elastisch gespeicherten Arbeit. Er ist nahezu übereinstimmend mit den E-Moduln bei einmaliger Belastung mit reversibler Belastung [59].

Der Imaginärteil, auch als Verlustmodul bezeichnet, ist definiert als [59]:

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin\delta \quad (3.62)$$

Der Verlustmodul ist proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material dissipiert wird. Er bezeichnet zum Beispiel Energie, die in Wärme umgewandelt wird, und ist damit ein Maß für die Energie einer Schwingung, die nicht wiedergewonnen werden kann.

Der Realteil, der Speichermodul, wird zur Beurteilung der elastischen Eigenschaften verwendet, der Verlustmodul gibt die viskosen Eigenschaften wieder [59]. Der Phasenwinkel  $\delta$  bezeichnet die Phasenverschiebung zwischen der angelegten Belastungsspannung  $\sigma_A$  und der viskoelastischen Verformung  $\varepsilon_A$ . Zur Beurteilung der Energieverluste während eines Schwingvorgangs ist der Verlustfaktor definiert als der Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul (Gleichung 3.63):

$$\tan\delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (3.63)$$

Der Verlustfaktor gibt die mechanische Dämpfung eines viskoelastischen Probenmaterials an. Je niedriger der Verlustfaktor, umso elastischer ist die untersuchte Probe.

### 3.8.10 DILATOMETRIE

Mit einem Dilatometer wird die thermische Ausdehnung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Aus der gemessenen Ausdehnung der Materialprobe kann dann der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha$  bestimmt werden. Bei polymeren thermoplastischen Proben ist zunächst ein Aufheizen auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur notwendig, um eventuell im Material vorhandene Spannungen abzubauen. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die Kraft des Messstempels sehr gering ist, da sich die Probe andernfalls verformen kann. Der mittlere thermische Wärmeausdehnungskoeffizient errechnet sich gemäß DIN 53752 [60]:

$$\bar{\alpha}(\Delta T) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad [\mu\text{m}/(\text{m } ^\circ\text{C})] \quad (3.64)$$

Dabei ist  $l_0$  die ursprüngliche Länge der Probe und  $l_2$  bzw.  $l_1$  die Längen bei den Temperaturen  $T_2$  bzw.  $T_1$ .

## 3.9 KOMPOSITHERSTELLUNG

Ein Komposit ist ein Verbundwerkstoff aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Das Kompositmaterial besitzt dabei andere Werkstoffeigenschaften als seine Komponenten. Insbesondere spielen dabei oft Größeneffekte eine Rolle. In der Literatur sind allgemein drei Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanokompositen bekannt [61]:

- Direktes Compoundieren von Polymer und Nanopartikeln, entweder als Schmelzcompoundierung oder in Lösung.
- In-Situ Polymerisation, bei der die Nanopartikel bereits in dem Monomer enthalten sind.
- In-Situ Formation der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix (Sol-Gel-Verfahren).

### 3.9.1 DIREKTES COMPOUNDIEREN

#### **Schmelzcompoundierung**

Das direkte Compoundieren von Polymer-Nanopartikelkompositen bietet den Vorteil, dass auf etablierte Verfahrensschritte der Polymerverarbeitung zurückgegriffen werden kann. So



können Kompositmaterialien beispielsweise in einem Messknetzer ([62], [63]) oder auch in einem Doppelschneckenextruder ([64], [65], [66]) hergestellt werden. Hierbei wird der Thermoplast aufgeschmolzen und die keramischen Additive mit Hilfe großer Scherkräfte in die Polymermatrix eingearbeitet. Vorhandene weiche Agglomerate der Pulver werden hierbei zerstört. Allerdings besitzen die Schmelzcompoundierverfahren den Nachteil, dass die Viskosität ab einem bestimmten Pulverfüllgrad stark ansteigt, so dass die Compoundierung auf geringe Füllgrade beschränkt ist. Ebenso können nanoskalige Füllstoffe den thermischen Polymerabbau, der beim Aufschmelzen und Kneten bzw. Extrudieren auftritt, immens verstärken [61]. Dadurch sind die Materialkombinationen dann ebenfalls auf geringe Pulverfüllgrade limitiert, um die thermische Degradation nicht zu sehr zu beschleunigen.

### **Compoundieren in Lösung**

Zur Vermeidung der Viskositäts- bzw. Degradationserscheinungen bei Polymer-Nanokompositen bietet es sich an, das Polymer in einem adäquaten Lösungsmittel zu lösen und die Nanopartikel darin zu dispergieren. Durch Verdampfen des Lösungsmittels entsteht dann eine feste Polymer-Nanopartikelkompositschicht [67]. Diese kann zur weiteren Verarbeitung, zum Beispiel mittels Spritzgießen, granuliert und getrocknet werden.

### 3.9.2 IN-SITU-POLYMERISATION

Bei der In-Situ-Polymerisation sind nanoskalige Füllstoffpartikel in einem Monomer bzw. einem Monomergemisch dispergiert. Diese Dispersion wird mit Standardpolymerisationsmethoden zu einem Feststoff polymerisiert [61]. Mit dieser Methode wurden eine Reihe von unterschiedlichen Polymer-Nanokompositen hergestellt [61], [68], [69]. Der Hauptaspekt liegt bei dieser Methode auf der geeigneten Dispergierung der Füllstoffe im Monomer bzw. dem Monomergemisch. Eine weitere Methode der Kompositherstellung ist die manuelle Ausrichtung zum Beispiel von Glasfasern in einer Form, die anschließend mit einem Monomergemisch ausgegossen wird [70].

### 3.9.3 SOL-GEL-VERFAHREN

Die Sol-Gel-Polymerisation bietet ein interessantes Verfahren zur Herstellung von Polymer-Keramik-Kompositen. Dabei wird ein Keramikprecursor mit einer Polymerlösung gemischt. Mittels Variation des pH-Wertes oder durch Zugabe weiterer Lösungsmittel beginnen die Precursoren zu reagieren und bilden nanoskalige Partikel. Wird nun dem Sys-

tem das Lösungsmittel entzogen, so entsteht ein Polymer-Nanokeramikkomposit [61]. Der Prozess kann auf verschiedene Weise modifiziert werden. So gibt es zum Beispiel die Möglichkeit, zunächst ein ungefülltes Polymernetzwerk aufzubauen und dieses anschließend mit einem Precursor zu infiltrieren. Nach dem Einsetzen der Sol-Gel-Reaktion des Precursors entsteht ein Polymer-Keramikkomposit [71]. Der Sol-Gel-Prozess kann zur Herstellung unterschiedlichster Polymer-Keramikkomposite verwendet werden, unter anderem für PMMA-Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Komposite [72], PMMA-SiO<sub>2</sub>-Komposite [73], [74], PMMA-TiO<sub>2</sub>-Komposite [75], [76] sowie PMMA-ZrO<sub>2</sub>-Komposite [77].

### 3.10 OPTISCHE UND THERMOMECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON KOMPOSITEN

#### 3.10.1 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON POLYMER-NANOKOMPOSITEN

Der Einfluss keramischer und metallischer nanoskaliger Füllstoffe auf die optischen Eigenschaften Brechungsindex und Transmission eines Polymer-Nanokomposits ist von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Dabei wurden vorzugsweise Sol-Gel-Kompositfilme mit Dicken zwischen 50 nm und 10 µm betrachtet. So wurden PMMA-TiO<sub>2</sub>-Filme mit Brechungsindizes zwischen 1,505 und 1,553 [78] bzw. bis zu 1,867 [76] bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 633$  nm hergestellt. Zwar wird von hohen Transmissionen über 90 % der hergestellten Dünnschichten gesprochen, allerdings nur für die jeweilige Schichtdicke. So berichten Wang et al. [77] von 2 µm dicken PMMA-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Transparenz von 98 % bei einem ZrO<sub>2</sub>-Füllgrad von 3 Gew.%. Hochgerechnet auf eine Dicke von 1 mm ergibt dies eine Transmission von  $4,10 \times 10^{-3}$  %/mm bei  $\lambda = 633$  nm. Ebenso ist es bei nicht PMMA-basierten Polymer-Nanokompositen: Transmissionen von 90 % bei  $\lambda = 633$  nm bei Schichtdicken von 2,5 µm entsprechen einer Transmission von etwa  $5 \times 10^{-17}$  %/mm, also im Prinzip Null [79].

Bei der in [70] vorgestellten Methode des manuellen Justierens von Glasfasern in einer Gießform, die im Anschluss mit einem Monomergemisch mit Polymerisationsstarter ausgegossen wird, zeigt sich eine Abnahme des Brechungsindex des Komposits mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Die Transmission sinkt allerdings bereits bei 0,5 Gew.% SiO<sub>2</sub> in der Matrix um knapp 20 % ab.

Bei der Synthese von Kompositmaterialien mit mehreren Füllstoffen können über das Verhältnis der Füllstoffe zueinander der Brechungsindex und die Transmission in weiten Berei-

chen variiert werden. [80] berichtet von PVP-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen, deren Brechungsindizes im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 1,39 und 1,65 frei einstellbar sind.

Sehr hohe Brechungsindizes werden durch den Einsatz von Metallsulfiden [81] und Metallchloriden [82] erzielt. So können im Fall von Polyethylenoxid (Brechungsindex 1,5) mit 88 Gew.% Bleisulfid Brechungsindizes bis 2,9 bei  $\lambda = 633$  nm erzielt werden [81] und bei PMMA-CrCl<sub>3</sub>- bzw. PMMA-CoCl<sub>2</sub>-Kompositen mit jeweils 10 Gew.% Füllstoff ein Brechungsindex von 2,5 (CrCl<sub>3</sub>) bzw. 3 (CoCl<sub>2</sub>) [82]. Jedoch nimmt bei diesen Systemen die optische Dämpfung bereits für Füllgrade von drei Gewichtsprozent um einen Faktor drei zu.

### 3.10.2 THERMOMECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON POLYMER-NANOKOMPOSITEN

#### **Glasübergangstemperatur**

Bei den thermomechanischen Eigenschaften der Polymer-Nanokomposite ist die Glasübergangstemperatur besonders interessant, da sie den Bereich der Anwendungstemperatur der Komposite nach oben beschränkt. Allerdings gibt es in der Literatur keine einheitliche Aussage über den Einfluss von Nanopartikeln auf den Glaspunkt. So berichten Rong et al. [83] und Hu et al. [84] bei PP-SiO<sub>2</sub>-Kompositen bzw. PMMA-SiO<sub>2</sub>-Kompositen von einem Ansteigen der Glasübergangstemperatur abhängig vom SiO<sub>2</sub>-Füllgrad. Bei PMMA-SiO<sub>2</sub>-Kompositen wurde ein Ansteigen des Glaspunkts um 15°C bei einem Pulverfüllgrad von 4 Gew.% beobachtet [84]. Bei Nylon-Schichtsilikat-Kompositen mit einem Schichtsilikatfüllgrad von 5 Gew.% konnte hingegen nahezu kein Einfluss auf die Glasübergangstemperatur festgestellt werden [66]. Polystyrol-Schichtsilikat-Komposite zeigen laut Alexandre und Dubois [85] allerdings einen Anstieg des Glaspunktes in Abhängigkeit des Schichtsilikat-Füllgrads. Im Fall von PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokompositen zeigte sich bei Ash et al. [86] bzw. [87] eine Abnahme der Glasübergangstemperatur von bis zu 25°C bei einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Füllgrad von 10 Gew.%.

#### **Wärmeausdehnungskoeffizient**

Der Wärmeausdehnungskoeffizient beschreibt das Verhalten eines Materials bezüglich der Veränderungen seiner Abmessungen bei Temperaturveränderungen. Der Einfluss nanoskaliger Füllstoffe auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Kompositmaterials ist einheitlich charakterisiert als ein Absinken der Wärmeausdehnung in Abhängigkeit vom

Keramikfüllgrad, unabhängig davon ob es sich bei dem Füllstoff um Schichtsilikate ([85], [88], [89]) oder um SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel [90] bzw. SiO<sub>2</sub>-Fasern handelt [91]; wobei gerade bei Schichtsilikaten und Fasern die Ausrichtung der Füllstoffe in der Polymermatrix von Einfluss ist [88], [89], [91].

### **Mechanische Eigenschaften**

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul durch den Einsatz von nanoskaligen Additiven in Polymermatrizen ist ein sehr stark propagierter Effekt. Unabhängig von Polymermatrix (PA, PE, Polyimid, PMMA, PP) und Füllstoff (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Schichtsilikat) berichten viele Arbeitsgruppen ([64], [85], [90], [92], [93], [94], [95], [96]) über einen teilweise extremen Anstieg des E-Moduls um bis zu 60 % bezogen auf ungefülltes PMMA [96]. Allerdings wird dabei häufig übersehen, dass die Zugfestigkeit des Materials im selben Maße sinkt [90], [92], [95]. Von Agag, Koga und Takeichi [95] ist eine Abnahme der Bruchdehnung von 30 % bei ungefülltem Polyimid auf 0,9 % bei einem Füllstoffgehalt von 3 Gew.% beobachtet worden. Allerdings gibt es, was den Einfluss der Nanokeramiken betrifft, hinsichtlich der Zugfestigkeit keine einheitlichen Aussagen. So berichten Yang und Nelson [73] von PMMA-SiO<sub>2</sub>-Kompositen und PP-SiO<sub>2</sub>-Nanokompositen, in denen ein Anstieg der Zugfestigkeit erwähnt wird. Ebenso tritt bei Siegel et al. der Effekt auf, dass die Zugfestigkeit bei PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompositen zwar ab-, aber die Bruchdehnung im gleichen Maße zunimmt [97], was eine Erweichung des Komposits bedeutet. Einen weiteren ungleichmäßigen Effekt von PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompositen berichtet die gleiche Arbeitsgruppe in [86]. Hier sinkt der E-Modul bei Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunächst um etwa 17 % ab und steigt anschließend bei einem Füllgrad von 10 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wieder beinahe auf den ursprünglichen Wert an. Die Autoren liefern für diese Beobachtung allerdings keine plausible Erklärung.

## 4 EXPERIMENTELLES

### 4.1 MATERIALIEN

#### 4.1.1 REAKTIONSHARZ

Die verwendete Reaktionsharzmischung setzt sich zusammen aus einem vorpolymerisierten Anteil, einem Monomeranteil, dem Photostarter zum Initiieren der Polymerisation, einem Trennmittel, um das fertige Kunststoffbauteil aus dem Metallformeinsatz besser entfernen zu können, und einem thermischen Nachvernetzer.

Als vorpolymerisierte Komponente wurde Plexit 55 von Röhm verwendet, eine Mischung aus 30 % Polymethylmethacrylat (PMMA) gelöst in 70 % MMA mit einer gemessenen Viskosität von 3 Pa s bei Raumtemperatur. Dieses wurde weiter verdünnt mit reinem MMA, um eine bessere Verarbeitbarkeit, d.h. eine geringere Viskosität von ca. 0,5 Pa s, zu erreichen. Als Photostarter wurde Irgacure 1700 von Ciba Spezialitätenchemie verwendet und als Trennmittel hat sich INT-54 der E. u. P. Würtz GmbH bewährt. Durch die Zugabe von Dilauroylperoxid von Sigma-Aldrich kann das PMMA-Kompositmaterial in einem thermischen Nachpolymerisationsschritt weiter vernetzt werden, um die Anzahl niedermolekularer Oligomere im Komposit zu reduzieren. Die fertige Reaktionsharzmischung wird im Folgenden als PMMA 80:20 bezeichnet.

Die Zusammensetzung der verwendeten Mischung ist in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Massenanteile der Bestandteile des Reaktionsharzes PMMA 80:20.

	<b>Plexit 55</b>	<b>MMA</b>	<b>INT-54</b>	<b>Irgacure 1700</b>	<b>Dilauroylperoxid</b>
Massenanteil	78,5 %	20 %	0,5 %	1 %	0,1 % auf Gesamtmasse

Die einzelnen Bestandteile wurden in einem Becherglas gemischt und mittels eines Dissolverrührers, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, homogenisiert.

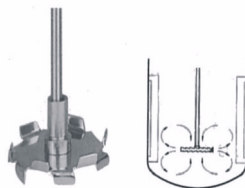


Abb. 4-1: Dissolverrührer mit Strömungsprofil.

Dazu wurde die Polymer/Monomer-Mischung 30 min lang mit 1000 U/min verrührt. Um bei der Homogenisierung eingebrachte Luftblasen aus dem Reaktionsharz zu entfernen, wurde die Mischung anschließend für 15 min mit 100 U/min gerührt. Das fertige Reaktionsgießharz wurde bis zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert.

#### 4.1.2 KOMMERZIELLE THERMOPLASTISCHE POLYMERE

Für die zu entwickelnde Thermoplastroute wurden zwei transparente thermoplastische Polymere verwendet, PMMA Lucryl G77Q11 von BASF und ein hochtemperaturstabiles Polycarbonat, APEC 2097 von Bayer MaterialsScience. Da PMMA als Polymerwerkstoff nur in sehr begrenztem Rahmen thermisch belastet werden kann, wurde mit dem Polycarbonat APEC 2097 von Bayer ein hochtemperaturstabiler, mechanisch hochbeanspruchbarer transparenter, thermoplastischer Sonderkunststoff für Polymer-Nanokeramik-Komposite verarbeitet. Zur Evaluierung der Einsatzfähigkeit eines solchen Kunststoffs in mikrooptischen Bauelementen wurden APEC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite extrudiert und in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Die hohe Glasübergangstemperatur des APEC 2097 ermöglicht es, den Einsatzbereich transparenter Polymer-Nano-Komposite hin zu höheren Temperaturen zu erweitern (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Materialeigenschaften von Lucryl G77Q11 bzw. APEC 2097 (Herstellerangaben).

	<b>Transparenz [VIS]</b>	<b>Brechungsindex n<sub>D</sub><sup>20</sup>[VIS]</b>	<b>Glasübergangstemperatur</b>
Lucryl G77Q11	92 %	1,492	110°C
APEC 2097	90 %	1,566	202°C

#### 4.1.3 ORGANISCHE ADDITIVE

Im Rahmen der aktuellen Arbeiten wurde der Einfluss der organischen Farbstoffe Phenanthren und Disperse Red 1 (beide Sigma-Aldrich) auf die optischen Materialeigenschaften der Polymer-Nanokomposite untersucht. Die farblosen bis gelblichen Phenanthrenkristalle sind in Wasser nahezu unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln jedoch gut löslich, so dass Phenanthren sich im Reaktionsharz gut löst. Der tiefrote Farbstoff Disperse Red 1 enthält eine Diazo-Gruppe bestehend aus zwei Benzolringen, die über eine Stickstoffdoppelbindung miteinander verknüpft sind (Abbildung 4-2). Disperse Red 1 löst

sich ebenfalls in organischen Lösungsmitteln, so dass es kompatibel zur Polymermatrix ist und sich darin gut löst.

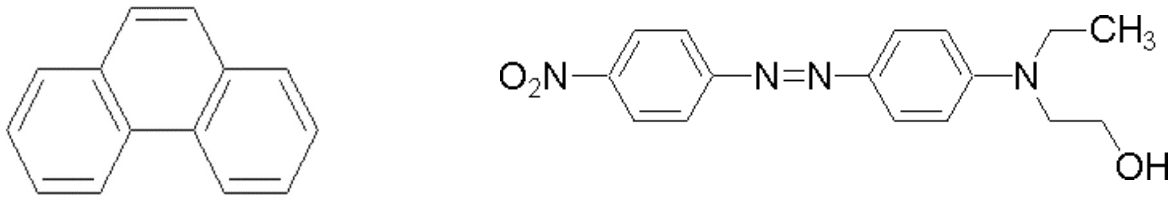


Abb. 4-2: Struktur von Phenanthren (links) und Disperse Red 1 (rechts).

#### 4.1.4 KERAMISCHE FÜLLSTOFFE

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene keramische Pulver als Dotierstoffe zur Herstellung von Polymer-Nanokeramik-Kompositen verwendet. Dies waren das hydrophobe SiO<sub>2</sub> Aerosil R8200 sowie das hydrophile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C von Degussa und das ebenfalls hydrophile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek von Nanophase. Dabei handelt es sich laut Herstellerangaben um nanoskalige Pulver mit Primärpartikeln im zweistelligen Nanometerbereich. Die tatsächlich gemessenen durchschnittlichen Partikelgrößen liegen jedoch ausnahmslos im dreistelligen Nanometerbereich oder darüber (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Übersicht Pulvereigenschaften der verwendeten Keramiken.

Bezeichnung	Hersteller	Primärpartikelgröße (Herstellerangaben)	Gemessene BET-Oberfläche	Gemessene Partikelgrößen		
				d <sub>10</sub> [µm]	d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>90</sub> [µm]
SiO <sub>2</sub> Aerosil R8200	Degussa	12 nm	142 m <sup>2</sup> /g	7	11	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	Degussa	13 nm	107 m <sup>2</sup> /g	0,125	0,155	0,205
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanotek	Nanophase	38 nm	34 m <sup>2</sup> /g	0,125	0,155	0,192

## 4.2 PARTIKELCHARAKTERISIERUNG

### 4.2.1 PARTIKELGRÖSSE

Die Partikelgröße wurde am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Universität Freiburg nach der Laserbeugungsmethode mit Hilfe eines Beckman Coulter LS 230 gemessen.

### 4.2.2 PARTIKELOBERFLÄCHE (BET)

Zur Bestimmung der spezifischen BET-Oberflächen wurden die Pulverproben zunächst mit dem Flow Sorb II 2300 von Micromeritics unter He/N<sub>2</sub> mit einem Stickstoffpartialdruck von 0,3 ausgeheizt. Anschließend wurde mit dem Desorb 2300A, ebenfalls von Micromeritics, die BET-Oberfläche in einer Ein-Punkt-Oberflächenmessung bestimmt.

## 4.3 OBERFLÄCHENMODIFIKATION

Die auf der Partikeloberfläche der Aluminiumoxidpulver vorhandenen Hydroxylgruppen bewirken im unpolaren Reaktionsharz PMMA 80:20 eine begrenzte Dispergierbarkeit der Partikel, so dass die Menge des dispergierbaren Keramikpulvers limitiert ist. Ein weiterer Nachteil ist die Tatsache, dass sich zwei benachbarte Partikel unter Umständen über Wasserstoffbrückenbindungen aneinander ketten. Dadurch entstehen weiche Agglomerate mehrerer Partikel, die beim Dispergieren des Keramikpulvers im Polymer wieder getrennt werden müssen. Auf der linken Seite von Abbildung 4-3 sind zwei Keramikpartikel mit OH-Gruppe auf der Oberfläche abgebildet. Sind diese beiden Partikel nahe genug beieinander, so wird sich, wie auf der rechten Seite in Abbildung 4-3 dargestellt, eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Partikeln bilden und die Partikel agglomerieren.

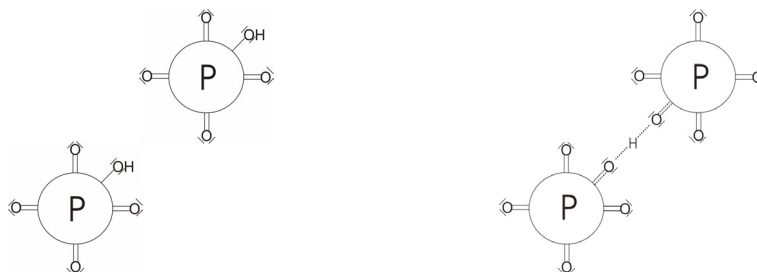


Abb. 4-3: Prinzip der weichen Partikelagglomeration.

Um die Agglomeratbildung in unpolaren Medien, wie z. B. dem Reaktionsharz, zu verhindern, müssen die Oberflächen hydrophobisiert werden. Dazu werden die Hydroxylgruppen



aufgebrochen und unpolare Gruppen angelagert. Dies geschieht durch Verwendung des zur Polymermatrix kompatiblen Silans 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat von Sigma-Aldrich (Abbildung 4-4).

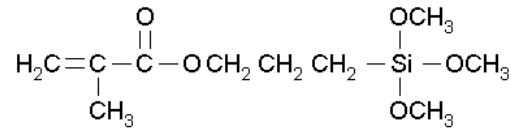


Abb. 4-4: Verwendetes Silan 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat.

Die Reaktion des Silans mit dem Sauerstoffatom auf der Oberfläche läuft mit Hilfe der Methoxygruppe am Silan ab. Das Silan bindet sich unter Abspaltung von Methanol an die Oberfläche, die auf Grund des unpolaren Silanrestes hydrophobisiert wird. Die Besonderheit des hier verwendeten Silans ist die Methacrylgruppe am linken Ende der Strukturformel. Mit Hilfe dieser Gruppe wird bei der Polymerisation des PMMA das beschichtete Keramikpartikel vollständig in die entstehende Polymermatrix eingebunden.

Die Silanisierung erfolgte gemäß dem Verfahren von Arkles und Leyden [98], [99]. Die zu silanisierende Menge Pulver berechnet sich nach unten stehender Gleichung 4.1 bzw. bei bekannter Pulvermenge ergibt sich durch einfaches Umstellen der Formel die benötigte Masse an Silan.

$$m_{\text{Pulver}} = m_{\text{Silan}} \cdot \frac{A_{\text{Silan}}}{\rho_{\text{BET,Pulver}}} \quad (4.1)$$

Hierbei sind  $m_{\text{Pulver}}$  die Masse des zu silansierenden keramischen Pulvers,  $m_{\text{Silan}}$  die Masse des hierzu benötigten Silans,  $A_{\text{Silan}}$  die spezifische Benetzungsfähigkeit des Silans in  $[\text{m}^2/\text{g}]$  und  $\rho_{\text{BET,Pulver}}$  die spezifische Partikeloberfläche in  $[\text{m}^2/\text{g}]$ .

Die für die Silanisierung eines Pulvers benötigte Masse an Silan ( $m_{\text{Silan}}$ ) wurde mit einem 5 Gew.% Ethanol/5 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemisch, das durch Zutropfen von Eisessig auf einen pH von 4,5-5,5 eingestellt wurde, in einem Becherglas derart verdünnt, dass eine 2 Gew.-%-Silanlösung entstand.

Zur Hydrolyse wurde die Silanlösung fünf Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurde das zu silanisierende Pulver der Masse  $m_{\text{Pulver}}$  nach und nach zugegeben und für weitere 2-3 Minuten mit dem Magnetrührer gerührt. Nach Zugabe des gesamten Pulvers wurde die Suspension fünf Minuten mit dem Hochgeschwindigkeitsrührer (UltraTur-

rax, UT) gerührt, um vorhandene Pulveragglomerate aufzubrechen. Anschließend wurde die Suspension in einen Becherkolben umgefüllt und die Flüssigkeit mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entzogen. Um Siedeverzüge zu vermeiden, wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C zunächst mit einem Druck von 150 mbar destilliert. Sobald sich die erste Beruhigung der Flüssigkeit im Kolben einstellte, wurde der Druck schrittweise auf 80 mbar verringert. Bei diesem Druck wurde so lange destilliert, bis sich an der Kühlschlange des Rotationsverdampfers keine Tropfen mehr bildeten. Anschließend wurde das Pulver in einer Glasschale bei 50°C für 10–12 Stunden im Vakuumschrank gelagert. Vom resultierenden Pulver wurde zur Überprüfung der Silanisierung je eine kleine Probe silanisiertes bzw. unsilanisiertes Pulver in Wasser gegeben. Bei erfolgreicher Silanisierung dispergiert das Pulver in Wasser nicht, während das unsilanisierte sich im Wasser verteilt, wie ein Beispiel von Degussa zeigt (Abbildung 4-5).



Abb. 4-5: *Hydrophobes (links) bzw. hydrophiles Keramikpulver in Wasser.*

## 4.4 COMPOUNDIEREN

### 4.4.1 REAKTIONSHARZROUTE

#### **Dispergiermethoden**

Zur Herstellung von Pulver-Reaktionsharz-Suspension standen zwei Geräte zur Auswahl, ein Hochgeschwindigkeitsrührer (UltraTurrax, UT) von IKA bzw. ein Hochdruckhomogenisierer (high pressure homogeniser, HPH) der Firma Avestin. Abbildung 4-6 zeigt eine Detailansicht des Hochgeschwindigkeitsrührkopfes, mit dem Pulveragglomerate aufgebrochen werden und eine homogene Suspension hergestellt werden soll.



Abb. 4-6: Links: UltraTurrax Rührerkopf; rechts: Strömungsprofil im UltraTurrax.

Das Prinzip des UltraTurrax besteht darin, dass ein Teil der zu homogenisierenden Dispersion durch Reibungskräfte zwischen Rotoroberfläche und Fluid tangential zum Stator transportiert werden. Da zudem durch die Schlitze des Rotors Dispersion radial und damit senkrecht zur Bewegungsrichtung des Rotors strömt, kollidieren die beiden Fluidströme. Zum einen durch diese Kollision, zum anderen durch die Ablenkung des Fluids auf die Statoranten werden die in der Suspension vorhandenen Agglomerate aufgebrochen. Die Homogenisierung mit Hilfe des UltraTurrax erfolgte bei Raumtemperatur mit Drehzahlen bis zu 25.000 U/min für 5-10 min, abhängig von der Menge der Suspension. Im Anschluss wurde das Reaktionsharz in einem Ultraschallbad mit einer Temperatur von  $T = 40^{\circ}\text{C}$  von den durch den Rührvorgang eingebrachten Luftblasen befreit.

Eine andere Art der Dispergierung agglomerierter Nanopulver in die Polymermatrix stellt die Hochdruckverdüsungseinheit dar (Abbildung 4-7). Das zu homogenisierende Fluid mit keramischem Füllstoff wird mittels eines zwischen 30 und 1500 bar frei einstellbaren Hochdrucks durch eine enge Düse auf einen Konus beschleunigt, an dem die agglomerierten Partikel aufgebrochen werden.

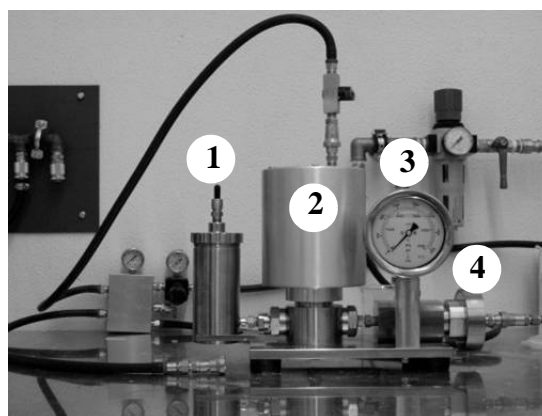


Abb. 4-7: Hochdruckverdüsungseinheit (HPH) zur optimalen Dispergierung.

Nummer (1) kennzeichnet den Vorratsbehälter für das noch nicht homogenisierte Fluid. Die Pumpeneinheit, das Herzstück der Anlage, ist durch (2) gekennzeichnet. Am Manometer (3) wird der anliegende Gegendruck, d.h. der Homogenisierungsdruck am Konus, angezeigt, der durch den Anschluss (4) in den HPH eingekoppelt wird. Zur Verringerung der Viskosität des Füllstoff-Reaktionsharz-Gemischs und damit verbundener einfacherer Homogenisierung wurde der HPH in einem beheizbaren Wasserbad der Firma Lauda betrieben. Die Wassertemperatur betrug  $T = 60^{\circ}\text{C}$ . Der Arbeitsdruck zur Homogenisierung lag zwischen 1200 und 1500 bar, die Suspensionen wurden drei Homogenisierungszyklen im HPH unterzogen. Eine Entgasung im Ultraschallbad war nicht nötig, da bei der Homogenisierung mittels HPH keine Luft in das Reaktionsharz eingetragen wird.

### UV-Polymerisation

Die Reaktionsharz-Nanokeramik-Komposite wurden mit Hilfe breitbandiger UV-Strahlung im Wellenlängenbereich  $\lambda > 320\text{ nm}$  polymerisiert. Dabei bewirkte der Photostarter Irgacure 1700 die Polymerisation über die Bildung freier Radikale und anschließender Polyaddition der Polymerketten. Abbildung 4-8 zeigt das Absorptionsspektrum von Irgacure 1700 in Abhängigkeit der Konzentration in einem Polymer.

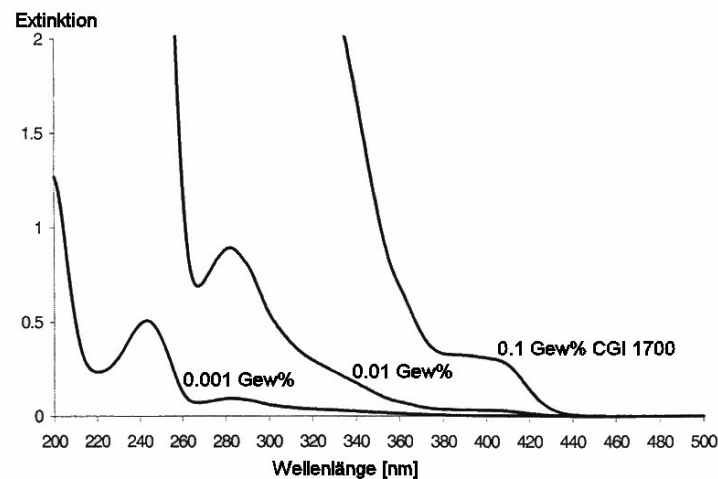


Abb. 4-8: Absorptionsspektrum Irgacure 1700 in Abhängigkeit der Konzentration; (Quelle [www.ciba.com](http://www.ciba.com)).

Da die verwendeten Reaktionsharzmischungen einen Photostartergehalt von  $> 0,1$  Gew.% hatten, war die Absorption des Photostarters ausreichend hoch, um eine gute Polymerisation zu erzielen.

### Granulierung

Die polymerisierten Proben wurden zur weiteren Verarbeitung auf einer Spritzgießmaschine und zur chemischen Charakterisierung granuliert. Dabei kam eine Kunststoffschlagmühle C.26-S der Firma Wanner Technik mit einem 4 mm Lochsieb zum Einsatz, um das so erhaltene Granulatmaterial auf einer Spritzgießmaschine verarbeiten zu können. Abbildung 4-9 links zeigt einen Blick in den Mahlraum der Schlagmühle mit dem Messerblock in der Mitte und dem Lochsieb im unteren Teil der Maschine. Das beim Mahlvorgang entstandene Granulat ist im rechten Teil von Abbildung 4-9 dargestellt. Das Granulat wurde vor dem Einsatz auf einer Spritzgießmaschine mit einem 1 mm Sieb gesiebt, um Feinstaub und kleine Granulatkörner zu entfernen. Diese können in der Spritzgießmaschine verbrennen und dadurch zu opaken Stellen im abgeformten Bauteil führen.

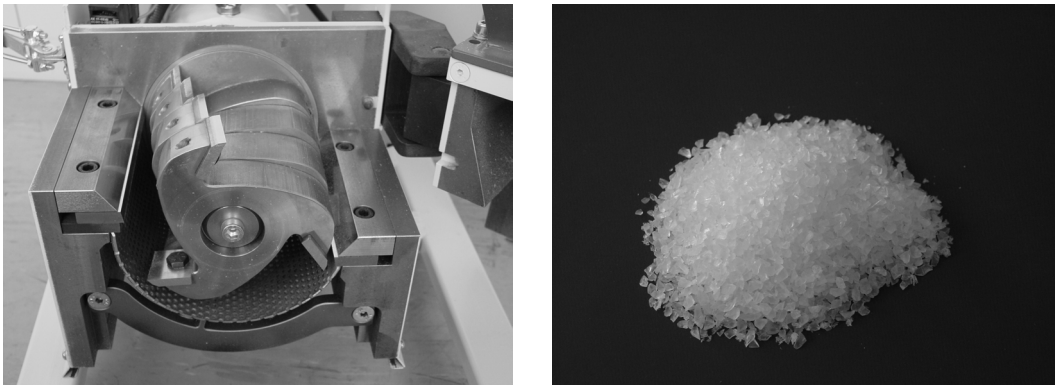


Abb. 4-9: Links: Mahlraum der Schlagmühle mit Messerblock und Rundlochsieb; rechts: granuliertes PMMA-Nanokomposit.

### Thermische Nachhärtung

Die PMMA-Komposite wurden im Anschluss an die UV-Polymerisation und die Granulierung bei  $80^{\circ}\text{C}$  für 24 h im Ofen thermisch nachpolymerisiert. Dadurch wurde die Anzahl der niedermolekularen Anteile in den Kompositproben verringert.

#### 4.4.2 EXTRUSION

Zur Formmassenextrusion wurde ein Brabender DSE 20/40 Doppelschneckenextruder mit Hartmetallkanal und -schnecken verwendet. Die Dosierung des jeweiligen Thermoplasts bzw. keramischen Pulvers erfolgte gravimetrisch mit Dosieranlagen von Brabender Technologie. Die Extrusion erfolgte bei den vom jeweiligen Materialhersteller vorgegebenen Temperaturen. Abbildung 4-10 gibt ein Beispiel der Temperatur- und Drehzahlkonfiguration bei der Extrusion von APEC 2097-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen.

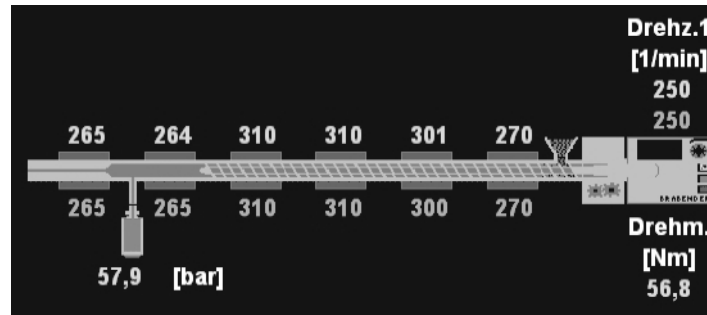


Abb. 4-10: Temperatur- und Drehzahlkonfiguration bei der Extrusion von APEC 2097.

Das Extrudat wurde als Strang gesammelt und nach dem Erkalten mit Hilfe der Schlagmühle granuliert.

### 4.5 DEMONSTRATORDESIGN

#### 4.5.1 WELLENLEITERSIMULATION

Zur geometrischen Auslegung der Demonstratorbauteile wurden am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe (IMF I) Simulationen zur Geometrie eines Y-Verzweigers durchgeführt. Dabei wurden zwei Designvarianten getestet, gerade Y-Strukturen und sogenannte S-Bend-Verzweiger (Abbildung 4-11). Der Abstand zwischen den beiden Auskoppelstellen der Verzweiger beträgt 400 µm. Bei gleichen lateralen Abmessungen weisen die S-Bend basierten Y-Verzweigerstrukturen eine niedrigere Dämpfung im Vergleich zu geraden Y-Strukturen auf. Ebenso wurden Simulationen für verschiedene Krümmungsradien und für verschiedene Brechzahlhübe durchgeführt (Abbildung 4-12). Zum Vergleich der Transmissionseigenschaften von S-Bends und geraden Verzweigern wurde die geführte Leistung bei einer definierten Geometrie simuliert (Abbildung 4-12).

links). An der Stelle der Verzweigung ist eine gleichmäßige Teilung der geführten Leistung in beide Zweige (PATHWAY I und PATHWAY II) zu beobachten.

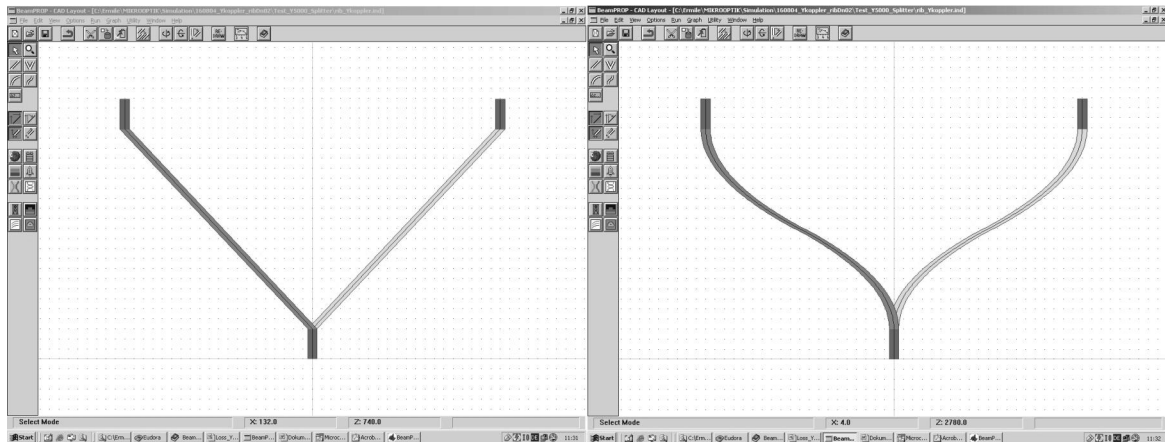


Abb. 4-11: Y-Verzweiger Strukturen ( $x$ - und  $y$ -Skalen sind unterschiedlich, Quelle: Ermile Gagaidze, IMF I).

Nachfolgend wurde für unterschiedliche Brechungsindexunterschiede zwischen Kern und Mantel die Abhängigkeit der Bauteildämpfung vom Krümmungsradius der S-Bend-Strukturen untersucht. (Abbildung 4-12 Mitte und rechts).

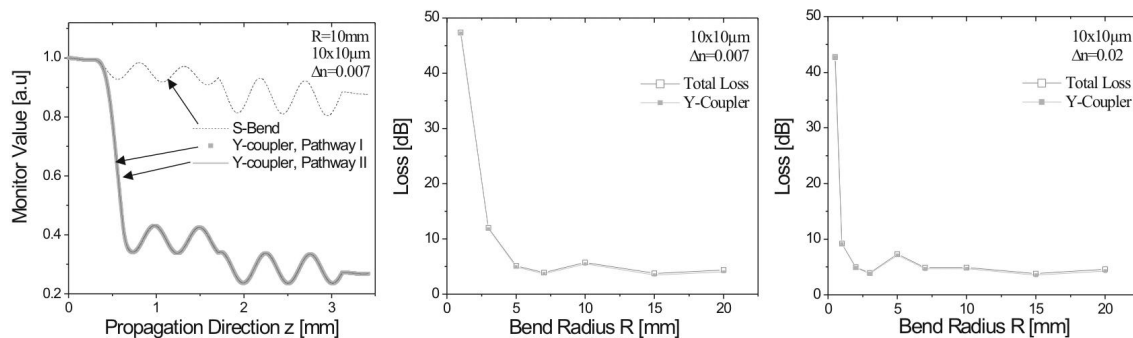


Abb. 4-12: Links: Transmittierte Lichtleistung eines S-Bends und eines Y-Verzweigers; Mitte: Dämpfung eines S-Bend-Verzweigers in Abhängigkeit von Krümmungsradius,  $10 \times 10 \mu\text{m}$  Kantenlänge,  $\Delta n = 0,007$ ; rechts: Dämpfung eines S-Bend-Verzweigers in Abhängigkeit von Krümmungsradius,  $10 \times 10 \mu\text{m}$  Kantenlänge,  $\Delta n = 0,02$ .

Bei kleinen Krümmungsradien sind die Dämpfungen auf Grund der hohen Abstrahlverluste sowohl bei  $\Delta n = 0,007$  als auch bei  $\Delta n = 0,02$  groß. Bei größeren Krümmungsradien ( $R = 15$  mm) dagegen liegen die Dämpfungswerte (einschließlich der Materialdämpfung) bei 3,8-4,6 dB. Das entspricht unter Berücksichtigung der 3 dB Dämpfung bei gleichmäßiger Lichtstrahlteilung einer zusätzlichen Dämpfung von 0,5-1,3 dB. Diese Zusatzdämpfung ist

zum Teil durch Abstrahlverluste und zum Teil durch Verluste im Verzweigungsbereich bedingt. Ausgehend von den Simulationsergebnissen des IMF I wurde ein Prozess zur Herstellung der Demonstratoren entwickelt. In Zusammenarbeit mit dem IMTEK, Lehrstuhl Prozesstechnologie, wurde ein Rapid Prototyping Prozess von Mikrostrukturen mittels Heißprägen entwickelt. Zur Herstellung des Heißprägestempels wurde zunächst eine Lithographiemaske mit den gewünschten Strukturen entworfen.

#### 4.5.2 MASKE

Das Layout der Lithographiemaske zur Herstellung eines Prägestempels zur Replikation von mikrooptischen Y-Wellenleiterstrukturen wurde mit AutoCAD R14 erstellt (Abbildung 4-13).

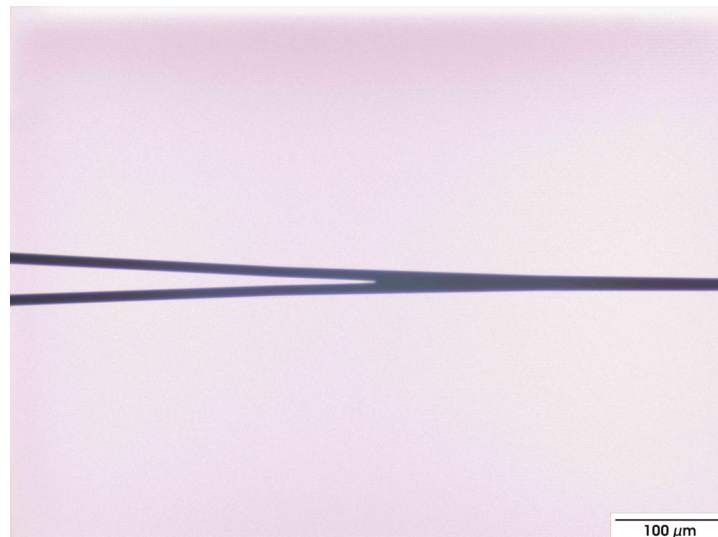


Abb. 4-13: Detailaufnahme eines Y-Wellenleiterdemonstrators.

Die Lithographie wurde am IMTEK durchgeführt. Für die PDMS-Prägestempel wurde ein 4<sup>+</sup>-Siliziumwafer mit einer 10 μm dicken SU-8-Photoresistschicht verwendet, für den metallischen Prägestempel wurde ein rundes Messingsubstrat mit 10 cm Durchmesser und einer ebenfalls 10 μm dicken SU-8-Schicht verwendet. Die Resistschichtdicke resultierte aus den Simulationsergebnissen für quadratische Wellenleiterstrukturen mit 10 μm Kantenlänge (Abbildung 4-12).



### 4.5.3 PRÄGESTEMPEL

#### PDMS-Stempel

Der 4“-Siliziumwafer mit strukturierter SU-8-Maskierung wurde mit dem Zweikomponentensilikon PDMS RT 607 von Wacker Chemie ausgegossen. Dazu wurden Silikon und Härter im Massenverhältnis 9:1 gemischt und unter Vakuum entgast. Die Aushärtung des PDMS erfolgte bei  $T = 100^{\circ}\text{C}$  für 10 min [100].

#### Nickelstempel

Zur Herstellung des Nickelprägestempels wurde das Messingsubstrat mit der strukturierten SU-8-Schicht in einem Glanznickelbad bei  $T = 52^{\circ}\text{C}$  und einer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  aufgalvanisiert.

## 4.6 SPRITZGIESSEN

### 4.6.1 ABFORMVERSUCHE

Die Abformung der granulierten und getrockneten Kompositmaterialien wurde mit einer Ferromatic Milacron Elektra 50S durchgeführt. Das dabei verwendete Formwerkzeug beinhaltete Formeinsätze mit mehreren Mikrostrukturen, wie zum Beispiel Spinndüsen, Zahnräder bzw. mikrooptische Bänke. Damit sollte die Formfüllung mikrostrukturierter Bauteile mit den entwickelten PMMA 80:20-Kompositen getestet werden. Die für die Abformtests verwendeten Spritzgießparameter sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Spritzgießparameter für Polymer-Nanokomposite.

Keramikkomposite	Phenanthrenkomposite
$T_1 = 175^{\circ}\text{C}$	$T_1 = 155^{\circ}\text{C}$
$T_2 = 185^{\circ}\text{C}$	$T_2 = 165^{\circ}\text{C}$
$T_3 = 195^{\circ}\text{C}$	$T_3 = 175^{\circ}\text{C}$
$T_4 = 200^{\circ}\text{C}$	$T_4 = 180^{\circ}\text{C}$
$p_{\text{ein}} = 900 - 1200 \text{ bar}$	$p_{\text{ein}} = 900 - 1200 \text{ bar}$
$p_{\text{nach}} = 950 - 1050 \text{ bar}$	$p_{\text{nach}} = 950 - 1200 \text{ bar}$
$T_{\text{ein}} = 120^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ein}} = 100^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{aus}} = 60^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{aus}} = 40^{\circ}\text{C}$

Dabei bedeuten  $T_1$ - $T_4$  die Temperaturen der jeweiligen Heizzonen (Abbildung 4-14 links) und  $p_{\text{ein}}$  bzw.  $p_{\text{nach}}$  den Einspritzdruck bzw. den Nachdruck. Die Werkzeugtemperatur wurde variotherm gefahren,  $T_{\text{ein}}$  ist die Werkzeugtemperatur beim Einspritzen,  $T_{\text{aus}}$  die Werkzeugtemperatur bei der Entformung. Die Aufnahmen auf der rechten Seite von Abbildung 4-14 geben einen Überblick über die Resultate der Abformversuche mit dotiertem PMMA 80:20.

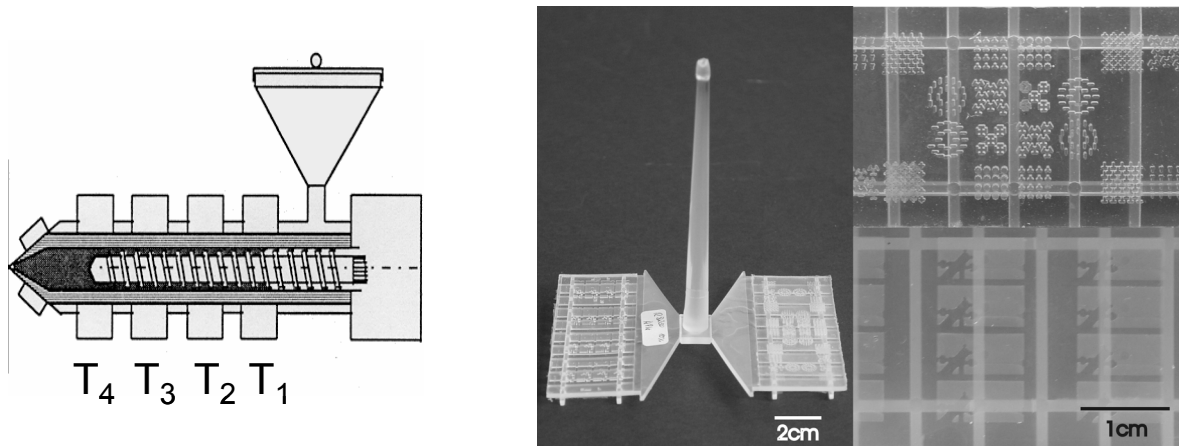


Abb. 4-14: Links: Schematische Darstellung der Heizzonen einer Spritzgießmaschine; rechts: Übersicht Formfüllversuche.

Zu erkennen ist die komplette Formfüllung der abgeformten Strukturen sowie die fehlerfreie Entformung aus dem Werkzeug der Maschine. Das bedeutet, dass die PMMA-Nanokomposite mittels Spritzguss auch für die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile eingesetzt werden können.

#### 4.6.2 PROBEKÖRPERHERSTELLUNG FÜR THERMOMECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN

Um den Einfluss der keramischen wie organischen Füllstoffe auf die thermomechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien zu untersuchen, wurden Probekörper gemäß zweier verschiedener Normen hergestellt.

##### **PMMA-Kompositmaterialien**

Für die Zugversuche an PMMA-Nanokompositmaterialien wurden runde Zugproben gemäß DIN EN ISO 2740 [101] mit einer Prüflänge von 50 mm und einem Durchmesser von 6 mm hergestellt (Abbildung 4-15). Diese Prüfkörpergeometrie ist primär für die Untersuchung

von Sintermetallen vorgesehen, da jedoch am IMF III für die Thermoplastspritzzgießmaschinen keine andere Prüfkörpergeometrie vorhanden ist, wurden die Zugversuche mit dieser Geometrie durchgeführt.



Abb. 4-15: Zugprobe aus PMMA-Nanokompositmaterial.

Die Kompositmaterialien, aus denen Zugproben abgeformt wurden, hatten als Dotierstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek, Aerosil R8200 und Phenanthren jeweils in den Konzentrationen 2 Gew.%, 5 Gew.%, 7 Gew.% und 10 Gew.% sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C mit 2 Gew.%, 5 Gew.% und 7 Gew.%. Die Dotierstoffe wurden mit Hilfe des UltraTurrax in die PMMA 80:20-Reaktionsharzmatrix dispergiert. Ein höherer Füllgrad war bei den PMMA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Kompositen nicht möglich, da die Viskosität sehr stark anstieg, so dass keine Dispergierung mittels UltraTurrax mehr möglich war. Die Abformparameter beim Spritzgießen waren analog zu den in Tabelle 4-4 aufgelisteten. Die Messwerte der E-Moduln wie der Zugfestigkeiten wurden aus dem Mittelwert von zehn Messungen ermittelt.

### Polycarbonat-Nanokeramik-Komposite

Zur Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften der APEC 2097-Nanokeramik-Komposite wurden Prüfkörper vom Typ 5A nach DIN EN ISO 527 spritzgegossen (Abbildung 4-16).

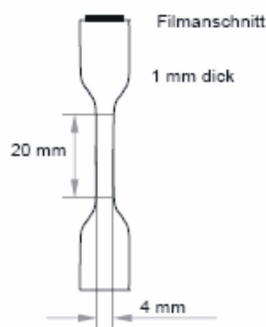


Abb. 4-16: Geometrie der spritzgegossenen Probe Typ 5A (DIN EN ISO 527) - schematisch.

Diese Prüfkörper wurden für die Ermittlung sämtlicher thermomechanischer Materialparameter verwendet.

#### 4.7 HEISSPRÄGEN

Die Herstellung der Y-Demonstratorstrukturen erfolgte mittels Heißprägen (Abbildung 4-17). Hierzu wurden sowohl die PDMS-Prägestempel als auch die galvanisch gefertigten Nickelstempel verwendet.

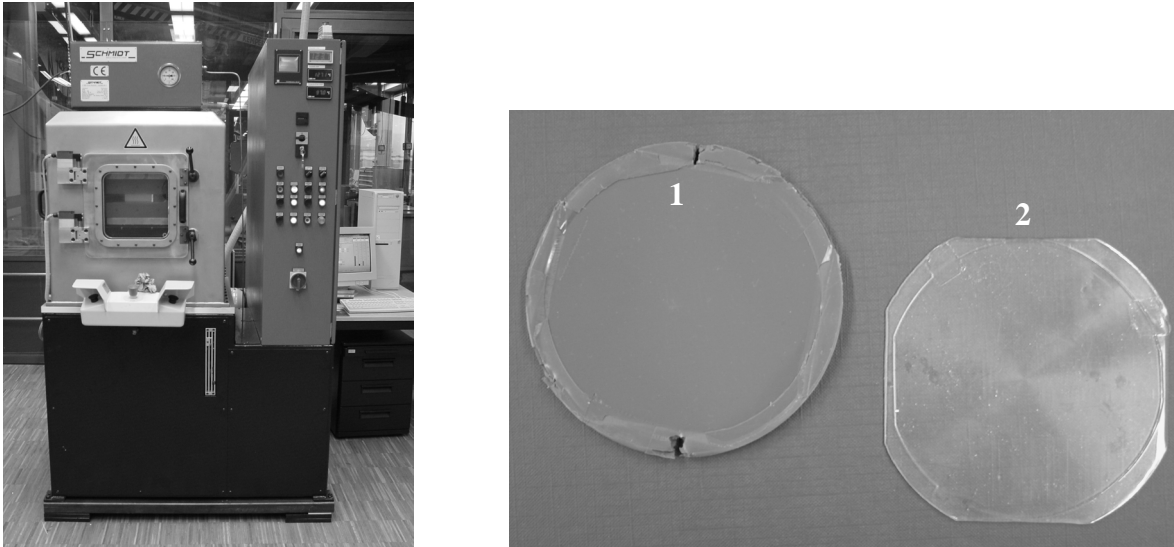


Abb. 4-17: Links: Heißpräge am IMTEK; rechts: 4“-PDMS-Prägestempel (1) und strukturiertes PMMA-Substrat (2).

Als Substrat wurde ein undotiertes PMMA-Substrat verwendet. Dabei wurde zuerst die jeweilige Prozesstemperatur angefahren und nach Erreichen der Temperatur mit der spezifizierten Presskraft für die Dauer der zugehörigen Haltezeit geprägt. (Tabelle 4-5).

Die Gesamtdauer des Prozesses betrug 65 Minuten.

Tabelle 4-5: Prozessschritte Heißprägen.

Schritt	Presskraft [kN]	Haltezeit	Temperatur [°C]	Temperaturrampe
1	2	10 sec	30	-
2	0,3	10 min	30 - 155	10°C/min
3	3	10 min	155	-
4	12	10 min	155	-
5	12	5 min	155 - 30	10°C/min
6	5	5 min	30	-

## 4.8 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFE AUF DAS MOLEKULARGEWICHT

Mittels der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden die Polymer-Komposit-Proben hinsichtlich des Einflusses der Füllstoffe bzw. Füllgrade auf das Molekulargewicht untersucht. Die GPC-Anlage, die im Rahmen dieser Arbeiten verwendet wurde, besteht aus einem ThermoFinnigan AS 100 Probensammler mit einer ThermoFinnigan P100 Pumpeinheit. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Die Chromatographiesäulenkonfiguration besteht aus fünf Säulen, die mit einem Di-Vinyl-Styrol-Gel mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$  gefüllt sind. Die Säulen wurden in einem Temperaturschrank auf konstante 25°C temperiert. Zur Detektion der Polymerketten wurde ein Showa Denko K.K. RI 71 Infrarot-Brechungsindexmessgerät eingesetzt.

## 4.9 THERMOMECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG

### 4.9.1 DYNAMISCH-THERMISCHE ANALYSE (DTA)

Die Dynamisch-Thermische Analyse der PMMA-Nanokomposite wurde mit einer Mettler Toledo FP 85 Thermoanalysezelle, die durch einen FP 90 Controller angesteuert wird, an Luft durchgeführt. Die Heizrate lag bei  $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ . Die Proben wurden in einem gelochten 40  $\mu\text{l}$  Aluminiumtiegel untersucht. Die Messungengenauigkeit bei der Auswertung der Versuche lag bedingt durch die graphische Bestimmung der Glaspunkte bei  $\pm 3 \text{ K}$ , die als Fehlerbalken in den Messungen eingetragen sind.

### 4.9.2 RHEOLOGIE

#### **Rotationsviskosimetrie**

Zur Ermittlung des Einflusses der verschiedenen Nanokeramiken sowie von Phenanthren auf die Viskosität des Reaktionsharzes wurde ein Kegel-Platte-Viskosimeter CVO50 von Bohlin mit einem Plattendurchmesser von 40 mm und einem Öffnungswinkel von 4° im drehzahl-gesteuerten Modus verwendet. Die Prüftemperatur betrug  $T_p = 20^\circ\text{C}$ .

#### **Hochdruckkapillarviskosimetrie**

Zur Ermittlung der Viskosität der Polymer-Kompositmaterialien zur Verarbeitung auf einer Spritzgießmaschine wurde das Hochdruckkapillarviskosimeter Göttfert Rheograph 2003 verwendet (Abbildung 4-18).

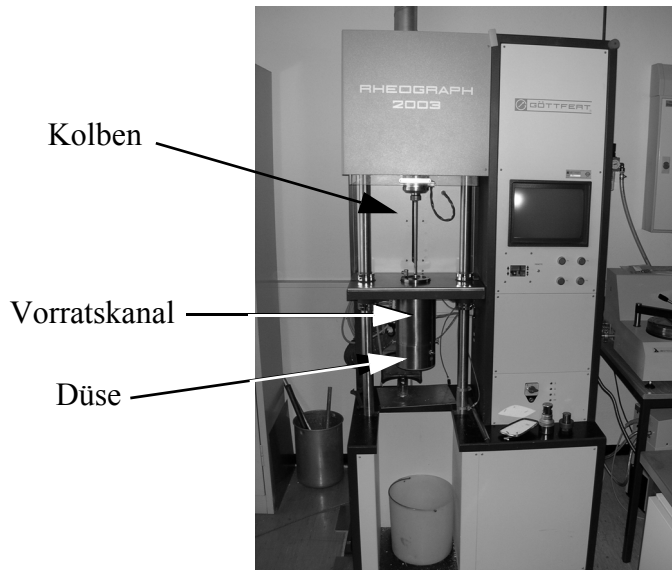


Abb. 4-18: Göttfert Rheograph 2003.

Die Prüftemperaturen lagen zwischen  $T_{\min} = 170^{\circ}\text{C}$  und  $T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$  zur Ermittlung der optimalen Massetemperatur während des Spritzgießprozesses abhängig vom Kompositmaterial. Die Messungen wurden mit einer Rundlochdüse mit  $L_D = 10\text{ mm}$  und  $D_D = 0,5\text{ mm}$  kraft geregelt durchgeführt. Das bedeutet, dass die ursprüngliche Kolbengeschwindigkeit beibehalten wurde, bis sich ein konstanter Druck an der Düse einstellte. Es wurde ein Messpunkt genommen, die Kolbengeschwindigkeit erhöht und wiederum gewartet, bis sich ein konstanter Druck an der Düse aufgebaut hatte. Dies wiederholte sich, bis der Stempel den Kanal komplett durchfahren hatte. Den Zusammenhang zwischen den angefahrenen Kolbengeschwindigkeiten und den daraus resultierenden Scherraten für die verwendete Düsengeometrie zeigt Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: Zusammenhang zwischen Kolbengeschwindigkeit und Scherrate.

Kolbengeschwindigkeit [mm/s]	Scherrate [1/s]
0,1	922
0,2	1843
0,3	2765
0,5	4608
0,75	6912
1	9216
2	18432

### 4.9.3 DILATOMETERMESSUNGEN

Die Bestimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Polymer-Nano-Komposite wurde mit einem Netzsch DIL 402 E mit Quarzglasprobenhalter im Temperaturbereich zwischen 35°C und 70°C durchgeführt. Das Messprogramm bestand aus zwei Heizzyklen von 35°C nach 70°C mit einer Heizrate von 2 °C/min, jeweils gefolgt von einer Abkühlphase von 70°C auf 35°C, ebenfalls mit  $\Delta T = 2$  °C/min. Da die Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, sehr weit unterhalb der Haupteinsatztemperaturen des Dilatometers lagen, wurde der systematische Fehler zu  $\pm 10\%$  des Messwertes abgeschätzt.

### 4.9.4 ZUGVERSUCHE

#### **PMMA-Nanokomposite**

Die Zugprüfungen der PMMA-Nanokomposite wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1 [102] und DIN EN ISO 527-2 [103] an einer Instron 4505 Zugprüfmaschine mit einer 50 kN Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von 2,5 mm/min durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit von 2,5 mm/min wurde abweichend von DIN EN ISO 527-1 gewählt. Es zeigte sich, dass bei der geforderten Prüfgeschwindigkeit von 1% der Prüflänge pro Minute, also 0,5 mm/min, die Polymerketten trotz steigender Beanspruchung genügend Zeit zum Relaxieren hatten, was zu unverhältnismäßig großer Reißdehnung von bis zu 50% der Ausgangslänge im Vergleich mit Literaturwerten [104] (4% der Ausgangslänge) führte. Der Einfluss der verschiedenen Füllstoffe in Abhängigkeit vom Füllgrad wurde sowohl für die Zugfestigkeit als auch für den entsprechenden E-Modul untersucht. Die Zugfestigkeiten wurden aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ermittelt. Die Elastizitätsmoduln wurden nicht mit einer Längenmesseinrichtung bzw. einem Dehnmessstreifen am Prüfkörper bestimmt, sondern ebenfalls direkt aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm berechnet, wie in [105] beschrieben. Der Fehler, der dadurch entsteht, dass die Dehnung der Kraftmessdose in die Berechnung des E-Moduls miteinbezogen wird, ist bei der Verwendung einer 50 kN-Kraftmessdose für die Messung von Polymeren mit einer maximal ermittelten Kraft von 1,2 kN sehr gering, so dass in guter Näherung davon ausgegangen werden kann, dass die Verformung des Messaufbaus keinen Einfluss auf die Elastizitätsmoduln hatte.

### Polycarbonat-Nanokeramik-Komposite

Die Zugversuche der APEC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite wurden an einer Universalprüfmaschine Z005 von Zwick / Roell durchgeführt. Die Prüfbedingungen waren: Abzugsgeschwindigkeit: 1 mm/min; Prüftemperatur: Raumtemperatur; freie Einspannlänge: 40 mm; jeweils drei Messungen pro Materialprobe.

#### 4.9.5 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC)

Die DSC-Untersuchungen wurden mit einem Prüfgerät vom Typ Mettler Toledo TGA 821 eingesetzt. Dazu wurden Materialproben aus den spritzgegossenen Zugprüfstäben entnommen (Abbildung 4-19). Die Prozessparameter waren:

30°C nach 330°C (1. Aufheizung), 2 Minuten bei 330°C halten, 330°C nach 30°C (Abkühlung), 2 Minuten bei 30°C halten, 30°C nach 330°C (2. Aufheizung). Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 20 °C/min, als Spülgas wurde Stickstoff mit einem Spülgasstrom von 60 ml/min verwendet. Als Probenbehältnis diente ein gelochter 40 µl Aluminiumtiegel.

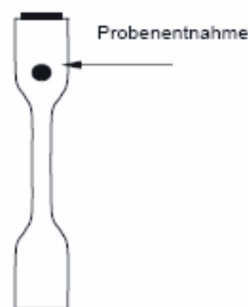


Abb. 4-19: Probenentnahme aus dem angussnahen Schulterbereich der spritzgegossenen Probekörper.

#### 4.9.6 DYNAMISCH-MECHANISCHE ANALYSE (DMA)

Die DMA-Messungen wurden mit einem Eplexor 150N Gabo Qualimeter durchgeführt. Die Proben wurden aus den spritzgegossenen Zugprüfstäben entnommen (Abbildung 4-20).



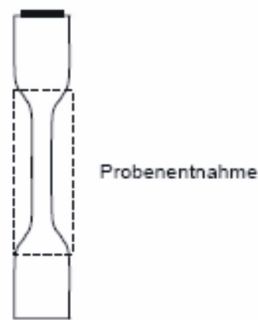


Abb. 4-20: Probenentnahme der Zugprobe aus dem mittleren Teil des spritzgegossenen Probekörpers.

Die Messung wurde im Zugmodus bei einer freien Einspannlänge von 15 mm und einer Heizrate von  $\Delta T = 2 \text{ °C/min}$  durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von  $-100\text{°C}$  bis  $+250\text{°C}$ , die Frequenz betrug 1 Hz, die statische Dehnung 0,5 %, die dynamische Dehnung 0,2 %.

#### 4.9.7 THERMOGRAVIMETRIE (TGA)

Das Prüfgerät für die TGA war eine Mettler Toledo TGA 851, die von  $30\text{°C}$  nach  $600\text{°C}$  unter Stickstoff mit einer Heizrate von  $20 \text{ °C/min}$  und einem Spülgasstrom von  $50 \text{ ml/min}$  gefahren wurde. Von  $600\text{°C}$  bis  $800\text{°C}$  wurde unter Sauerstoff ebenfalls eine Heizrate von  $20 \text{ °C/min}$  sowie ein Spülgasstrom von  $50 \text{ ml/min}$  verwendet.

#### 4.9.8 SCHLAGZUGVERSUCH

Beim Schlagzugversuch kam ein Schlagpendel Zwick 5101 von Zwick / Roell zum Einsatz. Die Prüfbedingungen waren in Anlehnung an DIN EN ISO 8256 [106] eine maximale Pendelschlagenergie von 7,5 J bei einer Pendelmasse von 1010 g und einer Schlaggeschwindigkeit von 3,87 m/s. Hier wurden je Materialprobe fünf Prüfkörper, wie in Abbildung 4-16 dargestellt, getestet.

#### 4.9.9 VISKOSITÄTSZAHL

Die Viskositätszahl ist ein Maß für die Molmasse der untersuchten Probe. Je höher die Viskositätszahl ist, desto höher ist die Molmasse. Eine reduzierte Viskositätszahl weist folglich auf eine Polymerdegradation hin. Zur Bestimmung der Viskositätszahl wurde die Lösungs-

viskosität einer Probe ermittelt und mit der Viskosität des reinen Lösungsmittels verglichen. Dazu wurde die Probe bei definierter Konzentration  $c$  in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und die Auslaufzeit  $T$  der Lösung sowie  $T_0$  des reinen Lösungsmittels aus einer definierten Kapillare (Ubbelohde-Kapillare) gemessen. Zur Berechnung der Viskositätszahl wurde zunächst die relative Viskosität der Polymerlösung nach Gleichung 4.2 bestimmt:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{T}{T_0} \quad (4.2)$$

Die Viskositätszahl ergibt sich dann als [107]:

$$z_{\eta} = \frac{2,3 \cdot \lg \eta_{\text{rel}}}{c} \quad (4.3)$$

Zur Ermittlung der Viskositätszahl wurden 500 mg einer Polymerprobe in 100 ml Dichlor-essigsäure über 24 h bei Raumtemperatur gelöst. Die Analyse erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 1628-1 [107] bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  mit einer Kapillare vom Typ Ic (0,84 mm) an fünf Proben je Polymerkompositmaterial.

## 4.10 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

### 4.10.1 BRECHUNGSINDEX

Die Brechungsindexmessungen erfolgten gemäß Verfahren A der DIN EN ISO 489 [108] mit einem Abbe-Refraktometer AR 3D von A. Krüss Optronic. Als Lichtquellen dienten ein roter Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 633$  nm bzw. eine Wolfram-Halogen-Weißlichtlampe, deren Infrarotanteil bei  $\lambda = 1550$  nm mit einer Infrarotkamera von Applied Scintillation Technologies visualisiert wurde. Gemäß den Spezifikationen liegt die Messunsicherheit bei  $\lambda = 633$  nm bei  $\pm 5 \times 10^{-4}$  und bei  $\lambda = 1550$  nm auf Grund der Verwendung der IR-Kamera bei  $\pm 10^{-3}$  Einheiten. Diese Werte wurden als Fehlerbalken in die Messkurven eingezeichnet.

### 4.10.2 TRANSMISSION

Die Transmissionseigenschaften der Komposite wurden im sichtbaren und nahen ultravioletten Wellenlängenbereich mit einem Hitachi U-3010 UV-Vis-Spektrometer durchgeführt. Die Messungen im nahen Infrarot erfolgten mit Hilfe einer Breitbandweißlichtlampe, deren

Licht über eine optische Faser auf ein getSpec NIR1.7-128-TS Spektrometer der Firma Getspec geleitet wurde. Da es auf Grund von eventuellen Justagefehlern der Proben im Messgerät zu Fehlern bei der Messung kommen kann, wurden diese mit  $\pm 5\%$  abgeschätzt und als Fehlerbalken in die Ergebnisdiagramme eingezeichnet.

## 4.11 DEMONSTRATORHERSTELLUNG

### 4.11.1 Y-KOPPLER

Die Herstellung der Y-Koppler-Demonstratorbauelemente erfolgte mittels Heißprägen eines undotierten PMMA-Substrats und anschließender Befüllung der Wellenleiterstrukturen mit einem niederviskosen dotierten Reaktionsharz. Abbildung 4-21 zeigt die einzelnen Schritte der Wellenleiterherstellung vom Polymersubstrat zum fertigen Wellenleiter.

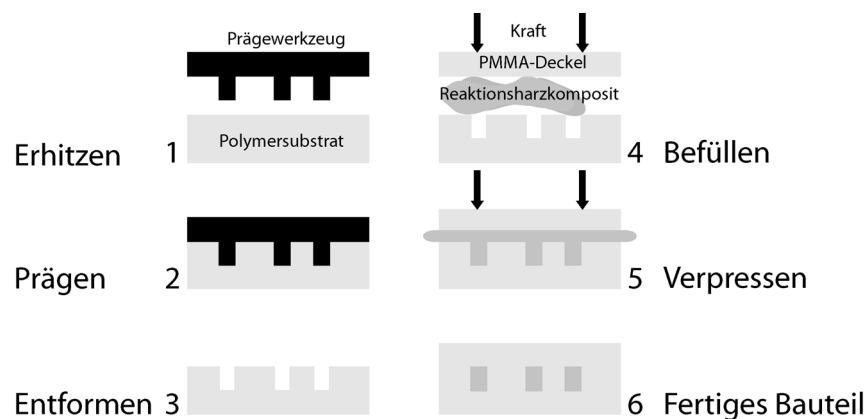


Abb. 4-21: Prozessabfolge der Demonstratorherstellung mittels Heißprägen und Verpressen.

Zu Beginn (Schritte 1-3) wurde das PMMA-Substrat mit Hilfe des Metallprägestempels strukturiert. Dazu wurde das PMMA über seine Glasübergangstemperatur erwärmt (Schritt 1), der Stempel eingedrückt und das Polymer wieder abgekühlt (Schritt 2). Daraufhin wurde der Prägestempel entfernt (Schritt 3) und ein niederviskoses dotiertes PMMA-Reaktionsharz aufgebracht. Dieses Reaktionsharz bestand zu 80 Gew.% aus MMA und nur zu 20 Gew.% aus Plexit 55, so dass die Viskosität mit etwa 8 mPa s bei  $T = 20^\circ\text{C}$  sehr viel geringer war als die des Standardreaktionsharzes PMMA 80:20. Zur UV-induzierten Polymerisation wurden, bezogen auf die Gesamtmasse, 2 Gew.% Irgacure 1700 Photostarter hinzugegeben. Auf dieses dünnflüssige Reaktionsharz wurde ein Deckel aus unmodifiziertem, unstrukturiertem PMMA gelegt und dieser mit einer definierten Kraft angepresst (Schritt 4). Das niedervisko-

se Reaktionsharz fließt in die Grabenstrukturen und das überschüssige Reaktionsharz tritt seitlich unter dem Deckel hervor (Schritt 5). Bei geeigneter Wahl von Pressdruck und Presszeit kann der PMMA-Deckel nahezu ohne verbleibende Restschicht auf die Wellenleiterstrukturen geklebt werden. Zur Bestimmung von Presskraft bzw. Presszeit wurde der in [20], [109] vorgestellte Ansatz verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass sich während des Pressens das Reaktionsharz zwischen zwei ebenen rechteckigen Platten befindet. Nach Anlegen der Presskraft breitet sich das niederviskose Reaktionsharz aus, bis die maximale Kontaktfläche erreicht ist, die der Überlappung von Deckel und Substrat entspricht. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Reaktionsharz verteilt, hängt von der aktuellen Restschichtdicke, der Länge der Strömungsbahn auf Grund von Grenzflächenreibung und der Viskosität des Reaktionsharzes ab. Je geringer die Restschichtdicke und je länger der Strömungsweg, desto geringer die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen Deckel und Substrat sich umso langsamer reduziert, je näher Deckel und Substrat bereits zusammen sind. Für die Presskraft  $F$  lässt sich folgende Gesetzmäßigkeit (Gleichung 4.4) ableiten:

$$F = \frac{3 \cdot l^3 \cdot b}{2 \cdot t} \cdot \left( \frac{1}{d^2} - \frac{1}{d_0^2} \right) \quad (4.4)$$

Wobei  $l$  die Überlappungslänge,  $b$  die Überlappungsbreite (mit  $b > l$ ),  $\eta$  die als konstant angenommene Viskosität des Reaktionsharzes,  $t$  die Presszeit,  $d_0$  die Anfangsdicke des Reaktionsharzes und  $d$  die resultierende Restschichtdicke darstellt. Die kürzere Kante  $l$  geht für eine rechteckige Geometrie, bei der eine Seite deutlich länger ist als die andere, kubisch ein, da wegen der geringeren Strecke der Strömungswiderstand geringer ist als an der langen Kante  $b$ . Der verwendete Ansatz bietet die Möglichkeit, bei gegebener Anpresskraft, Viskosität sowie Bauteilgeometrie die benötigte Anpresszeit zu bestimmen, um bei den gedeckelten Lichtwellenleitern sehr geringe Restschichtdicken zu erhalten. Diese geringen Restschichtdicken sind Voraussetzung für eine gute Lichtleitung im Wellenleiter.

#### 4.11.2 PÖCKELSMODULATOR

Die Strukturen für den Pockelsmodulator wurden nicht heißgeprägt, sondern mittels Spritzguss hergestellt. Dafür wurden bereits vorhandene Strukturdesigns verwendet (Abbildung 4-22), die im Rahmen vorhergehender Arbeiten entwickelt wurden [110].

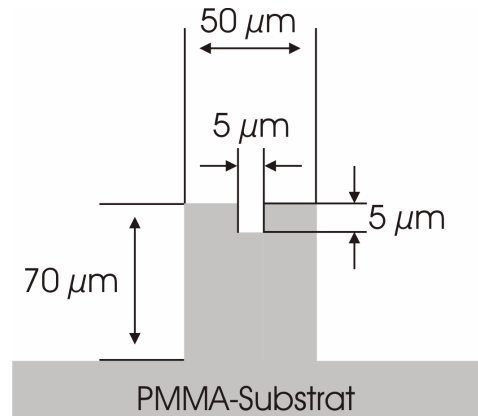


Abb. 4-22: Schemazeichnung der im Spritzguss abgeformten Pockelsstruktur [110].

Für die Herstellung der Pockelselemente wurden zunächst an die 70 µm-Stufe Elektroden aus 53 µm dicken Kupferfolien mit MMA geklebt. Der 5 µm breite Wellenleiterkanal wurde mit Hilfe einer Pipette mit einem 5 Gew.% DR 1-Reaktionsharz-Gemisch befüllt und anschließend - wie bei den Y-Kopplern beschrieben - gedeckelt und verpresst. Während des Verpressvorgangs wurde an den Elektroden eine Hochspannung zur Polung der Dipole im Disperse Red 1 angelegt. Die Verpressung bzw. Polung dauerte jeweils 30 min, um eine ausreichende Polung der Dipole durch das externe E-Feld zu gewährleisten. Die maximale Polungsfeldstärke lag bei 12 V/µm, bei höheren Feldstärken kam es zu einem elektrischen Durchbruch im Reaktionsharz. Nach Ablauf der 45 min Presszeit wurden die Pockelselemente mit UV-Licht für 30 min polymerisiert. Die lange Belichtungszeit sollte sicherstellen, dass trotz der starken Absorption im UV-Bereich durch die hohe Konzentration an Disperse Red 1 das Reaktionsharz vollständig ausgehärtet war. Die Polungsspannung wurde erst nach Erkalten des Pockelselements ausgeschaltet, da durch die Glasübergangstemperatur von DR 1-Kompositen eine erhöhte Ladungsträgermobilität durch die Erwärmung beim Aushärten zu einer Relaxation der Polung geführt hätte.

#### 4.11.3 STIRNFLÄCHENPRÄPARATION

Für die Präparation der Stirnflächen mit Rauheiten im Bereich von  $\lambda/10$  wurden die Proben zunächst vereinzelt. Die eigentliche Stirnflächenpräparation unterteilte sich in einen Schleif- und einen Poliervorgang. Als Poliermaschine wurde eine ECOMET 3 von Buehler mit 1200er, 2500er und 4000er Schleifpapier verwendet. Anschließend wurden die Stirnflächen auf einer Saphir 350-Poliermaschine von ATM Hydraulik GmbH poliert. Dafür kamen

Schleifsuspensionen mit  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  sowie  $0,25\ \mu\text{m}$  zum Einsatz. Bei der Stirnflächenbearbeitung musste behutsam vorgegangen werden, da sich ansonsten die PMMA-Verbände an den Klebeflächen durch ihre begrenzte Haftfestigkeit bei hohen Scherkräften ablösen.

## 4.12 DEMONSTRATORCHARAKTERISIERUNG

### 4.12.1 TRANSMISSIONSEIGENSCHAFTEN

Die Charakterisierung der Transmissionseigenschaften der befüllten Wellenleiterstrukturen erfolgte mit einem Agilent All Parameter Analyzer 81910A in einem Wellenlängenbereich zwischen  $1520\ \text{nm}$  und  $1590\ \text{nm}$ .

### 4.12.2 ERMITTLUNG DER POCKELSEIGENSCHAFTEN

Der Aufbau des Pockelmessplatzes erfolgte mit Hilfe des Agilent All Parameter Analyzers analog zum dem von Wedekind [27] verwendeten Messplatz, wie er in Abbildung 4-23 schematisch dargestellt ist. Die Funktionsweise dieses Messplatzes ist wie folgt: Die Z-Achse ist die Achse des externen elektrischen Felds, in dieser Richtung ist später bei der Auswertung auch der Haupteffekt zu erwarten. Die Y-Achse ist die Richtung der Lichtausbreitung. Am Anfang des Messaufbaus steht ein Polarisationsfilter unter  $45^\circ$  zur Z-Achse im Lichtstrahl, wodurch an Position 1 zwei linear polarisierte Anteile des Lichts existieren, einer parallel ( $E_p$ ) und einer senkrecht ( $E_s$ ) zur Z-Achse.

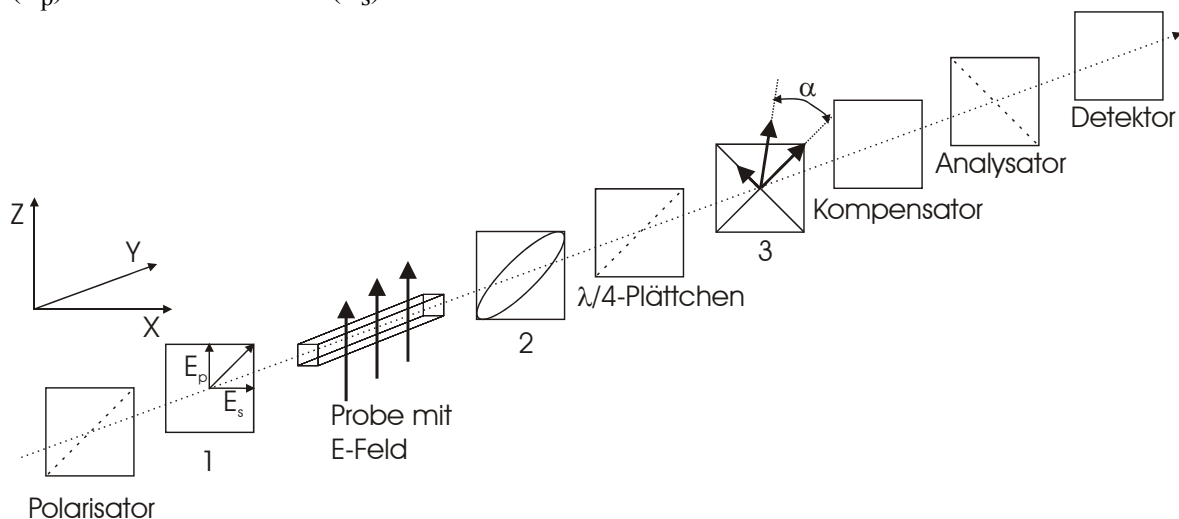


Abb. 4-23: Pockelmessplatz [27].

Nach dem Durchgang durch eine elektrooptische Probe, an der in Z-Richtung ein elektrisches Feld anliegt, wodurch diese doppelbrechend wird, ist der Lichtstrahl elliptisch polarisiert, mit der langen Achse der Ellipse weiterhin unter  $45^\circ$  zur Z-Achse, wie an Position 2 dargestellt. Wenn das elliptisch polarisierte Licht auf das  $\lambda/4$ -Plättchen trifft, so wird aus dem elliptisch polarisierten Licht wieder linear polarisiertes Licht. Allerdings ist die Polarisationsrichtung, also der Winkel der Polarisation, nun um einen Winkel  $\alpha$  gegen die ursprüngliche Richtung gekippt. Dieser Winkel  $\alpha$  entspricht gerade dem doppelten Winkel der Phasenverschiebung  $\Phi$ , den die Probe durch die Doppelbrechung induziert. Die Intensität am Detektor ist nicht mehr Null, da der Analysator nicht mehr exakt senkrecht zur Richtung des polarisierten Lichts steht. Um am Detektor die Intensität Null zu erreichen, muss der Analysator um den Winkel  $\alpha$  gedreht werden. Dies geschieht im All Parameter Analyzer automatisch mit Hilfe des eingebauten Kompensators. Der Winkel  $\alpha$  ist also ein Maß für die elektrooptischen Kennwerte der untersuchten Probe.

#### 4.13 ALTERUNG

Zur Ermittlung der Auswirkung langanhaltender erhöhter Temperaturen auf die PMMA-Nanokomposite wurden diese in Anlehnung an DIN EN ISO 2578 [111] bei  $T = 70^\circ\text{C}$  für sieben, 15 und 20 Wochen in einem Ofen gelagert. Nach den jeweiligen Zeitspannen wurden die Proben in Bezug auf Molekulargewichtsverteilung, mechanische Eigenschaften, Glasübergangstemperatur, Brechungsindex sowie Transmission untersucht.





## 5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente wurden prozessbedingt und in Anlehnung an die in der Literatur über transparente Polymer-Nano-Komposite für optische Anwendungen gebräuchliche Nomenklatur durchgeführt. Das bedeutet, dass Pulverfüllgrade in Masseprozent des Füllstoffs bezogen auf die Polymermatrix angegeben wurden. Da dies im Widerspruch zur Literatur über thermische und mechanische Zusammenhänge steht, wurden zur besseren Vergleichbarkeit bei den thermomechanischen Analysen alle Angaben in Volumenprozent Füllstoff in der Polymermatrix umgerechnet. Bei den optischen Charakterisierungen wurde die Angabe in Masseprozent belassen. Grundlage der Umrechnung von Masse in Volumen sind die Dichten der verwendeten Materialien, wie sie in Tabelle 5-1 aufgeführt sind. Dabei handelt es sich bis auf den Wert von Disperse Red 1 um Herstellerangaben. Die Dichte von DR 1 wurde mit Hilfe eines Presskörpers geometrisch bestimmt.

Tabelle 5-1: Übersicht über die spezifischen Dichten der verwendeten Materialien.

Material	PMMA	APEC 2097	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanotek	Aerosil R8200	Phenanthren	Disperse Red 1
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,18	1,14	3,2	3,6	2,2	1,07	1,43

### 5.1 REAKTIONSHARZROUTE

Mit Hilfe der Reaktionsharzroute wurden anorganische und organische Dotierstoffe in ein niederviskoses PMMA-MMA-Gemisch dispergiert bzw. gelöst, um so die gewünschten Einflüsse auf die physikalischen Eigenschaften zu erzielen.

#### 5.1.1 POLYMERISATIONSUNTERSUCHUNGEN

Um die Verarbeitungseigenschaften des PMMA-Nano-Komposits an die eines kommerziell erhältlichen PMMA für optische Anwendungen anzupassen, wurde der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Molekulargewichtsverteilung untersucht. Dazu wurde die Gel-Permeations-Chromatographie verwendet. Die Molekulargewichtsverteilung des als Referenzmaterial verwendeten PMMA Lucryl G77Q11 von BASF ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

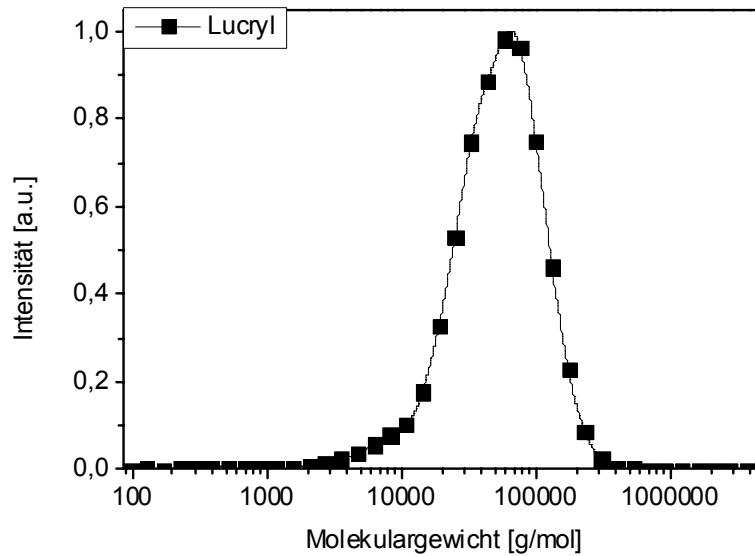


Abb. 5-1: Molekulargewichtsverteilung von Lucryl G77Q11.

Es ist deutlich zu erkennen, dass keine niedermolekularen Anteile vorhanden sind. Das Polymer besitzt ein mittleres gemessenes Molekulargewicht von  $M_w = 77.000$  g/mol.

### Einfluss des Photostartergehalts auf die Polymereigenschaften

Der Einfluss des Photoinitiators Irgacure 1700 von Ciba zur Vernetzung der Molekülketten im Reaktionsharz auf die Molekulargewichtsverteilung des polymerisierten Thermoplasts ist in Abbildung 5-2 aufgetragen.

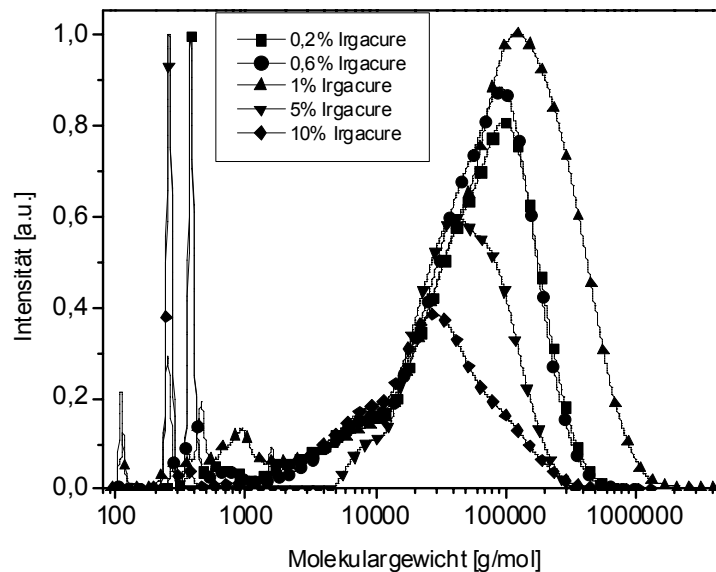


Abb. 5-2: Einfluss des Photostarteranteils auf die Molekulargewichtsverteilung von PMMA 80:20.

Bei geringen Konzentrationen des Photostarters ist die Anzahl der Molekülketten mit hohem Molekulargewicht gering. Die Anzahl der höhermolekularen Einheiten nimmt mit steigendem Initiatorgehalt zunächst zu, da mehr Starterradikale zur Polymerisationsreaktion im Reaktionsharz zur Verfügung stehen (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Einfluss des Photostartergehalts auf das mittlere Molekulargewicht.

Photostartergehalt [Gew. %]	mittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) [g/mol]
0,2	33.000
0,6	56.000
1	63.000
5	47.000
10	40.000

Allerdings zeigt sich auch, dass bei hohem Irgacureanteil der Anteil niedermolekularer Bestandteile wieder zu- und die Anzahl hochmolekularer Ketten abnimmt. Dies ist auf die hohe Anzahl freier Radikale zurückzuführen, die viele Kettenstartreaktionen hervorrufen und diese auch schnell wieder beenden, so dass vermehrt kürzere Ketten entstehen [112], [113]. Die zunehmende Kurzkettigkeit mit steigendem Photostartergehalt ab ca. 1% Irgacure ist auch in der Entwicklung der Glasübergangstemperatur zu beobachten (Abbildung 5-3).

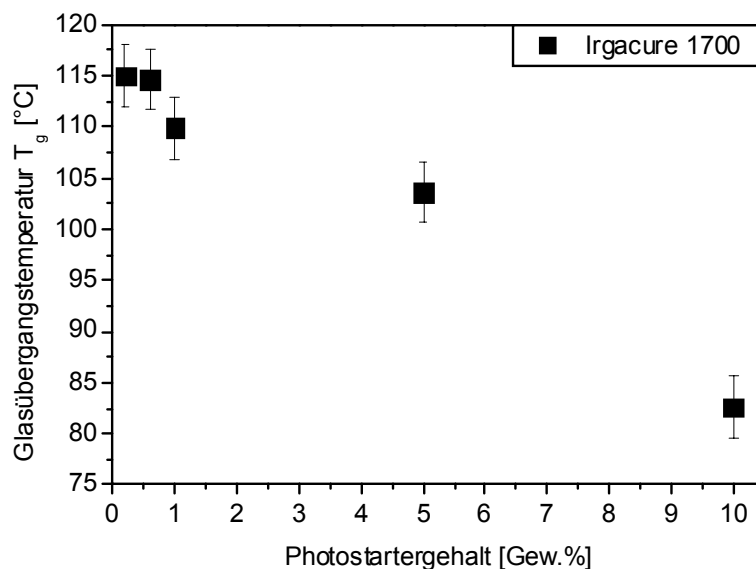


Abb. 5-3: Einfluss des Photostartergehalts auf die Glasübergangstemperatur von PMMA 80:20.

Auf Grund der mit zunehmendem Photostartergehalt sich verkürzenden Polymerketten verringert sich die thermische Stabilität des Thermoplasten, was sich in einem Absinken des Glaspunktes äußert (Abbildung 5-3) und mit bekannten Phänomenen übereinstimmt [114]. Vergleicht man die Werte der Glasübergangstemperaturen mit den für PMMA üblichen Temperaturen von 110°C - 115°C, so zeigt sich, dass ein geringer Photostarteranteil zu einer Glastemperatur in diesem Bereich führt. Unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 5-2) ergibt sich, dass ein Anteil von 1 Gew.% Irgacure 1700 als Photostarter in PMMA 80:20 am ehesten die molekularen Eigenschaften des Lucryl G77Q11 liefert.

### Thermische Nachvernetzung

Um das Reaktionsharz PMMA 80:20 stärker an die Molekulareigenschaften des Lucryls anzupassen, wurde zusätzlich zur rein lichtinduzierten Polymerisation Dilauroylperoxid als thermischer Nachvernetzer hinzugefügt. In einem Auslagerungsprozess im Anschluss an die Photopolymerisation wurden so die niedermolekularen Einheiten im PMMA 80:20 reduziert. Die thermische Nachpolymerisierung des PMMA 80:20-Thermoplasten ist deutlich zu erkennen (Abbildung 5-4). Das mittlere Molekulargewicht des thermisch nachpolymerisierten PMMA 80:20 wurde mit  $M_w = 83.000$  g/mol bestimmt.

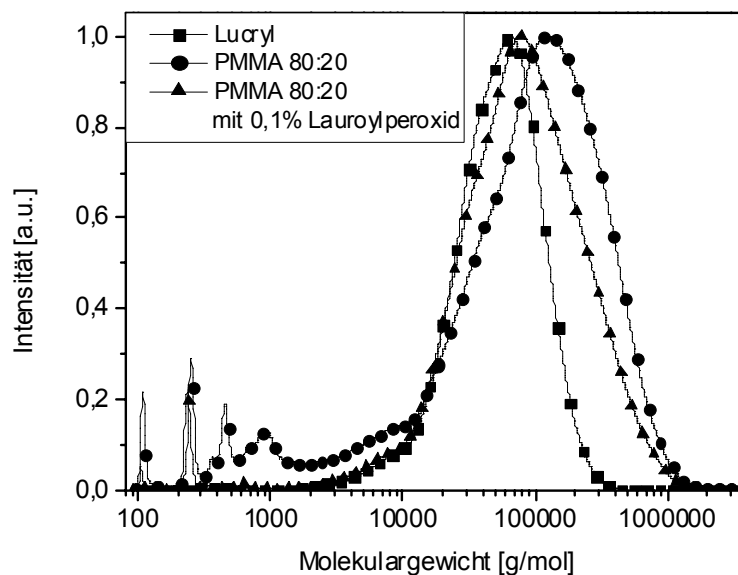


Abb. 5-4: Thermisches Nachvernetzen von PMMA 80:20 mittels Dilauroylperoxid.

Der Hauptanteil der Polymerketten von PMMA 80:20 verschiebt sich durch die Zugabe von Dilauroylperoxid hin zum Maximum von Lucryl G77Q11. Die niedermolekularen Anteile

werden im Vergleich zu Reaktionsharz ohne Peroxidzusatz deutlich reduziert. Ebenfalls werden Monomereinheiten mit einem Molekulargewicht von 100 g/mol, die ohne Zugabe des Peroxids noch vorhanden waren, zu Oligomereinheiten mit einigen hundert Gramm pro Mol Molekulargewicht vernetzt. Das aus dem Reaktionsharz resultierende thermoplastische PMMA 80:20 hat dadurch eine Molekulargewichtsverteilung, die der von Lucryl sehr ähnlich ist, so dass eine Verarbeitung mittels Spritzgießen gewährleistet werden kann.

### 5.1.2 RHEOLOGIE

#### Rotationsviskosimetrie

Mit Hilfe eines Kegel-Platte-Rheometers wurde die Rheologie der Reaktionsharz-Kompositione in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bestimmt. Dies ist ein entscheidender Faktor bei der Beurteilung der Compoundierbarkeit der Kompositmaterialien mit Hilfe eines UltraTurrax bzw. eines Hochdruckhomogenisierers. Dabei spielt bei nanoskaligen Keramikpulvern die Partikelform eine entscheidende Rolle. Zum Vergleich wurden zwei verschiedene Aluminiumoxidpulver verwendet, das  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  von Degussa und das  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$  von Nanophase (Abbildung 5-5).

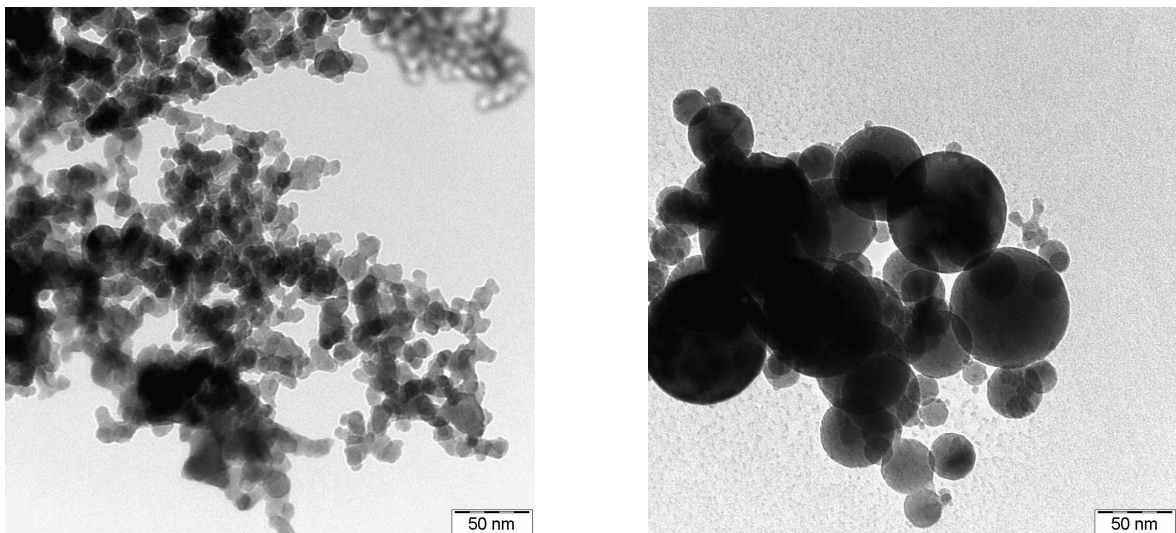


Abb. 5-5: TEM-Aufnahmen von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$  (rechts).

Die TEM-Bilder zeigen deutlich die unterschiedliche Partikelbeschaffenheit der beiden Aluminiumoxidpulver. Während die Partikel im Degussapulver  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  sehr unregelmäßig geformt sind, enthält das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von Nanophase sehr sphärische Partikel. Dieser Unterschied in der Morphologie wirkt sich auf die Verarbeitungseigenschaften der Polymer-Keramik-Kom-

posite aus, wie der Vergleich der Einflüsse des Füllgrades auf die Rheologie verdeutlicht (Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7).

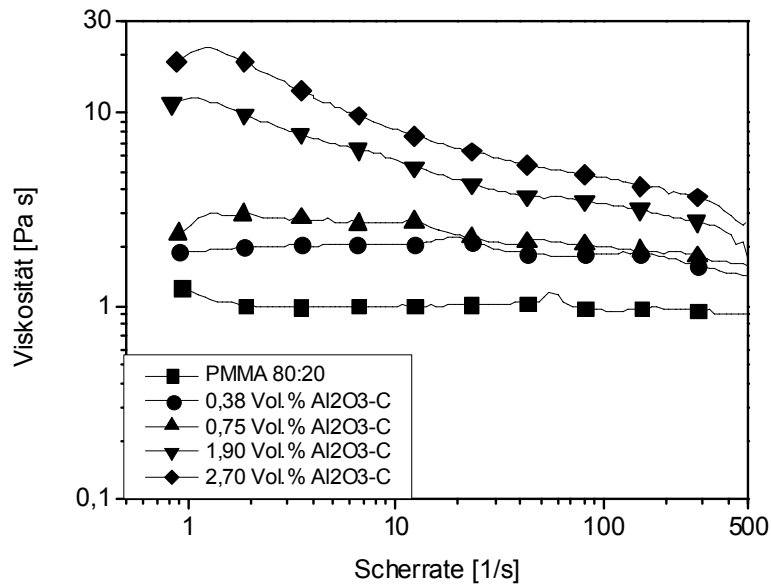


Abb. 5-6: Einfluss des Pulverfüllgrades von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  auf die Rheologie des Komposits.

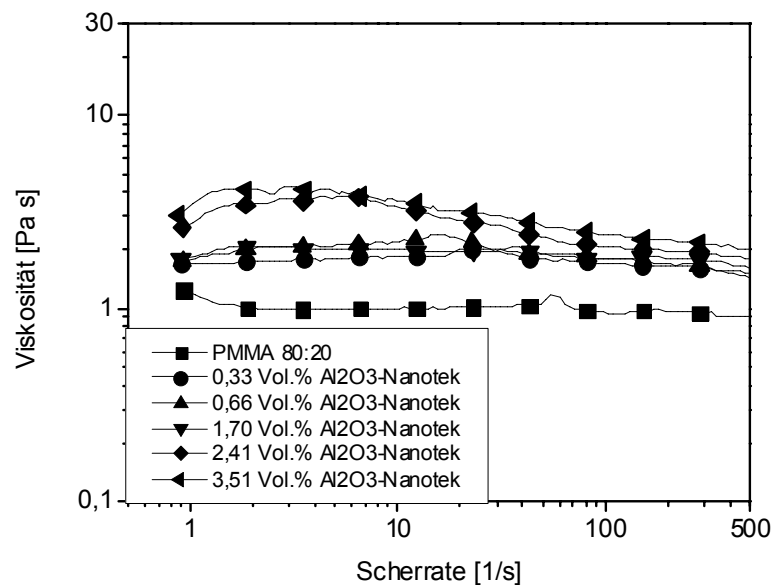


Abb. 5-7: Einfluss des Pulverfüllgrades von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$  auf die Rheologie des Komposits.

Die Viskosität der Reaktionsharz-Kompositmaterialien hängt sehr stark von der BET-Oberfläche der Partikel ab. Im Falle des kleineren und unregelmäßig geformten Aluminiumoxid-C-Pulvers mit einer BET-Oberfläche von  $107 \text{ m}^2/\text{g}$  ist der Pulverfüllgrad auf 2,70 Vol.% (entspricht 7 Gew.%) mit einer resultierenden Viskosität von 20 Pa s beschränkt. Eine wei-

tere Erhöhung des Füllstoffgehalts war nicht möglich, da keine homogene Compoundierung mehr erfolgte. Der Vergleich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek zeigt beim sphärischen Nanophase-Pulver mit einer BET-Oberfläche von  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  eine Viskosität, die bei 3,51 Vol.% (entspricht ebenfalls 7 Gew.%) Pulverfüllgrad mit  $4 \text{ Pa s}$  um einen Faktor 5 geringer ist als bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Kompositen. Der starke Einfluss des Pulverfüllgrads auf die rheologischen Eigenschaften stimmt mit den Angaben in der Literatur überein. So wurde zum Beispiel von Einstein [115], [116] für gering gefüllte Dispersionen theoretisch gezeigt, dass dispergierte Partikel die Rheologie in Abhängigkeit ihres Volumenanteils im Fluid erhöhen. Ebenso existiert ein von Thomas [117] empirisch ermittelter Zusammenhang, bei dem ebenfalls der Anstieg der Viskosität in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad beschrieben wird.

Ein gegenteiliger Effekt tritt bei der Herstellung von Polymer-Phenanthren-Kompositen auf. Hier kommt der sogenannte Weichmachereffekt von organischen Farbstoffen gelöst in Polymeren zum Tragen. Dieser Effekt bewirkt, dass die Viskosität der Polymer-Phenanthren-Komposite mit steigendem Organikfüllgrad absinkt [112]. Der Weichmachereffekt ist beim Einsatz von Phenanthren in PMMA 80:20 deutlich zu erkennen (Abbildung 5-8).

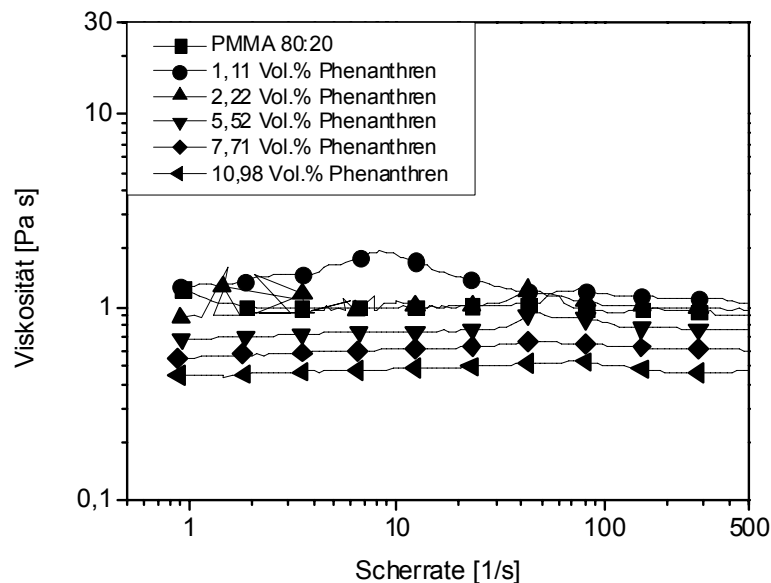


Abb. 5-8: Einfluss des Phenanthrenfüllgrades auf die Rheologie des Kompositmaterials.

Mit steigendem Füllgrad von Phenanthren im Reaktionsharz nimmt die Viskosität ab. Die Abweichungen von diesem Effekt bei geringen Phenanthrenfüllgraden sind auf Messungenauigkeiten des Kegel-Platte-Rheometers bei diesen geringen Viskositäten und Scherraten zurückzuführen. Die sehr geringen Viskositäten der PMMA-Phenanthren-Komposite er-

möglichen es, hochgefüllte Systeme herzustellen, die sich problemlos compoundieren lassen.

### Hochdruckkapillarviskosimetrie

Die Untersuchung der Schmelzrheologie von polymerisierten, thermoplastischen PMMA 80:20-Kompositen im Hochdruckkapillarrheometer bei Temperaturen oberhalb des Glaspunktes ermöglicht es, eine Aussage über die Verarbeitung der Kompositmaterialien mittels Spritzgießen zu treffen. Als Referenzmaterial diente hier wiederum Lucryl G77Q11. Die Untersuchungen wurden bei 190°C und 200°C durchgeführt, ein für die Verarbeitung im Spritzguss relevanter Temperaturbereich (Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10).

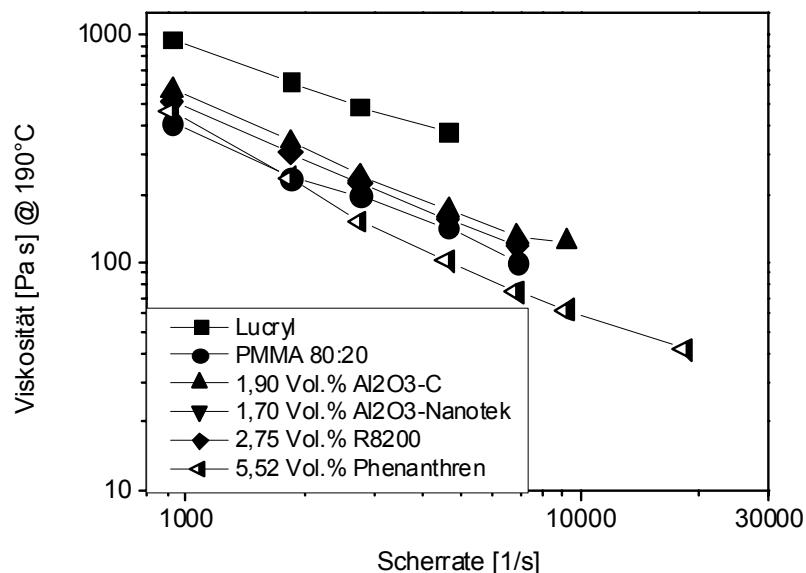


Abb. 5-9: Schmelzrheologie bei 190°C von Lucryl im Vergleich zu PMMA 80:20 und PMMA-Kompositen.

Der Einfluss der Partikelform und -größe auf die rheologischen Eigenschaften ist, verglichen mit dem Reaktionsharz, nicht so ausgeprägt erkennbar, was an der im Vergleich zum Reaktionsharz hohen Grundviskosität des Thermoplasts liegt. Abbildung 5-9 zeigt einen leichten Anstieg der Viskosität von PMMA-Keramik-Kompositen bei 190°C und ebenfalls eine Verringerung der Viskosität des PMMA-Phenanthren-Komposits. Allerdings liegen die Werte sämtlicher Komposite über den gesamten Scherratenbereich unterhalb der Viskosität von Lucryl G77Q11, was bedeutet, dass sich sowohl das ungefüllte PMMA 80:20 als auch die



Komposite mittels Spritzguss verarbeiten lassen sollten. Analog dazu wurden auch Untersuchungen bei  $T = 200^\circ\text{C}$  durchgeführt (Abbildung 5-10).

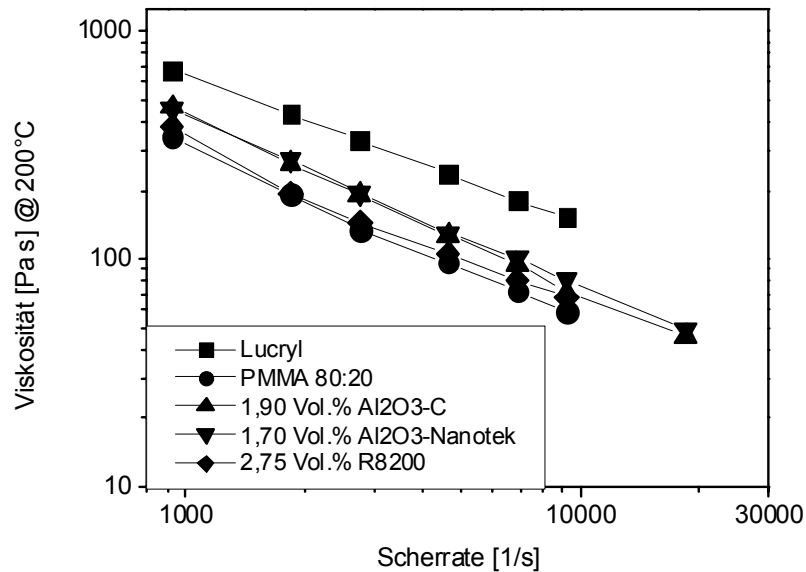


Abb. 5-10: Schmelzrheologie bei  $200^\circ\text{C}$  von Lucryl im Vergleich zu PMMA 80:20 und PMMA-Keramik-Kompositen.

Hierbei zeigte sich, dass sich die PMMA-Phenanthren-Komposite im Kapillarrheometer zersetzen, weshalb keine Messwerte ermittelt werden konnten. Dies war nicht zu erwarten, da der Schmelzpunkt von Phenanthren mit  $T_M = 98^\circ\text{C}$  und der Siedepunkt mit  $T_B = 340^\circ\text{C}$  angegeben werden [118]. Eine daraufhin durchgeführte Thermoanalyse zeigte, dass Phenanthren sich ab etwa  $T = 182^\circ\text{C}$  zu zersetzen beginnt (Abbildung 5-11).

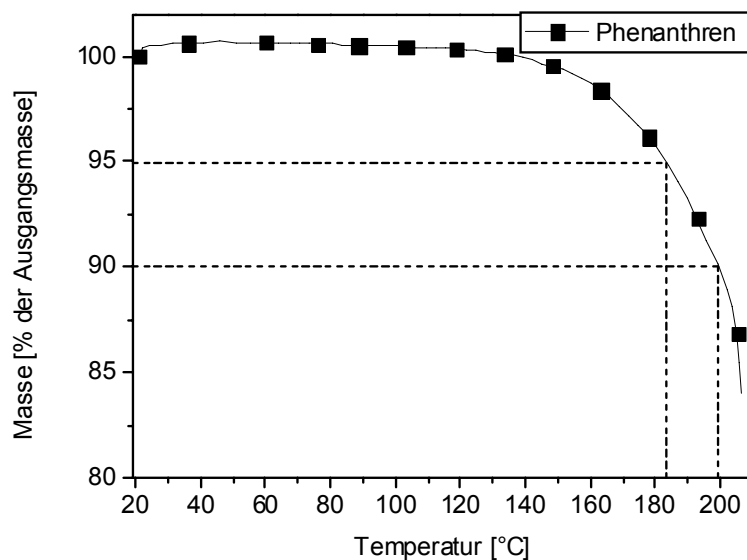


Abb. 5-11: Thermogravimetrie von Phenanthren.

Bedingt durch die kurze Verweilzeit der Komposite im Hochdruckkapillarviskosimeter hatte die Prüftemperatur von  $T = 190^\circ\text{C}$  allerdings keinen Einfluss auf die Materialzersetzung. Bei der Wahl der Spritzgießparameter von PMMA-Phenanthren-Kompositen war jedoch zu beachten, dass die lange Verweilzeit in der Förderschnecke Auswirkungen auf das Kompositmaterial hat. Daher wurde eine Maximaltemperatur von  $T = 180^\circ\text{C}$  gewählt (Tabelle 4-4). Die PMMA-Keramik-Komposite hingegen können bei Temperaturen von  $200^\circ\text{C}$  verarbeitet werden. Da hier die Viskosität geringer ist als bei  $190^\circ\text{C}$ , ist mit einer besseren Formfüllung beim Abformen zu rechnen.

### 5.1.3 GLASÜBERGANGSTEMPERATUR

Eine wichtige Rolle für die Eigenschaften von polymeren Werkstoffen spielt die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Sie ist eine der wichtigsten Kenngrößen von Polymeren und vermittelt einen Anhaltspunkt über die Formbeständigkeit des Kunststoffes bei Wärmeeinwirkung. Der Einfluss von keramischen Füllstoffe, Phenanthren und Disperse Red 1 (DR 1), das hohe nichtlinear optische Eigenschaften besitzt, auf die Glasübergangstemperatur wurde mit der Differentiellen Thermoanalyse untersucht.

#### PMMA-Keramik-Komposite

Im Fall von Aluminiumoxid als keramischem Füllstoff zeigte sich, dass der Füllgrad sowohl bei  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  von Degussa als auch bei  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$  von Nanophase keinen signifikanten Einfluss auf den Glaspunkt hat (Abbildung 5-12).

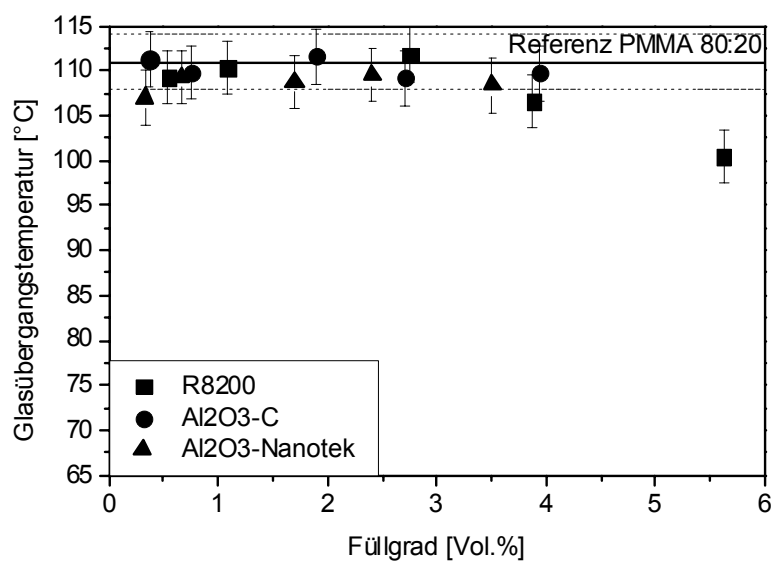


Abb. 5-12: Einfluss von keramischen Füllstoffen auf die Glasübergangstemperatur von PMMA-Keramik-Kompositen.

Ähnliches wurde von Cho und Paul [66] für Nylon-Schichtsilikat-Komposite mit einem Schichtsilikatfüllgrad von 5 Gew.% berichtet. Dort konnte ebenfalls nahezu kein Einfluss auf die Glasübergangstemperatur festgestellt werden. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, die von einer Absenkung des Glaspunktes um bis zu 25 °C bei 10 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek (entspricht 3,51 Vol.%) in einer PMMA-Matrix berichten [86], [87]. Da in den Publikationen allerdings keine genauen Verarbeitungsparameter der Aluminiumoxidpulver angegeben sind, ist es möglich, dass durch einen eventuellen Feuchteintrag auf der Oberfläche der hydrophilen Keramiken die Polymermatrix verändert wurde, so dass sich dadurch ein Einfluss auf den Glaspunkt ergab [119].

Bei PMMA-Aerosil-Kompositen ergab sich eine Absenkung des Glaspunktes um einige Grad Celsius, allerdings erst bei höheren Füllgraden ab 5 Gew.% (entspricht 2,75 Vol.%) (Abbildung 5-12). Dieses Ergebnis steht wiederum im Gegensatz zu Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen, die über einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von PMMA-Aerosil-Kompositen mit steigendem Aerosilgehalt berichten [84]. Dort erhöhte sich der Glaspunkt von 113°C bei ungefülltem PMMA auf 131°C bei 4 Gew.% hydrophobem Aerosil in der Matrix. Dies führen die Autoren auf die starke Adhäsion der PMMA-Ketten an den Partikeloberflächen zurück.

### **PMMA-Organika-Komposite**

Im Vergleich zu den sehr geringen Änderungen der Glasübergangstemperatur bei PMMA-Keramik-Kompositen haben organische Farbstoffe als Füllstoffe einen starken Einfluss auf die thermische Stabilität und damit auf die Glasübergangstemperatur der Kompositmaterialien. Der Zusammenhang zwischen dem Phenanthrenfüllgrad und dem Glaspunkt ist in Abbildung 5-13 aufgetragen.

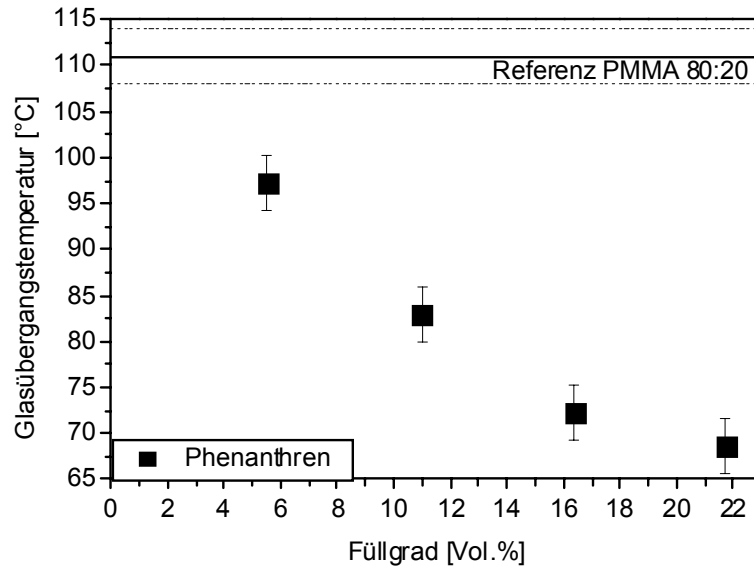


Abb. 5-13: Zusammenhang zwischen Phenanthrenfüllgehalt und Glasübergangstemperatur der jeweiligen Komposite.

Die Messungen ergaben einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem Füllstoffgehalt von Phenanthren und der resultierenden Glasübergangstemperatur der PMMA-Komposite. Dieser Weichmachereffekt führt zu einer verminderten thermischen Stabilität, wie bereits im Zusammenhang mit der Zersetzung von PMMA-Phenanthren-Kompositen im Hochdruckkapillarrheometer in Kapitel 5.1.2 erwähnt. Die geringe thermische Stabilität hat zur Folge, dass Komposite mit einem Phenanthrenanteil oberhalb von etwa 11 Vol.% (10 Gew.%) sich nicht mehr im Spritzguss verarbeiten lassen, da sie sich während des Entformvorgangs bei Umgebungstemperatur verformen.

Der nichtlinear optische Farbstoff Disperse Red 1 (DR 1) führt ebenfalls zu einem Absinken der Glasübergangstemperatur (Abbildung 5-14).

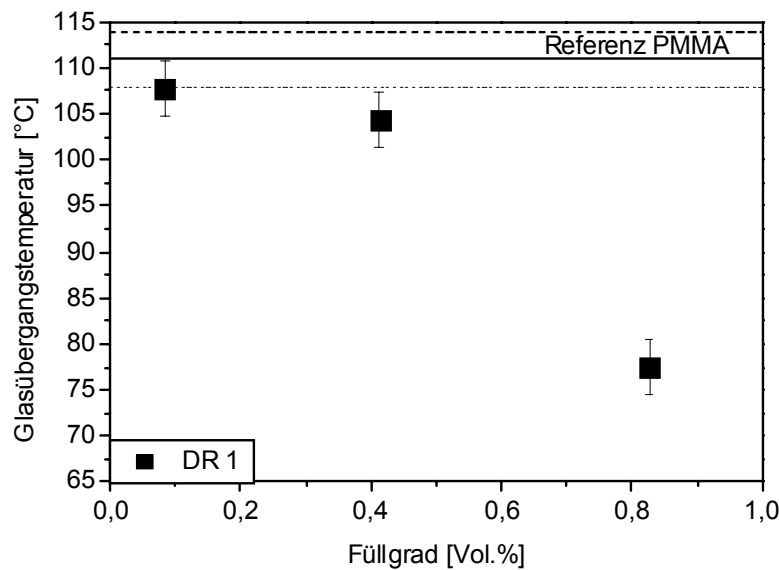


Abb. 5-14: Einfluss des Disperse Red 1-Anteils auf den Glaspunkt der PMMA-Komposite.

Bereits bei einem Füllgrad von 0,83 Vol.% (1 Gew.%) ergibt sich eine  $T_g$ -Differenz von 34 °C. Da die DR 1-Komposite nicht für die Verarbeitung mittels Spritzgießen vorgesehen sind, sondern als Reaktionsharze zur Wellenleiterbefüllung der elektrooptischen Pockelsmodulatoren dienen, ist die thermische Stabilität bei der Verarbeitung von untergeordneter Wichtigkeit. Allerdings beschränkt der niedrige Glaspunkt die Arbeitstemperatur der Pockelsmodulatoren auf Temperaturen bis etwa 50°C.

#### 5.1.4 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

##### **Zugfestigkeit**

Die Bestimmung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad ergab für Keramikpulver unterschiedliche Effekte. Kompositmaterialien mit dem hydrophoben Aerosil R8200 als Füllstoff wiesen eine starke Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom Füllgrad auf. Aerosil R8200 verfügt über eine hydrophobe Oberfläche, die bewirkt, dass sich die Partikel sehr gut in die umgebende Polymermatrix einfügen und dort als Ausgangspunkte für mehrere kurze Polymerketten dienen [120]. Dies hat eine Verringerung der mechanischen Stabilität, im vorliegenden Fall der Zugfestigkeit, zur Folge (Abbildung 5-15).

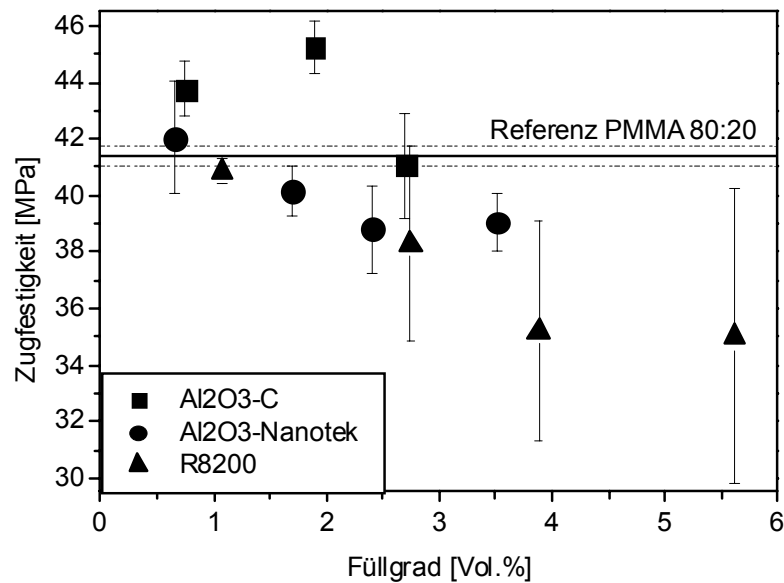


Abb. 5-15: Zugfestigkeit von PMMA-Keramik-Kompositen in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad.

Das hydrophile sphärische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek-Pulver bewirkt in der Polymermatrix zunächst keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Mit steigendem Füllgrad jedoch stört auch dieses Pulver die Matrix und führt somit zu abnehmender mechanischer Stabilität, wenngleich in weitaus geringerem Maße als R8200. Dies ist in etwa vergleichbar mit den Resultaten von Ash et al. [86], die bei 5 Gew.-%-PMMA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek-Kompositen (entspricht 1,70 Vol.-% Pulverfüllgrad) eine Abnahme der Zugfestigkeit um bis zu 15% bezogen auf ungefülltes PMMA beobachteten. Zwar ist der Einfluss der Nanotekpartikel auf die PMMA-Matrix bei den vorliegenden Untersuchungen nicht so drastisch, die Tendenz ist jedoch dieselbe. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C als Füllstoff des Kompositmaterials nimmt die Zugfestigkeit zunächst zu und dann sehr stark wieder ab. Der Grund hierfür ist die Veränderung der Kompositstruktur mit steigendem Pulverfüllgrad (Abbildung 5-16).

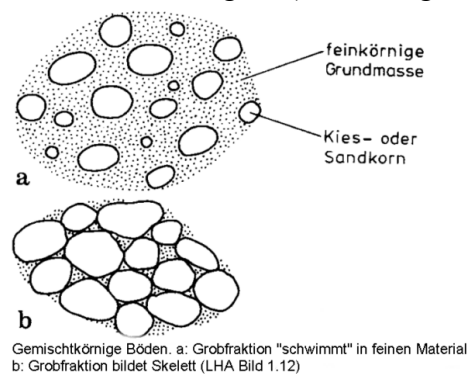


Abb. 5-16: Unterschied zwischen partikelgestütztem und matrixgestütztem Gefüge [122].

Das Verhalten des Kompositmaterials richtet sich danach, ob die keramischen Komponenten in der Polymermatrix „schwimmen“ (matrixgestützt) oder ob sie ein Skelett (korngestützt) bilden. Dies beeinflusst direkt das mechanische Verhalten wie zum Beispiel die Steifigkeit und die Elastizität. Matrixgestützte Strukturen sind plastischer als korngestützte Gefüge, die durch das Kornskelett eher zur Versprödung neigen, allerdings eine höhere Druckfestigkeit aufweisen, da sich bei Druckbelastung der stützende Einfluss des Kornskellets bemerkbar macht [121]. Der Übergang von matrix- zu korngestützten Gefügen erfolgt bei Polymer-Keramik-Kompositen mit nanoskaligem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  als Füllstoff bereits bei sehr geringen Füllgraden, da das Pulver eine sehr geringe Stampfdichte von etwa 50 g/l [123] besitzt. Bei einer Dichte von 3,2 g/l (Tabelle 5-3) ergibt sich damit ein Volumen von 15,6  $\text{cm}^3$  pro Liter, was einem Volumenfüllgrad von 1,6 % entspricht. Der in Abbildung 5-15 dargestellte Effekt der Zugfestigkeitsverminderung liegt bei einem Pulverfüllgrad von 1,9 Vol.% (entspricht 5 Gew.%), also oberhalb des Volumenanteils der Stampfdichte. Das bedeutet, dass sich die Pulverpartikel im Komposit bereits berühren und somit der Übergang vom matrix- zum partikelgestützten Gefüge bei den verwendeten Pulverfüllgraden stattfindet.

Der Einfluss von Phenanthren auf die Zugfestigkeit der Komposite ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

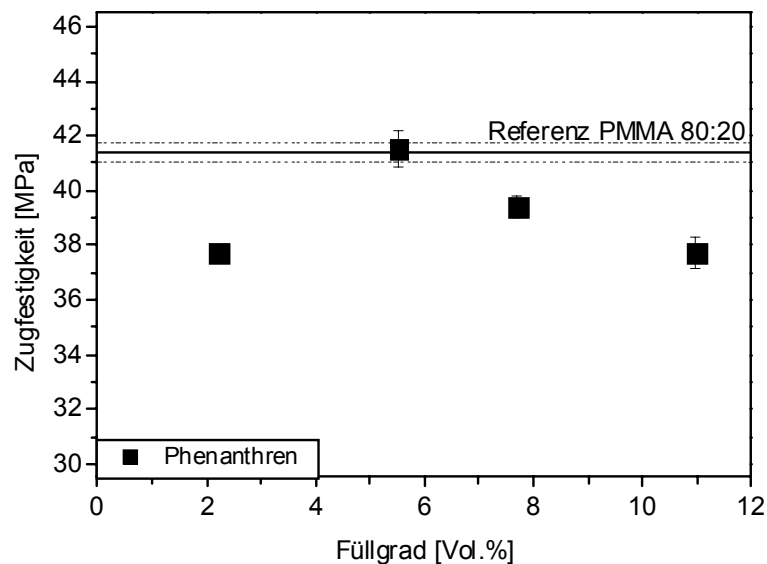


Abb. 5-17: Einfluss des Phenanthrenfüllgrads auf die Zugfestigkeit der PMMA-Komposite.

Die Zugfestigkeit von PMMA-Phenanthren-Kompositen liegt zunächst auf demselben Niveau wie die von ungefülltem PMMA 80:20 und sinkt ab einem Füllgrad von 5,52 Vol.% (5 Gew.%) unter die Zugfestigkeit von ungefülltem PMMA 80:20 (Abbildung 5-17). Die

drastisch verringerte Zugfestigkeit bei einem Phenanthrenanteil von etwa 2 Vol.% kann mehrere Ursachen haben. Es können sich durch die Verarbeitung in der Spritzgießmaschine Lunker in der Zugprobe befunden haben, die das Messergebnis verfälschten. Weiterhin ist es möglich, dass die Proben mit einem bereits relativ geringen Glaspunkt verglichen zu ungefülltem PMMA 80:20 zu warm entformt wurden, wodurch sie sich verzogen, so dass eine axiale Krafteinwirkung während des Zugversuchs nicht gewährleistet war.

### Elastizitätsmodul

Bei einachsiger Belastung ist der Elastizitätsmodul das Verhältnis aus Zugspannung und Materialdehnung im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Viele Arbeitsgruppen berichten von einem Anstieg des E-Moduls nach Zugabe eines nanoskaligen Füllstoffs in eine Polymermatrix ([64], [85], [90], [92], [93], [94], [95], [96]). In Abbildung 5-18 sind die Abhängigkeiten der E-Moduln von PMMA 80:20-Keramik- und PMMA 80:20-Phenanthren-Kompositen graphisch dargestellt.

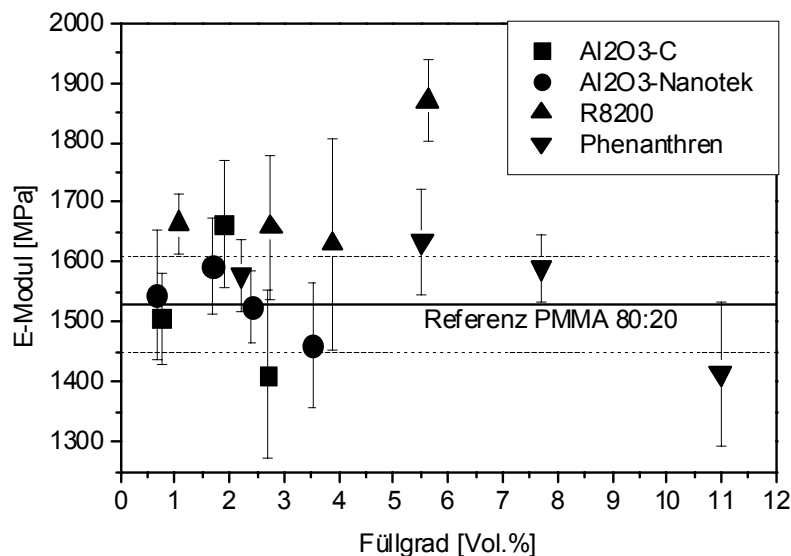


Abb. 5-18: E-Moduln von PMMA-Kompositen in Abhängigkeit des jeweiligen Dotierstoffanteils.

Es ist zu erkennen, dass die Dispergierung von Füllstoffen in PMMA 80:20 im Rahmen der Streuung der Messwerte keinen nennenswerten Effekt auf die E-Moduln der Polymerkomposite hat, mit Ausnahme der PMMA-R8200-Komposite. Jedoch finden sich Literaturstellen, die von einem starken Absinken der E-Moduln bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek als Füllmaterial in PMMA berichten [86]. Allerdings sind diese Messergebnisse nicht einheitlich, da dort zu-



nächst der E-Modul um 20% absinkt, um mit steigendem Pulverfüllgrad wieder zuzunehmen.

### Versprödung

Die Zugfestigkeit nimmt mit steigendem Pulverfüllgrad ab (Abbildung 5-15). In gleichem Maß steigt der E-Modul der PMMA-R8200-Komposite mit zunehmendem Pulverfüllgrad an (Abbildung 5-18). Zusätzlich zeigt sich eine Versprödung des Polymerkomposits mit zunehmendem Pulveranteil (Abbildung 5-19). Auf Grund der verwendeten Messapparatur geben die Kurvenverläufe in Abbildung 5-19 nicht den realen Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Zusammenhangs wieder. Vielmehr handelt es sich um den Verlauf der Messwerte der eingesetzten Kraftmessdose, so dass die Werte nach dem Materialbruch nicht der verbleibenden Dehnung der Zugproben entsprechen sondern der maximalen Dehnung im Moment des Bruchs.

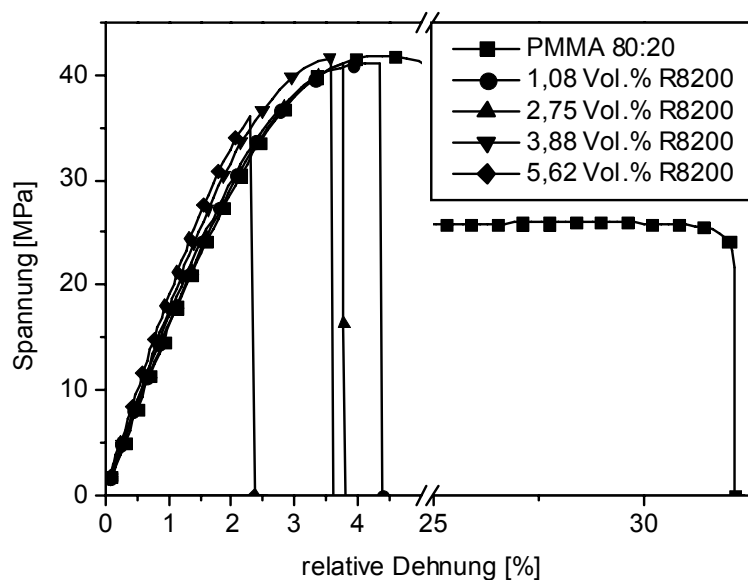


Abb. 5-19: Versprödung von PMMA-Aerosil-Kompositen in Abhängigkeit des Füllgrads.

Die Dehnung beim Bruch der ungefüllten PMMA 80:20-Zugprobe beträgt bei der aufgeführten Messung etwa 32 %. Bereits bei geringen Füllgraden von 1,08 Vol.% (2 Gew.%) sinkt dieser Wert auf eine Dehnung  $\epsilon$  kleiner als 5 %. Bei 5,62 Vol.% (10 Gew.%) Partikelanteil in der Polymermatrix beträgt die Dehnung bis zum Bruch nur noch etwas über 2 %. Diese Messergebnisse stimmen mit den Ergebnissen anderer Gruppen überein, die ebenfalls von einer massiven Versprödung ihrer Komposite berichten ([90], [92], [95]). So ist bei Agag et al. [95] eine Abnahme der Bruchdehnung von 30 % der Länge bei ungefülltem Polyimid auf

0,9 % bei einem Füllstoffgehalt von 3 Gew.% beobachtet worden. Die drastische Materialversprödung bereits bei geringen Füllstoffgehalten führt dazu, dass die Kompositmaterialien in den angestrebten optischen Bauelementen vor mechanischen Einflüssen ihrer Umgebung geschützt werden müssen, da anderenfalls die Funktionstüchtigkeit der mikrooptischen Bauelemente nicht gewährleistet werden kann.

### 5.1.5 WÄRMEAUSDEHNUNG

Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Kern- und Mantelmaterial eines polymeren Wellenleiterbauelements führen bei einer Temperaturwechselbelastung zu Spannungen im Bauteil, die Verformungen oder Risse verursachen [20]. Die Messungen des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden bei Temperaturen zwischen 35°C und 70°C durchgeführt. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA 80:20 bzw. Lucryl G77Q11 wurden zu  $127 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $78 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Der große Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten ist auf die im PMMA 80:20 vorhandenen, nach der Polymerisation nicht vollkommen vernetzten, niedermolekularen Oligomeranteile zurückzuführen, die ein größeres partielles freies Volumen besitzen als lange Molekülketten und damit gemäß Gleichung 5.1 einen größeren Einfluss auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  haben [114].

$$f = f_g + (T - T_g) \cdot \alpha_f \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet  $f$  das partielle freie Volumen,  $f_g$  das partielle freie Volumen unterhalb der Glasübergangstemperatur,  $T$  die absolute Umgebungstemperatur,  $T_g$  den Glaspunkt in Kelvin und  $\alpha_f$  den Wärmeausdehnungskoeffizienten unterhalb  $T_g$ .

Die Beeinflussung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Keramik-Kompositen hängt neben den intrinsischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Keramikpulver (Tabelle 5-3) von der Partikelform bzw. -oberflächenbeschaffenheit ab, wie an Polyimid-Schichtsilikat-Kompositen bzw. Polymer-Glasfaserkompositen von mehreren Arbeitsgruppen gezeigt wurde [88], [89], [91].

Tabelle 5-3: Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Keramikpulver [124].

Keramik	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärmeausdehnungskoeffizient [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	3,2	6,4 - 8,2 (Wert für Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> allgemein)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanotek	3,6	6,4 - 8,2 (Wert für Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> allgemein)
R8200	2,2	7 - 9 (Wert für SiO <sub>2</sub> allgemein)

Wie in Tabelle 5-3 dargestellt, besitzt SiO<sub>2</sub> einen leicht höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Aluminiumoxid und beeinflusst daher die Absenkung der Wärmeausdehnung des Komposits am geringsten. Außerdem fügt Aerosil R8200 sich auf Grund seiner hydrophoben Partikeloberfläche am besten in die Polymermatrix ein und verursacht somit die geringsten Störungen der Matrix. Setzt man für die Wärmeausdehnung von R8200 einen mittleren Wert von  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  an und berechnet mit Hilfe einer einfachen Mischungsregel den Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Aerosil-Kompositen in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades, so erhält man die in Tabelle 5-4 dargestellte Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten vom Pulveranteil.

Tabelle 5-4: Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Aerosil-Kompositen vom R8200-Füllgrad.

Pulverfüllgrad [Gew.%]	Pulverfüllgrad [Vol.%]	$\alpha$ berechnet [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ gemessen [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
2	1,08	125	125 ± 13
5	2,75	123	117 ± 12
7	3,88	122	116 ± 12
10	5,62	120	115 ± 12

Die berechneten Werte für PMMA-Aerosil-Komposite stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit der Dilatometrie gut mit den gemessenen Werten überein (Tabelle 5-4). Für die beiden Aluminiumoxidpulver Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek ergeben sich stärkere Einflüsse auf die Wärmeausdehnung der Kompositmaterialien als für R8200 (Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6).

Tabelle 5-5: Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen in Abhängigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Anteils.

Pulverfüllgrad [Gew.%]	Pulverfüllgrad [Vol.%]	$\alpha$ berechnet [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ gemessen [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
2	0,75	126	100 ± 10
5	1,90	124	91 ± 9
7	2,70	123	76 ± 8

Tabelle 5-6: Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek-Kompositen in Abhängigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek-Anteils.

Pulverfüllgrad [Gew.%]	Pulverfüllgrad [Vol.%]	$\alpha$ berechnet [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ gemessen [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
2	0,66	126	101 ± 10
5	1,70	125	101 ± 10
7	2,41	124	100 ± 10
10	3,51	122	98 ± 10

Dies liegt zum einen am geringeren Wärmeausdehnungskoeffizient von Aluminiumoxid verglichen mit SiO<sub>2</sub> und zum anderen an der Inkompatibilität der hydrophilen Pulverpartikel mit der hydrophoben Polymermatrix. Beides führt zu einer Absenkung der Wärmeausdehnungskoeffizienten, die stärker ausgeprägt ist als die theoretisch mit einem mittleren  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  berechnete Absenkung.

Der tatsächliche Einfluss der nanoskaligen Keramikpartikel ist also größer als der theoretisch berechnete. Dies ist auf die sehr große spezifische Oberfläche der Pulverteilchen und dem damit verbundenen großen freien Volumen zurückzuführen [125], denn der Wärmeausdehnungskoeffizient hängt direkt vom freien Volumen ab [114]. Deutlich wird dieser Einfluss beim Vergleich der Messergebnisse der beiden unterschiedlichen Aluminiumoxidpulver. Der Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Kompositmaterialien ist nicht so ausgeprägt wie der Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, da die spezifische Oberfläche von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek und damit das freie Volumen im Komposit nicht so groß ist wie im Falle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C als Füllstoff. Das bedeutet, dass die sphärischen Partikel des

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek-Pulvers mit ihrer im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C geringeren spezifischen Oberfläche eine geringere Auswirkung auf die Änderung der Wärmeausdehnung der entsprechenden Komposite besitzen als die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Partikel mit der höheren spezifischen Oberfläche. Die Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten von PMMA-Phenanthren-Kompositen von der Phenanthrenkonzentration wurde ebenfalls im Temperaturbereich zwischen  $35^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  bestimmt (Abbildung 5-20). Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Phenanthren ist in der Literatur nicht einheitlich definiert. So berichten Arndt et al. [126] von einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $2 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , während Peters et al. [127] einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  angeben.

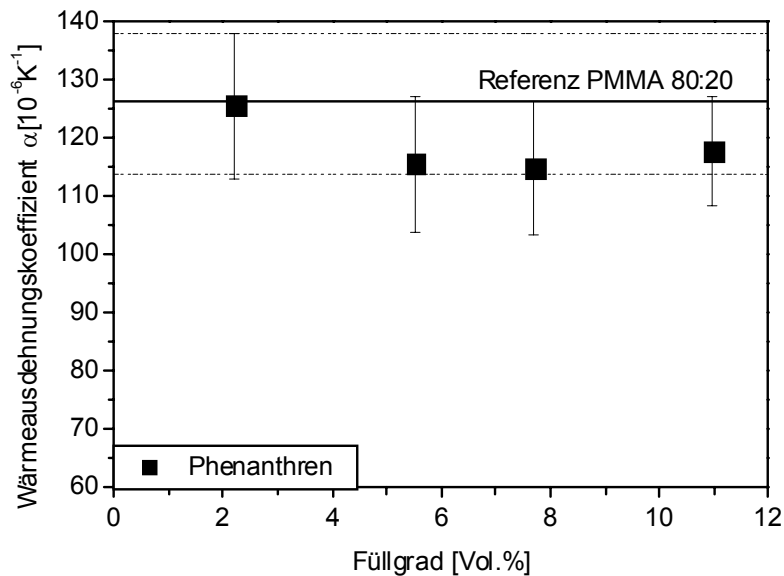


Abb. 5-20: Einfluss des Phenanthrenanteils auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von PMMA-Phenanthren-Kompositen zwischen  $35^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$ .

Geht man von einem Mittelwert der Ausdehnungskoeffizienten aus, so liegt dieser in der Größenordnung von undotiertem PMMA 80:20, so dass kein Effekt auf den Glaspunkt zu erwarten ist, was die Messergebnisse in Abbildung 5-20 bestätigen.

### 5.1.6 TEMPERATURABHÄNGIGE MATERIALBELASTUNG

Aus den Zugversuchen und Messungen der Wärmeausdehnungskoeffizienten lassen sich nun nach Timoshenko [128] die im Material auftretenden temperaturinduzierten Spannungen ermitteln. Dazu wird angenommen, dass die PMMA-Nanokomposite als Kernmaterial eines Lichtwellenleiters verwendet werden. Die temperaturinduzierten Spannungen  $\sigma_K$  im Wellenleiterkern können durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von

Mantel und Kern ( $\alpha_M$  und  $\alpha_K$ ), durch die E-Moduln von Mantel- bzw. Kernmaterial ( $E_M$  bzw.  $E_K$ ), durch die jeweilige Dicke von Mantel und Kern ( $h_M$  und  $h_K$ ) und durch die Temperaturdifferenz zwischen spannungsfreier Ausgangstemperatur  $T_0$  und Betriebstemperatur  $T$  beschrieben werden (Gleichung 5.2):

$$\sigma_K = \frac{E_K \cdot (\alpha_M - \alpha_K) \cdot (T - T_0)}{1 + \frac{E_K h_K}{E_M h_M}} \quad (5.2)$$

Beispielhaft sei hier die Berechnung für PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite mit einem Füllstoffgehalt von 0,75 Vol.% (2 Gew.%) durchgeführt. Dabei dient das Polymer-Komposit als Kernmaterial und unmodifiziertes PMMA 80:20 als Mantelmaterial. Die E-Moduln  $E_K$  bzw.  $E_M$  betragen in diesem Fall etwa jeweils 1550 MPa (Abbildung 5-18). Bei einer Temperaturdifferenz  $\Delta T = (T - T_0)$  von  $(70^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 50 \text{ K}$  und einer Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  von etwa  $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich bei einem Kerndurchmesser von  $9 \text{ }\mu\text{m}$  und einer Mantelstärke von  $500 \text{ }\mu\text{m}$  folgender Zusammenhang (Gleichung 5.3):

$$\sigma_K = \frac{1550 \text{ MPa} \cdot (30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}) \cdot 50 \text{ K}}{1 + \frac{1550 \text{ MPa} \cdot 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{1550 \text{ MPa} \cdot 500 \cdot 10^{-6} \text{ m}}} \quad (5.3)$$

$$\sigma_K \approx 2,3 \text{ MPa} \quad (5.4)$$

Die temperaturinduzierte Spannung liegt damit weit unter den durch Zugversuche ermittelten Maximalspannungswerten von  $\sigma \approx 40 \text{ MPa}$ , so dass bei diesen Füllgraden keine thermisch induzierten Spannungsrisse in einem mikrooptischen Bauelement zu erwarten sind.

### 5.1.7 TRANSMISSION IM NIR

Um die Ergebnisse der optischen Charakterisierungen des Transmissionsvermögens sowie des Brechungsindex konform zur vorhandenen Literatur darzustellen, werden die Füllgrade der Komposite nicht in Volumenprozent sondern in Gewichtsprozent angegeben. Um eine direkte Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der thermomechanischen Analysen zu ermöglichen, erfolgt jedoch auch eine Darstellung der wichtigsten Ergebnisse in Volumenanteilen des Füllstoffs in der Polymermatrix.

Für Anwendungen in mikrooptischen Bauteilen ist es essenziell, dass die zum Einsatz kommenden Kompositmaterialien eine hohe optische Transparenz besitzen, um eine möglichst

verlustarme Lichtleitung und damit Signalübertragung zu ermöglichen. Da der Schwerpunkt der Arbeiten auf Anwendungen im Telekommunikationswellenlängenbereich um 1550 nm lag, werden die Messergebnisse zu optischen Eigenschaften im sichtbaren Wellenlängenbereich von 633 nm in Kapitel 5.5 behandelt.

Von Interesse war vor allem der Einfluss der beiden verwendeten Dispergiermethoden des Hochgeschwindigkeitsrührers UltraTurrax (UT) bzw. des Hochdruckhomogenisierers (HPH) auf die Transmissionseigenschaften von PMMA-Keramik-Kompositen. Bei beiden Methoden werden im Ausgangspulver vorhandene Agglomerate aufgebrochen und gleichmäßig im Reaktionsharz verteilt. Bei der Herstellung von PMMA-Phenanthren-Kompositen kam ausschließlich der UltraTurrax zum Einsatz, da Phenanthren sich im Reaktionsharz löst und keine Deagglomerierung stattfinden muss. Der Einfluss der Dispergiermethode, mit der die Keramiken in das Reaktionsharz eingearbeitet wurden, ist in Abbildung 5-21 bzw. Abbildung 5-22 deutlich zu erkennen.

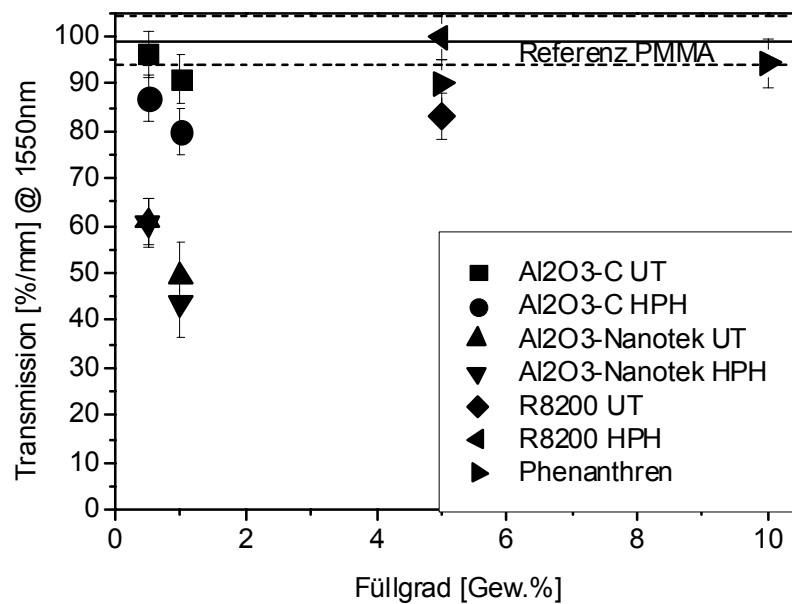


Abb. 5-21: Transmissionen von Polymer-Keramik-Kompositen und Polymer-Phenanthren-Kompositen bei  $\lambda=1550$  nm (Füllstoffgehalte in Gewichtsprozent).

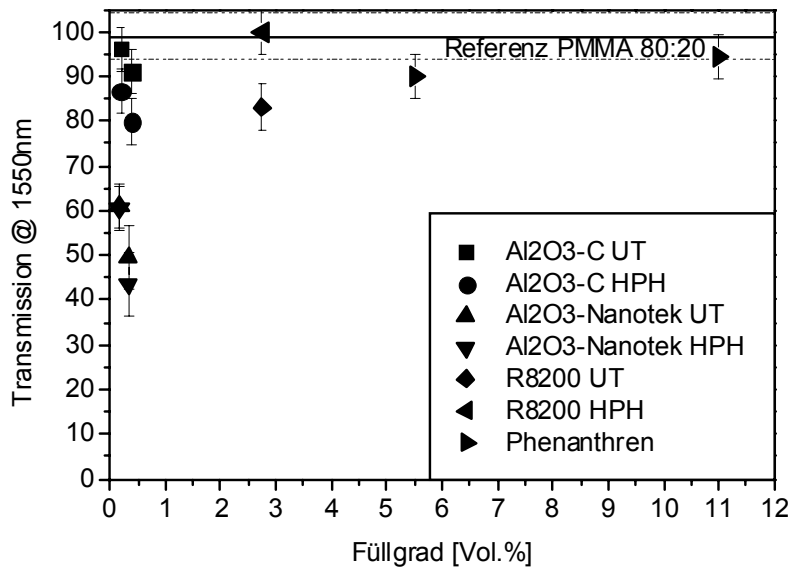


Abb. 5-22: Transmissionen von Polymer-Keramik-Kompositen und Polymer-Phenanthren-Kompositen bei  $\lambda=1550$  nm (Füllstoffgehalte in Volumenprozent).

Bei der Verwendung eines UltraTurrax zur Dispergierung von hydrophilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern in das Reaktionsharz ist die resultierende optische Dämpfung geringer als bei der Verwendung des HPH zum Dispergieren. Den gegenteiligen Effekt zeigen PMMA-Komposite mit hydrophobem Aerosil R8200, bei denen die Verwendung des HPH mit einer Verbesserung der Transmission einhergeht. Der Grund für diesen Effekt ist in der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Keramikpulver begründet. Während die beiden verwendeten Aluminiumoxide hydrophile Partikeloberflächen besitzen, ist das Aerosil R8200 vom Hersteller mit einer hydrophoben Oberflächenbeschichtung versehen. Beim Dispergieren mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers werden die Partikelagglomerate stärker aufgebrochen als bei der Dispergierung mit dem UltraTurrax. Besitzen die Keramikpartikel eine hydrophobe Oberfläche, so sind sie eher zur ebenfalls hydrophoben Polymermatrix kompatibel als Partikel mit hydrophiler Oberfläche. Dies führt bei den hydrophilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern auf Grund der nach dem Deagglomerieren erhöhten spezifischen Oberfläche zu einer verstärkten Reagglomerierung durch Abstoßung der Partikel in der Polymermatrix bzw. gegenseitige Anziehung der polaren Aluminiumoxidpartikel. Diese Reagglomerierung ist umso stärker, je kleiner die dispergierten Partikel im Reaktionsharz vorliegen [96]. Daher ist die Transmission der PMMA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komposite mit den polaren Aluminiumoxidpartikeln in der Matrix nach der Dispergierung mit dem Hochdruckhomogenisierer geringer als nach dem



Einsatz des UltraTurrax. Dieser Effekt für  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  wird durch repräsentative TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-23 gezeigt.

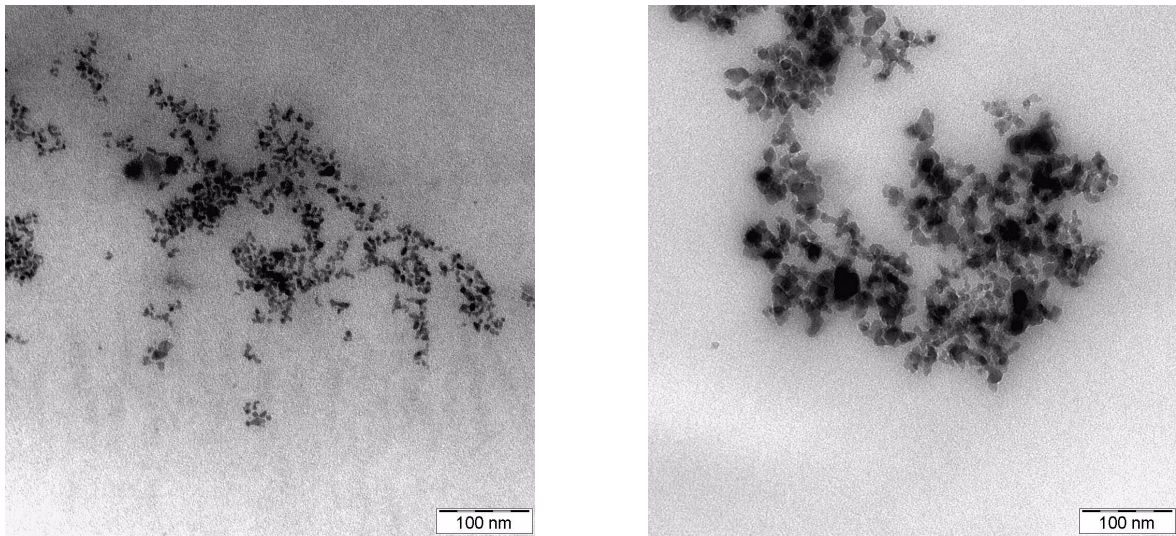


Abb. 5-23: TEM-Aufnahmen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  dispergiert mit UltraTurrax (links) und HPH (rechts) [129].

Zu erkennen ist die eher lockere Partikelverteilung nach dem Dispergieren mit Hilfe des UltraTurrax im Vergleich zu dem mit dem HPH hergestellten Komposit. Die größeren Agglomerate beim Einsatz des HPH führen auf Grund erhöhter Rayleigh-Streuung zu erhöhtem Dämpfungsverlust der Komposite. Die hydrophobe Oberflächenmodifikation der Aerosilpartikel hat den entgegengesetzten Effekt zur Folge (Abbildung 5-24).

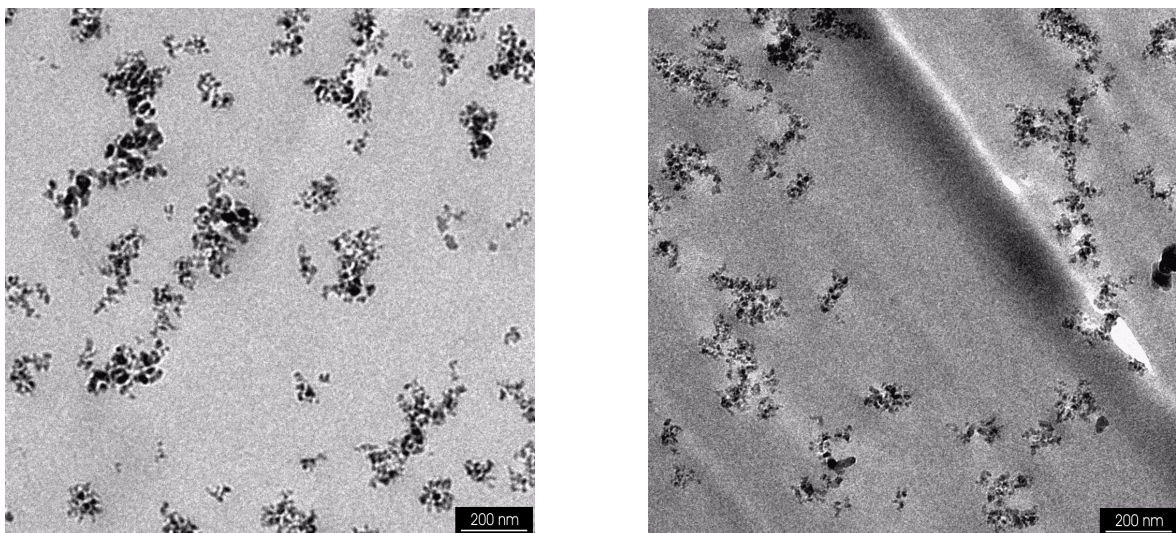


Abb. 5-24: TEM-Aufnahmen Aerosil R8200 dispergiert mit UltraTurrax (links) und HPH (rechts).

Die deagglomerierten hydrophoben Keramikpartikel reagglomerieren sehr viel weniger, da sie keine Abstoßungstendenz mit der umgebenden Polymermatrix zeigen. Dies führt dazu, dass bessere Deagglomeration mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers zu verminderter optischer Dämpfung führt, denn die optische Dämpfung von Polymer-Keramik-Kompositen wird im Wesentlichen von der Lichtstreuung an den im Polymer eingeschlossenen Partikeln bestimmt und diese Lichtstreuung hängt, wie von Graf [20], Ajayan et al. [61] und Kerker [130] gezeigt, vom Partikeldurchmesser ab.

Bei PMMA-Phenanthren-Kompositen liegt selbst bei hohen Füllgraden die Transmission im Bereich von undotiertem PMMA (Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22).

### 5.1.8 OBERFLÄCHENMODIFIKATION HYDROPHILER $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PULVER

Zur Anpassung der hydrophilen, polaren Aluminiumoxidpulver an die hydrophobe, unpolare Polymermatrix wurde die polare Partikeloberfläche mit einem zu PMMA kompatiblen Silan beschichtet. Durch die Silanisierung der Aluminiumoxidpulver kann eine Steigerung der Transmission um 10 Prozentpunkte von 79,9 %/mm auf 89,9 %/mm bei der Dispergierung mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers erreicht werden (Tabelle 5-7). Beim Einsatz des HPH werden die Agglomerate sehr gründlich aufgebrochen und die silanisierten Partikel werden homogen in der Matrix verteilt.

Tabelle 5-7: Vergleich Transmission silanierte und unsilanierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C Pulver bei  $\lambda=1550$  nm.

<b>Komposit</b>	<b>Transmission [%/mm] @ 1550 nm</b>	<b>Dämpfung [dB/mm]</b>
1 Gew.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C UT	91,0	0,41
1 Gew.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C HPH	79,9	0,97
1 Gew.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C silaniert HPH	89,9	0,46

Allerdings zeigt Tabelle 5-7 auch, dass die Transmissionswerte der unbehandelten Pulver bei der Dispergierung mit dem UltraTurrax besser sind als die Transmissionswerte der hydrophobisierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Pulver, die mit Hilfe des HPH dispergiert wurden. Daher wurde von einer weiteren Oberflächenbehandlung der Aluminiumoxidpulver Abstand genommen.

## 5.1.9 BRECHUNGSINDEXÄNDERUNG IM NIR

**Polymer-Keramik-Komposite**

Der Einfluss von nanoskaligen Keramikpulvern auf den Brechungsindex der Polymer-Keramik-Komposite hängt stark von der verwendeten Dispergiermethode ab (Abbildung 5-25 bzw. Abbildung 5-26).

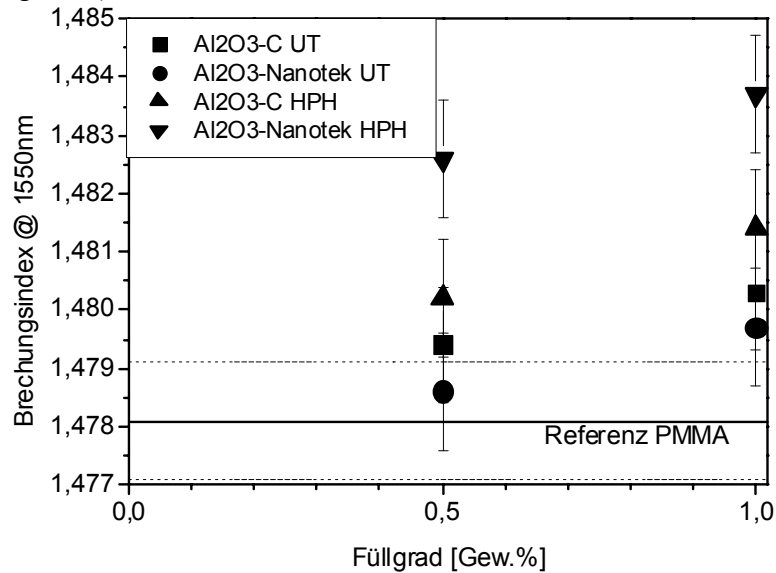


Abb. 5-25: Brechungsindexanhebung im nahen infraroten Wellenlängenbereich durch nanoskalige Keramikpulver.

Abbildung 5-25 zeigt diesen Effekt für nanoskaliges Aluminiumoxidpulver mit einem intrinsischen Brechungsindex von 1,76. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Polymer-Keramik-Komposite, die mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers (HPH) hergestellt wurden, eine größere Änderung des Brechungsindex zeigen. Um Totalreflexion im Wellenleiterkanal zu erreichen, ist ein Brechungsindexunterschied zwischen Kern und Mantel von wenigen Tausendsteln notwendig. Bei Dispergierung von 1 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek-Pulver mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers konnte eine Brechungsindexanhebung von  $5,6 \times 10^{-3}$  Einheiten erreicht werden. Durch Zugabe von 1 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C zum Reaktionsharz PMMA 80:20 wurde bei Verwendung des UltraTurrax ein Brechungsindex von 1,4803 erreicht, bei der Dispergierung mit Hilfe des HPH eine Brechzahl von 1,4814. Dies entspricht einer Anhebung der Brechungsindizes um  $2,2 \times 10^{-3}$  bzw.  $3,3 \times 10^{-3}$  Einheiten verglichen mit ungefülltem PMMA 80:20 (Brechungsindex 1,4781) und erfüllt damit die Anforderung an den für Totalreflexion benötigten Brechzahlunterschied zwischen Kern und Mantel.

Durch Verwendung von nanoskaligem Aerosil R8200 mit einem intrinsischen Brechungsindex von 1,45 als keramischem Dotierstoff kann der Brechungsindex der Polymer-Keramik-Komposite verringert werden (Abbildung 5-26).

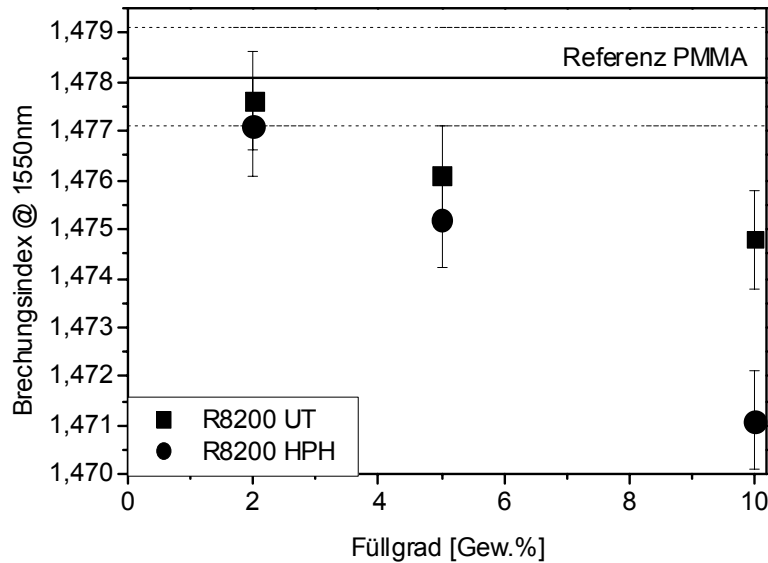


Abb. 5-26: Brechungsindexabsenkung im nahen infraroten Wellenlängenbereich durch nanoskaliges Aerosil R8200.

Da beim HPH im Vergleich zum Hochgeschwindigkeitsrührer Ultra Turrax die Reaktionsharz-Keramik-Dispersion mit höheren Scherraten homogenisiert wird, werden vorhandene Keramikagglomerate besser aufgebrochen und die unpolaren Aerosilpartikel homogener im Reaktionsharzkomposit verteilt, was einen stärkeren Einfluss auf den resultierenden Brechungsindex zur Folge hat, wie in Abbildung 5-26 deutlich zu erkennen ist. Die minimal erzielbaren Werte der Brechungsindizes liegen für die Verwendung des HPH bei 1,4711 mit 10 Gew.% R8200 in der Polymermatrix und bei 1,4752 mit 5 Gew.% R8200 im Reaktionsharz. Dies entspricht einem Unterschied im Brechungsindex von  $7 \times 10^{-3}$  bzw.  $2,9 \times 10^{-3}$  Einheiten. Das bedeutet, dass die PMMA-R8200-Komposite als Mantelmaterial in Verbindung mit undotiertem PMMA im Wellenleiterkern verwendet werden können.

### Polymer-Organika-Komposite

Im Gegensatz zu den Polymer-Keramik-Kompositen, die sowohl eine Anhebung als auch eine Absenkung des Brechungsindex des Komposits ermöglichen, bewirkt die Dotierung des Reaktionsharzes mit Phenanthren und Disperse Red 1 ausschließlich eine Brechungsindexerhöhung (Abbildung 5-27 bzw. Abbildung 5-28).

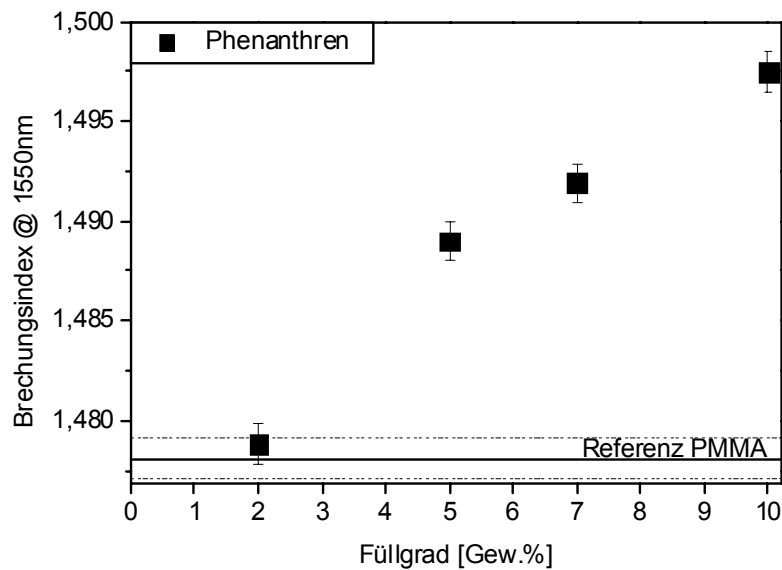


Abb. 5-27: Brechungsindexerhöhung bei  $\lambda=1550\text{ nm}$  in Abhängigkeit der Phenanthrenkonzentration in einem PMMA-Phenanthren-Komposit.

Der Brechungsindex von Polymer-Phenanthren-Kompositen hängt nahezu linear vom Phenanthrenfüllgrad ab (Abbildung 5-27). Die PMMA-Phenanthren-Kompositmaterialien zeigen einen großen Anstieg des Brechungsindexes von bis zu  $1,7 \times 10^{-2}$  Einheiten bei 10 Gew.% Phenanthren im Komposit. Dieser Anstieg der Brechzahl ist für monomodale Lichtwellenleiter ungeeignet, so dass nur geringe Konzentrationen Phenanthren benötigt werden, um mikrooptische Bauelemente herzustellen. Die großen Brechungsindexunterschiede bei höheren Phenanthrenanteilen können allerdings zum Beispiel für die Herstellung von freistrahloptischen Bauteilen, wie Linsen und Prismen eingesetzt werden.

Für die Anwendung in aktiven, elektrooptischen Bauelementen, wie zum Beispiel Pockelszellen, wurden PMMA-DR 1-Komposite verwendet. Der Einfluss des Disperse Red 1-Anteils auf den Brechungsindex ist in Abbildung 5-28 dargestellt.

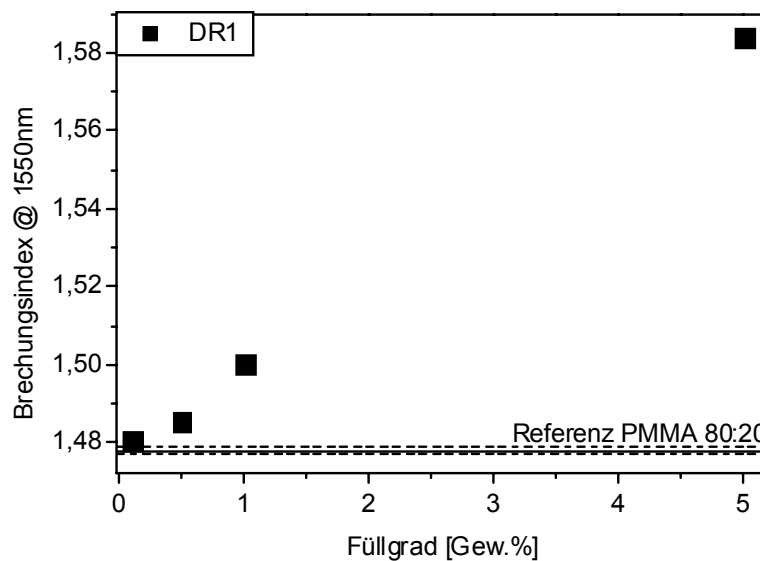


Abb. 5-28: Brechungsindexerhöhung bei  $\lambda=1550\text{ nm}$  in Abhängigkeit der Disperse Red 1-Konzentration in einem PMMA-DR 1-Komposit.

Es ist ein sehr großer Anstieg im Brechungsindex auf Werte bis zu 1,5841 bei 5 Gew.% DR 1 (4,13 Vol.%) zu erkennen. Allerdings haben diese Komposite bereits ab Füllgraden von 1 Gew.% (0,83 Vol.%) den Nachteil, dass die Glasübergangstemperatur stark herabgesetzt wird (Abbildung 5-14). Dennoch wurden in den Pockelszellen Komposite mit bis zu 5 Gew.% Disperse Red 1 verwendet, um die nichtlinearen elektrooptischen Eigenschaften der Komposite zu erhöhen, denn diese hängen sehr vom Anteil an nichtlinearen Chromophoren in der Polymermatrix ab [131].

Der Einfluss der Dotierstoffe auf den Brechungsindex ist ebenso wie die Veränderung der thermomechanischen Eigenschaften ein Volumeneffekt. Um die Auswirkung der Füllstoffgehalte auf den Brechungsindex mit dem Einfluss auf die Thermomechanik direkt vergleichbar zu machen, sind in Abbildung 5-29 die Brechungsindizes einiger Komposite in Abhängigkeit des Volumenfüllgrads aufgetragen. Hierbei handelt es sich um Komposite, die für die Anwendung in mikrooptischen Bauteilen in Frage kommen, da sie sowohl die Voraussetzung der Brechungsindexmodifizierung für Totalreflexion erfüllen als auch eine ausreichende Transmissionsfähigkeit von über 90 %/mm besitzen (Abbildung 5-21 bzw. Abbildung 5-22).

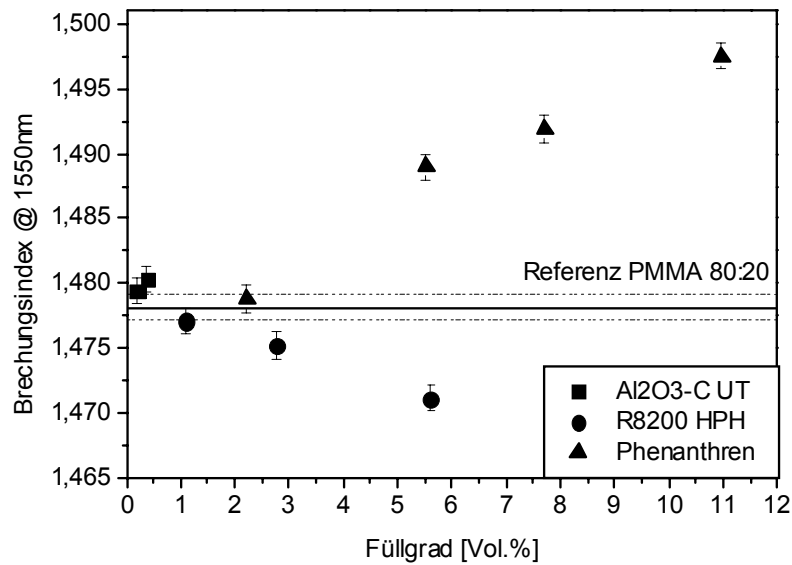


Abb. 5-29: Einfluss nanoskaliger Dotierstoffe auf den Brechungsindex in Abhängigkeit des Volumenfüllgrads.

Dabei zeigt sich, dass der Einfluss von Phenanthren auf die Brechungsindizes der Komposite geringer ist als bei keramischen Dotierstoffen. Eine höhere Konzentration an Keramikpartikeln in der Polymermatrix wird jedoch durch die mit zunehmendem Pulverfüllgrad stark ansteigende optische Dämpfung limitiert. Da Phenanthren sich im Reaktionsharz löst, können höhere Füllgrade verwirklicht werden, ohne die Transmission zu beeinträchtigen. Dadurch können hohe Brechungsindizes der Komposite erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die entwickelte Reaktionsharzroute zur Dispergierung von nanoskaligen Dotierstoffen in einer transparenten Polymermatrix Materialien für den Einsatz in mikrooptischen Bauelementen liefert. Die optischen Eigenschaften der entwickelten Kompositmaterialien sind für die Kurzstreckendatenübertragung im nahen infraroten Wellenlängenbereich geeignet.

## 5.2 THERMOPLASTROUTE

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanokompositen stellt die so genannte Thermoplastroute dar, bei der die Dispergierung nicht in ein Reaktionsharz, sondern in bereits polymerisierte Thermoplaste erfolgte. Mit diesem Verfahren war es nicht möglich, Polymer-Phenanthren-Komposite zur Modifizierung der optischen Eigenschaften herzustellen,

da sich Phenanthren ab etwa 190°C zu zersetzen beginnt (Kapitel 5.1.2) und die Extrusionstemperaturen deutlich darüber lagen.

### 5.2.1 MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG

Die Veränderung der Molekulargewichtsverteilung des Thermoplasts bei der Extrusion ist ein wichtiger Indikator für die anschließenden Verarbeitungsparameter des Spritzgießens.

#### PMMA-Nanokeramik-Komposite

Die Lucryl- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Extrudate zeigen keine Systematik in der Verteilung des Molekulargewichts (Abbildung 5-30).

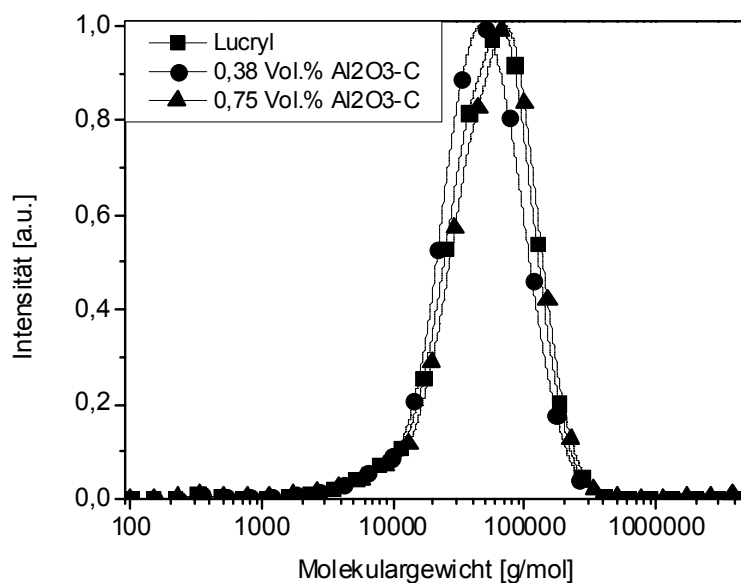


Abb. 5-30: Extrudierte Lucryl- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Komposite.

Die Maxima von ungefülltem Lucryl und Lucryl mit 0,75 Vol.% Aluminiumoxid (2 Gew.%) sind nahezu deckungsgleich, wohingegen das Komposit mit nur 0,38 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C (entspricht 1 Gew.%) in der Polymermatrix eine Verschiebung des Maximums der Verteilung aufweist. Das lässt darauf schließen, dass die Beeinflussung der Molekülstruktur bei diesen geringen Füllgraden nicht auf die Einbringung des keramischen Additivs zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf thermische Degradation im Extruderkanal. Diese Degradation kann durch Inhomogenitäten des Temperaturprofils im Extruder mit lokaler Überhitzung hervorgerufen werden. Da diese Änderung jedoch sehr gering ist, ist keine Verschlechterung der Spritzgießeigenschaften im Vergleich zu ungefülltem Lucryl G77Q11 zu erwarten.



Ein ähnliches Resultat ergab die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung bei Lucryl-Aerosil-Kompositen. Die Aerosilpartikel haben keinen mit der GPC nachweisbaren Einfluss auf die Polymereigenschaften (Abbildung 5-31).

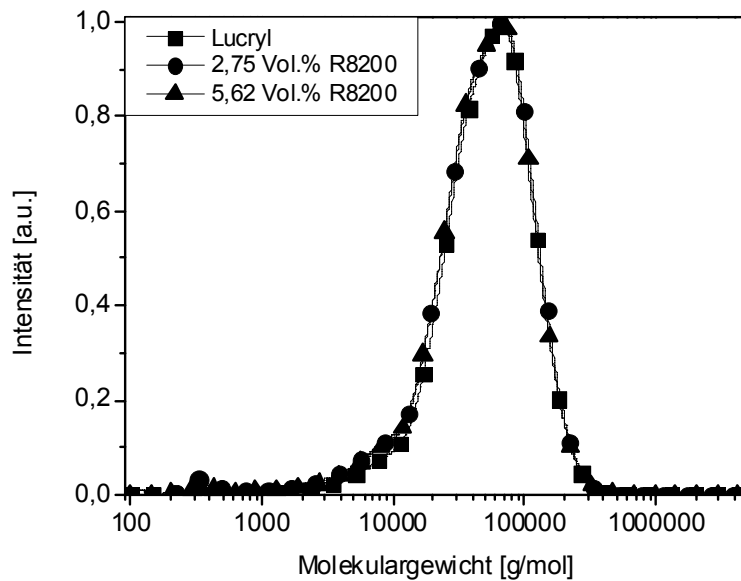


Abb. 5-31: Extrudierte Lucryl-Aerosil R8200-Komposite.

Das Maximum der Molekulargewichtsverteilung liegt sowohl bei reinem Lucryl als auch bei den Kompositmaterialien mit 2,75 Vol.% Aerosil R8200 (entspricht 5 Gew.%) bzw. 5,62 Vol.% Aerosil R8200 (10 Gew.%) bei ungefähr 70.000 g/mol, so dass auch hier keine Änderung der Maschinenparameter beim Spritzgießen zu erwarten sind.

### Polycarbonat-Keramik-Komposite

Zur Untersuchung der Compoundierbarkeit von APEC 2097 und Nanokeramiken wurden PC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite mit unterschiedlichen Pulverfüllgraden extrudiert und der Einfluss der Pulverpartikel auf die Molekulargewichtsverteilung untersucht (Abbildung 5-32).

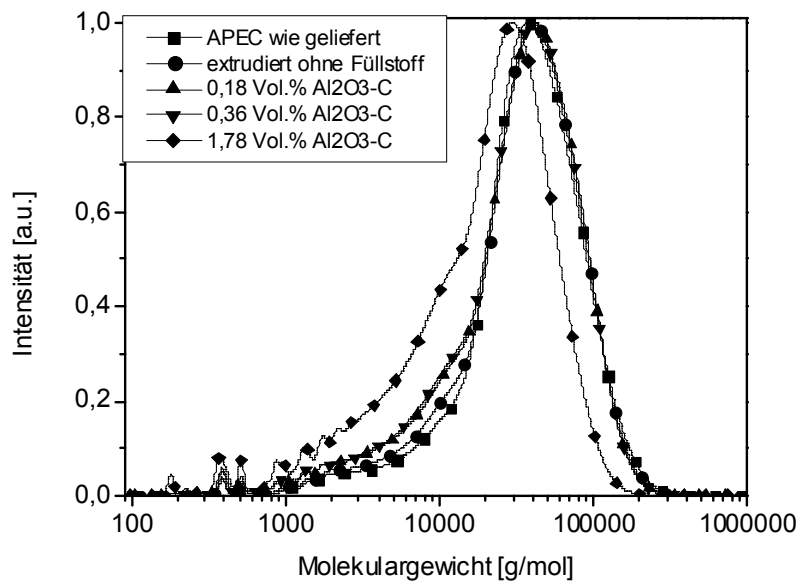


Abb. 5-32: GPC-Ergebnisse von APEC 2097- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Kompositen.

Schon bei extrudiertem, nicht gefülltem Polycarbonat tritt ein deutlicher Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung auf, da die thermische Belastung bei der Extrusion dieses Spezialpolymers auf Grund sehr hoher Temperaturen im Extruder Polymerdegradation verursacht. Die Veränderung der Polymereigenschaften konnte auch mit bloßem Auge beobachtet werden: Das Extrudat trat deutlich braun verfärbt aus der Extruderdüse aus. Der Anteil der niedermolekularen Bestandteile ist im Vergleich zum unbehandelten Material etwas erhöht, wie die Verbreiterung der Kurve im Bereich um 10.000 g/mol zeigt. Mit steigendem Keramikanteil werden die Kurven in diesem Gewichtsbereich immer breiter, was auf eine verstärkte Veränderung der Molekularstruktur hindeutet. Bei 1,78 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C (entspricht 5 Gew.%) in der Polymermatrix ist eine deutliche Verschiebung des Molekulargewichtsmaximums erkennbar. Dies bedeutet eine erhöhte Zersetzung des Polymers, da durch die Dispergierung der Keramikpartikel die Viskosität der Polymerschmelze steigt. Diese erhöhte Viskosität erfordert mehr mechanische Energie zur Extrusion des Komposits, die über die Reibung zwischen Keramikpartikeln und Extruderschnecken bzw. -kanal zu einer steigenden Temperatur im Extruder und damit zu erhöhter thermischer Schädigung des Polymers führt. Diese thermische Schädigung der Komposite wurde auch durch die mechanische Instabilität des Extrudats deutlich, das sehr brüchig aus der Extruderdüse austrat.

### 5.2.2 GLASÜBERGANGSTEMPERATUR

Zur Ermittlung der thermischen Formbeständigkeit der extrudierten Polymer-Keramik-Komposite wurde die Glasübergangstemperatur der Materialien mit Hilfe der Differenziellen Thermoanalyse (DTA) in Abhängigkeit des Pulverfüllgrads bestimmt.

#### PMMA-Keramik-Komposite

Die Glasübergangstemperaturen der Lucryl-Kompositmaterialien (Abbildung 5-33) korrespondieren sehr gut mit den Ergebnissen der GPC-Untersuchungen .

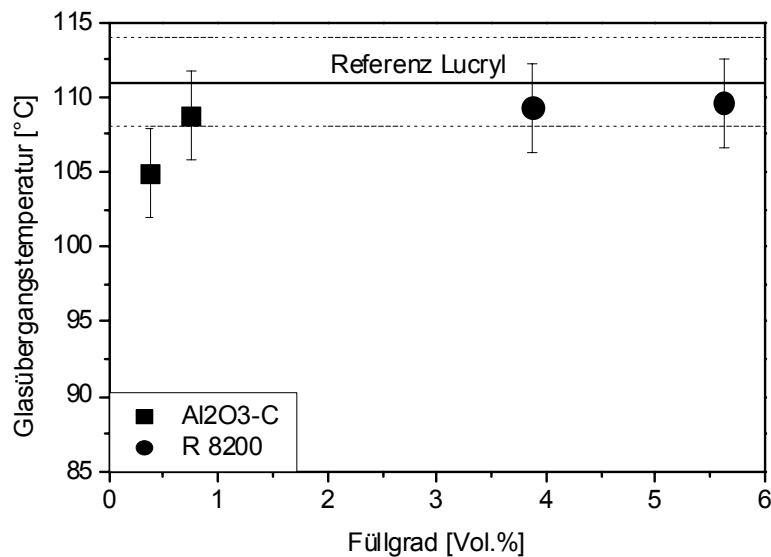


Abb. 5-33: Glasübergangstemperatur extrudierter Lucryl -Nanokeramik-Komposite.

Die Verschiebung des Maximums der Molekulargewichtsverteilung, die in Abbildung 5-30 bei 0,38 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C in der Lucrylmatrix zu erkennen ist, zeigt sich bei der Glasübergangstemperatur in Form einer verringerten Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die Glaspunkte der weiteren Komposite bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert zu dem Glaspunkt reinen Lucryls.

#### Polycarbonat-Keramik-Komposite

Wie bereits im Rahmen der Molekulargewichtsuntersuchung von APEC-Keramik-Kompositen ermittelt, hat die Extrusion einen nicht geringen Einfluss auf die Polymereigenschaften. Dieser Effekt wird auch bei den vom Pulverfüllgrad abhängigen Glaspunkten sichtbar (Abbildung 5-34).

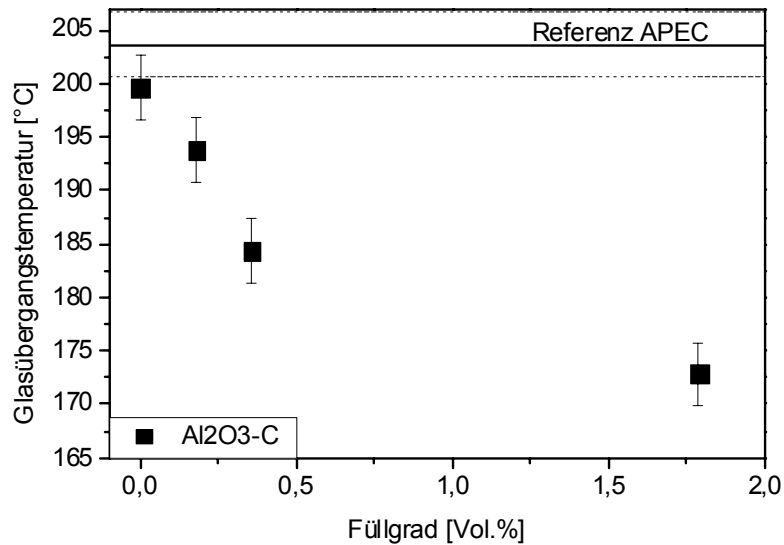


Abb. 5-34: Glaspunkte extrudierter ungefüllter und gefüllter APEC-Materialien im Vergleich zu unbehandeltem Polycarbonat.

Eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur mit steigendem Aluminiumoxidfüllgrad verdeutlicht die thermische Schädigung der Polymermatrix auf Grund des Extrusionsprozesses. Bei APEC 2097, das ohne Füllstoff extrudiert wurde, tritt eine Absenkung des Glaspunktes um 4°C auf. Das Material wird also bereits geschädigt, ohne dass durch dispergierte Keramikpartikel auf Grund steigender Schmelzviskosität zusätzliche Scherenergie in das System eingetragen wird. Diese Veränderung stimmt mit der Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 5-32) überein, bei der auch ohne Zugabe keramischen Füllers eine Verbreiterung der Verteilung zu beobachten ist. Die Verwertbarkeit der APEC-Kompositmaterialien für mittels Spritzguss hergestellte mikrooptische Bauelemente ist beeinträchtigt, da die Zersetzung des Polymers die Verarbeitung in einer Spritzgießmaschine erschwert bzw. gegebenenfalls unmöglich macht.

### 5.2.3 THERMOMECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG DER PC-KOMPOSITE

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Im Falle des untersuchten amorphen Polycarbonats ließen sich dessen Glasübergangstemperatur und etwaige Änderungen derselben als Folge der thermomechanischen Vorgeschichte des Materials durch die Compoundierung feststellen. Wie schon bei den Ergebnissen der DTA-Untersuchung ist eine Verringerung der Glasübergangstemperaturen der APEC-Alu-

miniumoxid-Komposite von 198°C beim Originalmaterial und dem ungefüllten Extrudat über 194°C bei dem 0,18 Vol.-%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposit hin zu 189°C bei dem 0,36 Vol.-%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposit zu erkennen (Abbildung 5-35).

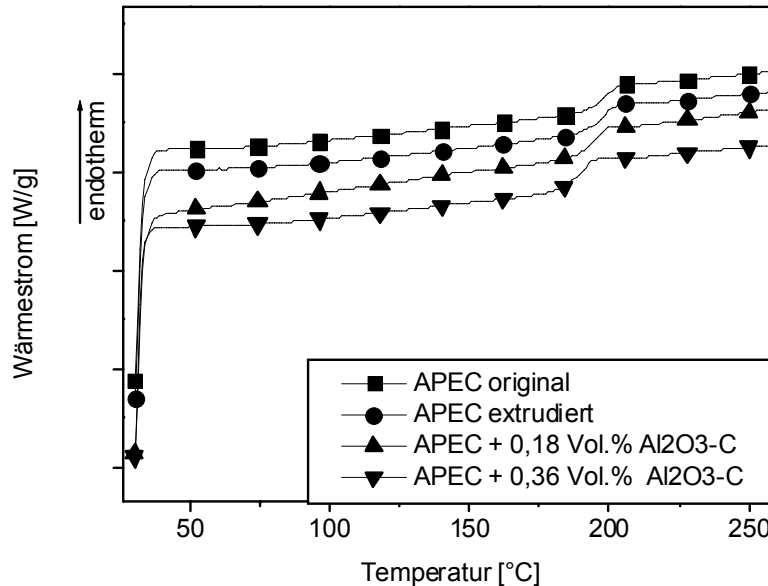


Abb. 5-35: DSC-Ergebnisse der extrudierten APEC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite.

Diese Verringerung der Glaspunkte deutet auf eine Polymerdegradation durch die Extrusion mit Aluminiumoxid hin, wie sie bereits durch DTA- und GPC-Ergebnisse gezeigt wurde.

### Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) wurden die temperatur- und frequenzabhängigen Eigenschaften ermittelt (Abbildung 5-36 und Abbildung 5-37). Die angelegte Frequenz betrug hierbei  $f = 1$  Hz. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von -100°C bis +250°C, die Temperaturrampe betrug  $\Delta T = 2$  °C/min, die statische Dehnung 0,5 %, die dynamische Dehnung 0,2 %.

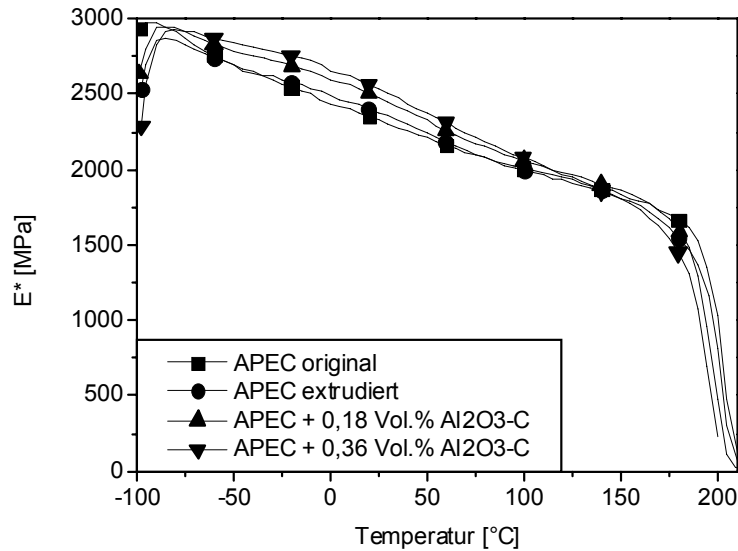


Abb. 5-36: Komplexer E-Modul der extrudierten PC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposite in Abhängigkeit der Temperatur.

Bei Raumtemperatur nimmt der E-Modul der untersuchten Probekörper mit 0,36 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C in der APEC-Matrix um etwa 9 % verglichen mit Original-APEC zu. Auf Grund der Verschiebung der Glasübergangspunkte (Abbildung 5-35) kehrt sich der Steifigkeitsgrad bei höheren Temperaturen um, so dass hier das ungefüllte Polycarbonat sich als steifstes Material erweist.

Die gleiche Aussage lässt sich auch durch die Ermittlung des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  treffen (Abbildung 5-37).

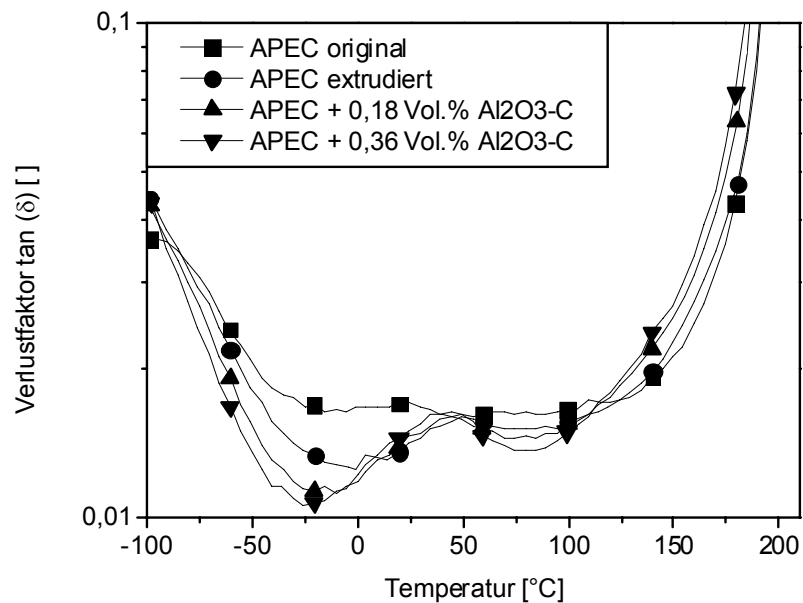


Abb. 5-37: Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Hierbei gilt, dass der Verlustfaktor ein Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung bezogen auf die wiedergewinnbare Energie darstellt [59]. Ein hoher  $\tan(\delta)$ -Wert kennzeichnet also ein Material mit einem hohen nichtelastischen Anteil, ein geringer  $\tan(\delta)$ -Wert dagegen ein Material mit einem höheren elastischen Anteil. Die Werte des Verlustfaktors des unmodifizierten APEC 2097 liegen für Temperaturen  $T < 120^\circ\text{C}$  oberhalb der Werte von APEC-Keramik-Kompositen. Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich das unmodifizierte APEC einen höheren plastischen Anteil verglichen mit den APEC-Kompositen besitzt. Bei Temperaturen  $T > 120^\circ\text{C}$  tritt wiederum der Effekt der Glaspunktverschiebung ein, so dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-APEC}$ -Komposite hier eine höhere plastische Verformbarkeit im Vergleich zu unmodifiziertem APEC 2097 aufweisen.

### Thermogravimetrie (TGA)

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchung zeigten, dass die Extrusion der PC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterialien keine systematische Über- oder Unterdosierung des Füllstoffs aufweist, sondern leichte Schwankungen in der Füllstoffdosierung (Tabelle 5-8). Da für jede Messung nur ein Granulat Körnchen verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich im Mittel einer Kompositmenge der jeweils angestrebte Füllstoffgehalt ergibt.

Tabelle 5-8: Ermittlung des Füllstoffgehalts für die verschiedenen Proben mittels TGA.

Untersuchter Werkstoff	Keramikfüllgrad in Gew. %	gemessener Restfüllstoffgehalt [Gew. %]
APEC original	-	0,04
APEC extrudiert	-	0,04
APEC + 0,18 Vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	0,5	0,45
APEC + 0,36 Vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	1	1,25
APEC + 1,80 Vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5	5,56

### Zugversuch

Bei Zugversuchen wurden die Festigkeit, Steifigkeit und Dehnfähigkeit der APEC-Keramik-Proben gemessen. Trotz der Polymerdegradation, die in der Entwicklung der Glasübergangstemperaturen beobachtet werden konnte, bleiben die Zugspannungskurven weitgehend unbeeinflusst und weisen ein nahezu einheitliches Verhalten auf (Abbildung 5-38),

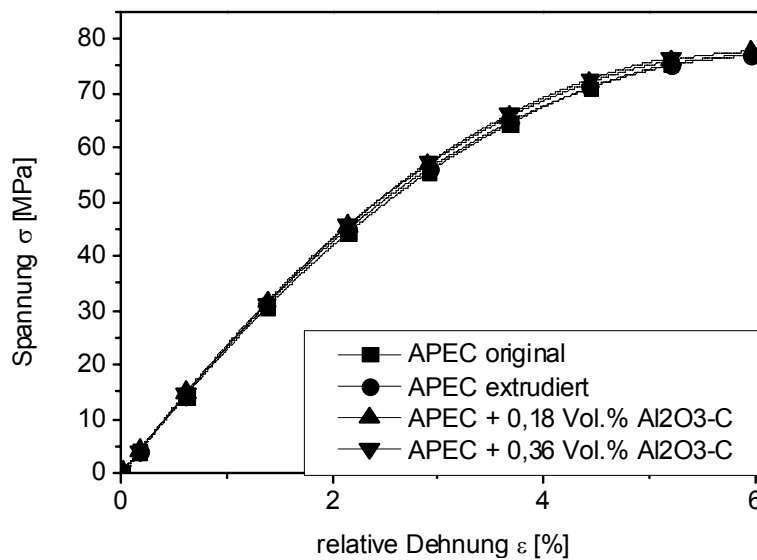


Abb. 5-38: Spannungs-Dehnungs-Kurven von APEC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen in Abhängigkeit des Pulvergrads.

Eine exakte Ermittlung der mechanischen Parameter bestätigt diese Aussage (Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Mechanische Eigenschaften der verschiedenen APEC-Proben (Mittelwerte über drei Messungen).

Probe	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{\max}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$\epsilon_{F\max}$ [%]	$\sigma_{\text{Bruch}}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$\epsilon_{\text{Bruch}}$ [%]
APEC original	2370 ± 20	77,3 ± 1,3	6,17 ± 0,09	76,1 ± 1,3	6,52 ± 0,09
APEC extrudiert	2420 ± 30	76,6 ± 0,9	6,20 ± 0,08	76,0 ± 1,2	7,02 ± 0,11
APEC + 0,18 Vol.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	2470 ± 40	76,6 ± 1,4	6,13 ± 0,12	77,3 ± 0,7	6,60 ± 0,08
APEC + 0,36 Vol.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	2430 ± 30	77,3 ± 1,5	5,83 ± 0,10	75,6 ± 0,9	7,13 ± 0,10

Hierbei bedeutet  $\sigma_{\max}$  die maximale Zugspannung der Probe,  $\epsilon_{F\max}$  die Zugdehnung bei  $\sigma_{\max}$ ,  $\sigma_{\text{Bruch}}$  die Bruchspannung und  $\epsilon_{\text{Bruch}}$  die zugehörige Bruchdehnung. Der Vergleichswert für den E-Modul von APEC 2097 laut Herstellerangaben liegt bei 2300 MPa. Durch die Zugabe von nanoskaligem Keramikfüllstoff ergibt sich also bei der Thermoplastroute wie auch bei der Reaktionsharzroute keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Komposite verglichen mit ungefülltem Kunststoff.



### Schlagzugversuch

Der Schlagzugversuch diente der Untersuchung des mechanischen Verhaltens einer Probe unter schlagartiger Belastung. Die ermittelte Schlagzugzähigkeit gab Auskunft über die verbrauchte Schlagarbeit zum Zerreißen des jeweils untersuchten Probekörpers (Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10: Schlagzugzähigkeiten verschiedener Proben.

Probenmaterial	Schlagzugzähigkeit $\alpha_{tu}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
APEC original	678 ± 81
APEC extrudiert	477 ± 72
APEC + 0,18 Vol.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	425 ± 21
APEC + 0,36 Vol.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	257 ± 67

Die starke Veränderung der Schlagzugzähigkeit veranschaulicht sehr gut die Versprödung der Polymerkompositmaterialien sowohl durch thermischen Abbau bei der Extrusion als auch durch den Einfluss der Pulverpartikel in der Polymermatrix, wie bereits für PMMA 80:20-Komposite gezeigt (Abbildung 5-19).

### Viskositätszahl

Anhand der Messwerte für die Viskositätszahl bzw. anhand deren Absinken bei Polymer-Nanokompositen verglichen mit ungefülltem Polycarbonat ließ sich die Degradation der Polymermatrix der extrudierten Kompositmaterialien feststellen, die bereits durch die vorangegangenen Untersuchungsmethoden gezeigt wurde (Tabelle 5-11).

Tabelle 5-11: Viskositätszahlen der unterschiedlichen PC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompositmaterialien.

Probenmaterial	Viskositätszahl [ml/g]	Proz. Abfall der Viskositätszahl [%]
PC original	45,1 ± 0,1	-
PC extrudiert	42,4 ± 0,1	6,0
PC + 0,5 Gew.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	38,2 ± 0,1	15,3
PC + 1 Gew.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	39,6 ± 0,1	12,2
PC + 5 Gew.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	25,0 ± 0,1	44,6

Als Ursache für die Polymerdegradation muss eine für das Matrixpolymer der Nanokomposite kritische Verarbeitungsbedingung bei der Herstellung der Komposite angesehen werden. Normalerweise darf das untersuchte Polycarbonat nur nach ausreichender Vortrocknung verarbeitet werden, sonst wird ein unzulässiger Polymerabbau festgestellt. Da das eingearbeitete  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  eine sehr große Oberfläche besitzt, besteht die Gefahr, dass es dadurch schnell und in nicht unerheblichem Maß Wasser aufnimmt. Es ist folglich anzunehmen, dass für eine Verarbeitung des Polymers unzulässige Feuchte über den nanoskaligen Füllstoff eingetragen wurde und für einen hydrolytischen Abbau des Polymers verantwortlich ist.

#### 5.2.4 TRANSMISSION IM NIR

Im Folgenden sind die Ergebnisse für eine Wellenlänge von  $\lambda = 1550$  nm dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse für den sichtbaren Wellenlängenbereich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 633$  nm befinden sich in Kapitel 5.5.

Analog zu den Ergebnissen der Reaktionsharzroute werden auch bei der Thermoplastroute die Ergebnisse der optischen Eigenschaften in Gewichtsprozent angegeben, um mit der Literatur konform zu gehen. Zum Vergleich der thermomechanischen Eigenschaftsänderungen durch die Zugabe nanoskaliger Füllstoffe mit den korrespondierenden Veränderungen der optischen Eigenschaften werden zusätzlich wieder Angaben in Volumenprozent gemacht.

#### **PMMA-Keramik-Komposite**

Bei der Extrusion von Lucryl mit nanoskaligen Keramikpulvern ist es wichtig, dass die Keramikagglomerate im Extruder aufgebrochen und die Keramikpartikel homogen im Polymer verteilt werden, um eine hohe Transmission zu erzielen. Ausgehend von einer Transmission von ungefülltem Lucryl von 99 %/mm sind die Ergebnisse der extrudierten Komposite in Abbildung 5-39 aufgetragen.

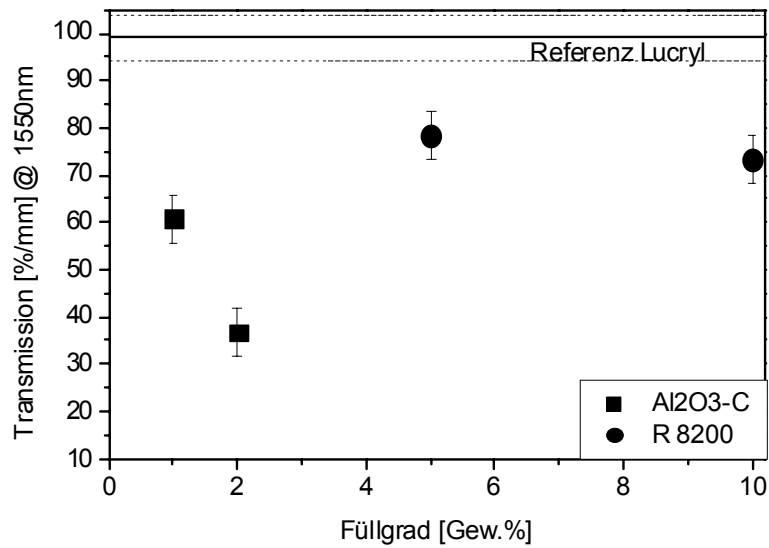


Abb. 5-39: Transmissionen von Lucryl-Keramik-Kompositen bei  $\lambda=1550$  nm.

Bereits bei geringen Füllgraden von 1 Gew.% Aluminiumoxidpulver in der PMMA-Matrix (entspricht 0,38 Vol.%) sinkt die Transmission auf etwa 60 %/mm ab. Dieser Transmissionswert ist so gering, dass mit diesem Kompositmaterial keine funktionsfähigen Wellenleiterkanalstrukturen hergestellt werden können.

Im Falle von Aerosil R8200 als Dotierstoff in Lucryl G77Q11 ergibt sich eine relativ hohe Transmission, die bei 5 Gew.% Keramikfüllgrad (2,75 Vol.%) noch bei etwa 80 %/mm liegt. Verglichen mit den Transmissionswerten der PMMA 80:20-Komposite der Reaktionsharzroute, die eine Transmission von 96 %/mm zeigen (Abbildung 5-21), ist dieser Wert jedoch erheblich schlechter.

### Polycarbonat-Keramik-Komposite

Ungefülltes Polycarbonat APEC 2097 besitzt im Nahen Infrarot bei  $\lambda = 1550$  nm eine gemessene Transmission von 78 %/mm (Abbildung 5-40). Verglichen mit ungefülltem Lucryl G77Q11 (Abbildung 5-39) ist dies ein relativ geringer Wert.

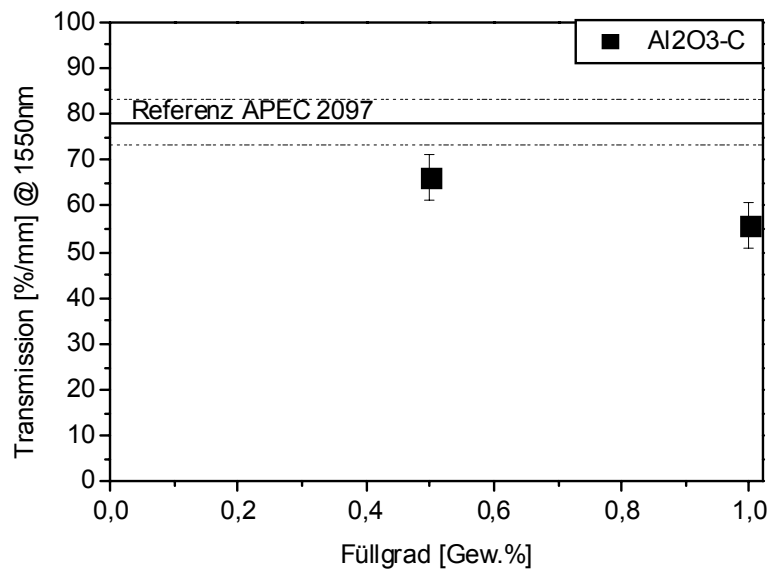


Abb. 5-40: Transmissionen von APEC 2097-Keramik-Kompositen bei  $\lambda=1550$  nm.

Es zeigte sich, dass das hochtemperaturstabile APEC bei einem Füllgrad von 1 Gew.% Aluminiumoxidpulver die gleiche Transmission besitzt wie vergleichbar gefüllte Lucryl-Keramik-Komposite. Ausgehend von einer um 20 Prozentpunkte höheren Transmissionsfähigkeit von Lucryl im ungefüllten Zustand lässt das darauf schließen, dass die thermische Degradation im Fall von Lucryl beim Extrudieren stärker zum Tragen kommt als beim Einsatz von APEC 2097. Die APEC-Nanokeramik-Komposite sind auf Grund ihrer geringen Transparenz für Anwendungen in der polymeren Mikrooptik ebenfalls nur sehr bedingt geeignet, da zu viel Lichtleistung in den Bauteilen durch Streueffekte verloren geht.

### 5.2.5 BRECHUNGSINDEXÄNDERUNG IM NIR

#### **PMMA-Keramik-Komposite**

Analog zu den Untersuchungen der Brechungsindizes bei PMMA-Nanokompositen, die über die Reaktionsharzroute hergestellt wurden, wurden auch bei der Thermoplastroute die Auswirkungen nanoskaliger Keramiken auf die Brechungsindizes der Kompositmaterialien untersucht (Abbildung 5-41). Ausgehend von einem Brechungsindex von 1,4797 bei ungefülltem Lucryl wurde die Anhebung des Brechungsindex durch  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  bzw. die Absenkung des Brechungsindex durch Aerosil R8200 untersucht.

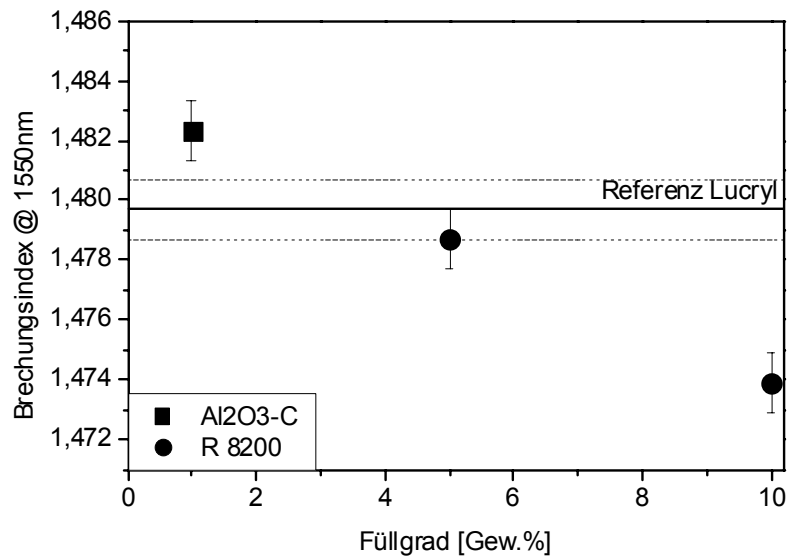


Abb. 5-41: Einfluss von nanoskaligen Keramikpulvern auf den Brechungsindex bei  $\lambda=1550$  nm.

Bei 1 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C in der Matrix besitzt das Polymerkomposit einen Brechungsindex von 1,4823, was einer Anhebung um  $2,6 \times 10^{-3}$  Einheiten entspricht. Durch Zugabe von 5 Gew.% Aerosil R8200 wird der Brechungsindex auf einen Wert von 1,4787, bei einem Aerosilgehalt von 10 Gew.% auf 1,4739, abgesenkt. Dies entspricht einer Abnahme um  $1 \times 10^{-3}$  bzw.  $5,8 \times 10^{-3}$  Einheiten.

Ein Vergleich mit der Variation der Brechungsindizes bei PMMA-Kompositen, die mit der Reaktionsharzroute hergestellt wurden, zeigt, dass der Einfluss der keramischen Additive auf die extrudierten Kompositmaterialien nicht so ausgeprägt ist wie bei den reaktionsharzbasierten Materialien.

Bei 1 Gew.% Aluminiumoxid-C in PMMA 80:20 ergab sich eine Brechungsindexanhebung um  $3 \times 10^{-3}$  Einheiten (Abbildung 5-25) und bei 10 Gew.% R8200 eine Absenkung um  $7 \times 10^{-3}$  Einheiten (Abbildung 5-26). Darüber hinaus waren die Transmissionswerte der PMMA 80:20-Komposite erheblich besser als die der per Schmelzextrusion hergestellten Polymer-Nano-Komposite, wie in Kapitel 5.2.4 dargestellt.

Der Grund für die geringere Transmission und den etwas schwächeren Einfluss auf den Brechungsindex liegt in der nicht so guten Deagglomeration der keramischen Pulver, wie auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-42 zu sehen ist.

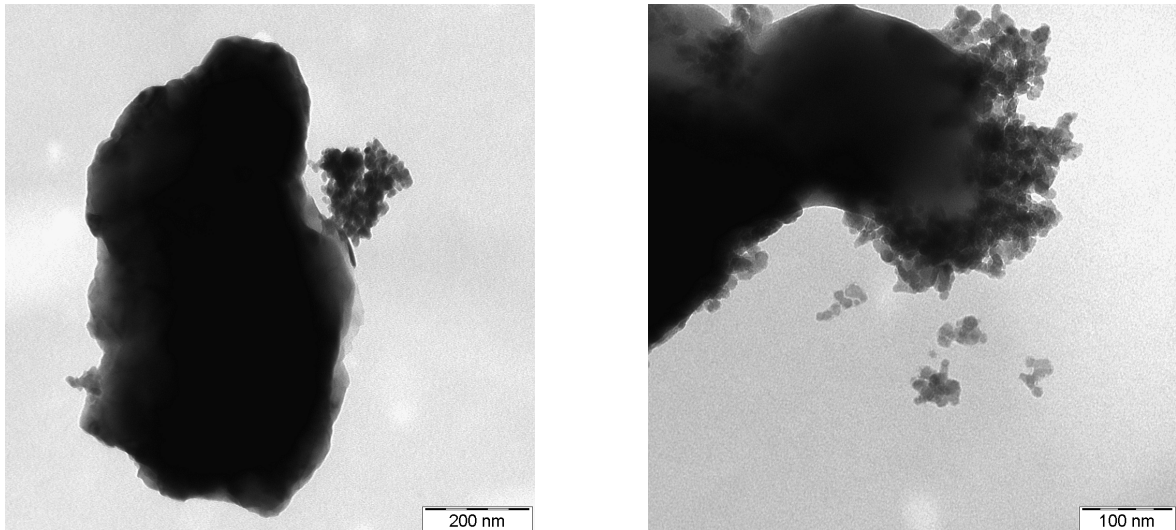


Abb. 5-42: TEM-Aufnahmen von extrudiertem Lucryl- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Komposit (links) bzw. Lucryl-R8200-Komposit (rechts).

Die TEM-Aufnahmen zeigen eine sehr schlechte Aufscherung der stark agglomerierten Keramikpartikel in der Lucryl G77Q11-Polymermatrix verglichen mit den Partikeln, die im Reaktionsharz PMMA 80:20 mit Hilfe des UltraTurrax bzw. des Hochdruckhomogenisierers dispergiert wurden (Abbildung 5-23 bzw. Abbildung 5-24). Zwar gibt es in den Kompositen auch einige kleinere Pulveransammlungen, aber die großen Agglomerate bestimmen entscheidend vor allem die Transmissionseigenschaften. Eine stärkere Aufscherung der Partikel im Extruder war mit den vorhandenen Schneckenelementen nicht möglich und birgt außerdem die Gefahr in sich, dass das Polymer durch die stärkere mechanische Belastung thermisch-mechanisch geschädigt wird, wodurch sich wiederum die optischen Eigenschaften verschlechtern. Daher lässt sich zusammenfassend sagen, dass bei PMMA-Nano-Kompositen die Reaktionsharzroute deutlich geeignetere Materialien für Anwendungen in der Mikrooptik liefert als die Thermoplastroute.

### **Polycarbonat-Keramik-Komposite**

Unmodifiziertes Polycarbonat APEC 2097 hat bei einer Lichtwellenlänge von  $\lambda = 1550$  nm einen gemessenen Brechungsindex von 1,5436 (Abbildung 5-43). Die Zugabe von 0,5 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C in die Polymermatrix ermöglicht eine Anhebung des Brechungsindex auf 1,5444, bei 1 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C ergibt sich ein Brechungsindex von 1,5467 (Abbildung 5-43).

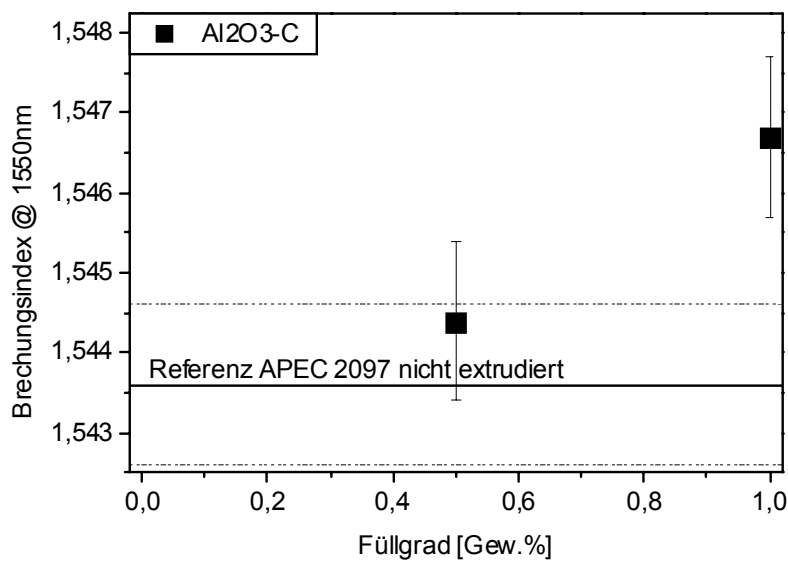


Abb. 5-43: Brechungsindex von APEC 2097-Aluminiumoxid-C-Kompositen.

Ein Vergleich der mittels Extrusion hergestellten PC-Nanokeramik-Komposite mit extrudierten Lucryl- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Kompositen (Abbildung 5-41) zeigt, dass der Einfluss der Keramiken auf den Brechungsindex in der gleichen Größenordnung liegt. Auf Grund der Tatsache, dass die Agglomerate nicht gründlich aufgebrochen werden, ist keine homogene Verteilung des Dotierstoffs in der Polymermatrix möglich. Mit dem erzielten Brechungsindexunterschied zwischen ungefülltem und gefülltem APEC 2097 ist eine monomodale Wellenleitung in einem mikrooptischen Bauteil möglich, allerdings wäre die Transmission sehr gering, wie in Kapitel 5.2.4 aufgezeigt.

## 5.3 DEMONSTRATOREN

### 5.3.1 Y-KOPPLER

Optische Wellenleiterstrukturen stellen hohe Anforderungen an die Strukturgenauigkeit sowie an die zum Einsatz kommenden Materialien. In der vorliegenden Arbeit wurden die mikrooptischen Strukturen des passiven Y-Kopplers mit Hilfe des Heißprägens abgeformt. Hierbei wurde ein metallischer Prägestempel mit hohem Druck in einer Vakuumkammer in ein unmodifiziertes PMMA-Substrat, das über seine Glasübergangstemperatur erhitzt wurde, gepresst. Anschließend wurde die Temperatur von Substrat und Stempel langsam bis auf

Raumtemperatur abgesenkt und der Stempel nach dem Erkalten wieder aus dem Substrat gezogen.

### Strukturuntersuchung

REM-Aufnahmen der auf diese Weise hergestellten Wellenleiterbauelemente zeigen, dass die Kanalbreite nach der Verzweigung den geforderten  $9\ \mu\text{m}$  entspricht (Abbildung 5-44 rechts). Im Bereich der Verzweigung ist die Breite des Kanals geometriebedingt größer.

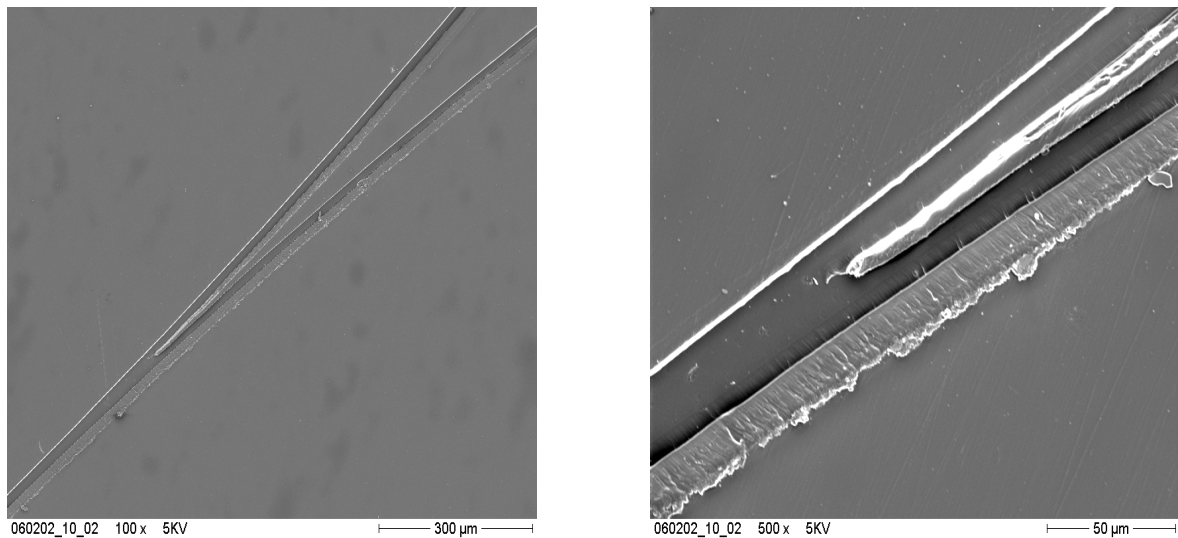


Abb. 5-44: REM-Übersichtsaufnahme (links) und Detailaufnahme (rechts) eines in PMMA heißgeprägten Y-Kopplers.

Gut zu erkennen ist die Verzweigerstruktur im PMMA-Substrat mit der definierten Spitze an der Verzweigung der Wellenleiter. Diese Stelle ist für die Transmissionseigenschaften des späteren Funktionsdemonstrators entscheidend, da bei einer nicht definiert abgeformten Gabelung die transmittierten Lichtwellen gebrochen und zurückgestreut werden, was den Wirkungsgrad des Demonstrators erheblich absenken würde. Ebenso wichtig ist die Oberflächenrauheit der Struktur, die anhand der REM-Aufnahmen im Bereich des Kanalbodens als ausreichend gering für eine gute Lichtwellenleitung abgeschätzt werden kann. Für die Qualität der Datenübertragung mit Hilfe von Lichtwellen ist weiterhin ein definiertes Wellenleiterprofil notwendig. Dazu zählt neben der Breite auch die Tiefe der geprägten Struktur. Zur genauen Bestimmung der Kanaltiefe und der Oberflächenrauheit der heißgeprägten Bauteile wurden die zu untersuchenden Strukturen mit Hilfe des FRT-Microgliders vermessen. Dieses Gerät arbeitet mit reflektiertem Licht und kann daher keine senkrechten Wände darstellen, weil dort keine Reflexion stattfindet. Aus diesem Grund erscheinen zum



Beispiel auch die Kanalbreiten größer als in den REM-Aufnahmen und die Rauheitswerte können lediglich an horizontalen Flächen bestimmt werden. Abbildung 5-45 zeigt einen FRT-Konturscan eines Y-Verzweigerlements, aus dem durch gezielte Einführung von zweidimensionalen Schnittebenen die Rauheitswerte und die Stufentiefe der geprägten Struktur ermittelt wurden. Deutlich zu erkennen ist auch hier die Y-Struktur des geprägten PMMA-Substrats mit dem vertieft liegenden Wellenleiterkanal.

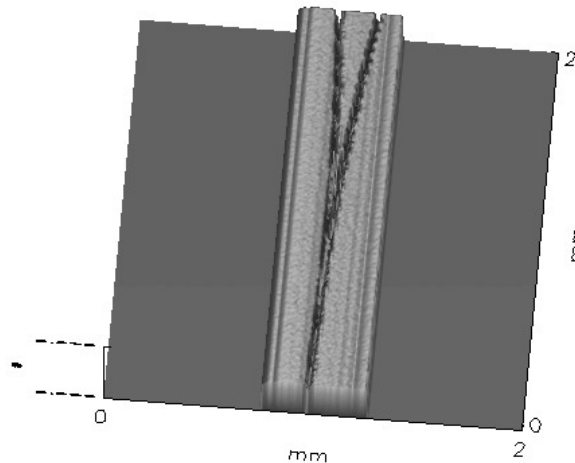


Abb. 5-45: FRT-Profilscan eines heißgeprägten Y-Verzweigerlements.

Die Tiefe des Kanals wurde sowohl vor als auch nach der Verzweigung ermittelt, indem jeweils vor und nach der Gabelung des Wellenleiters eine Schnittebene gelegt wurde (Abbildung 5-46).

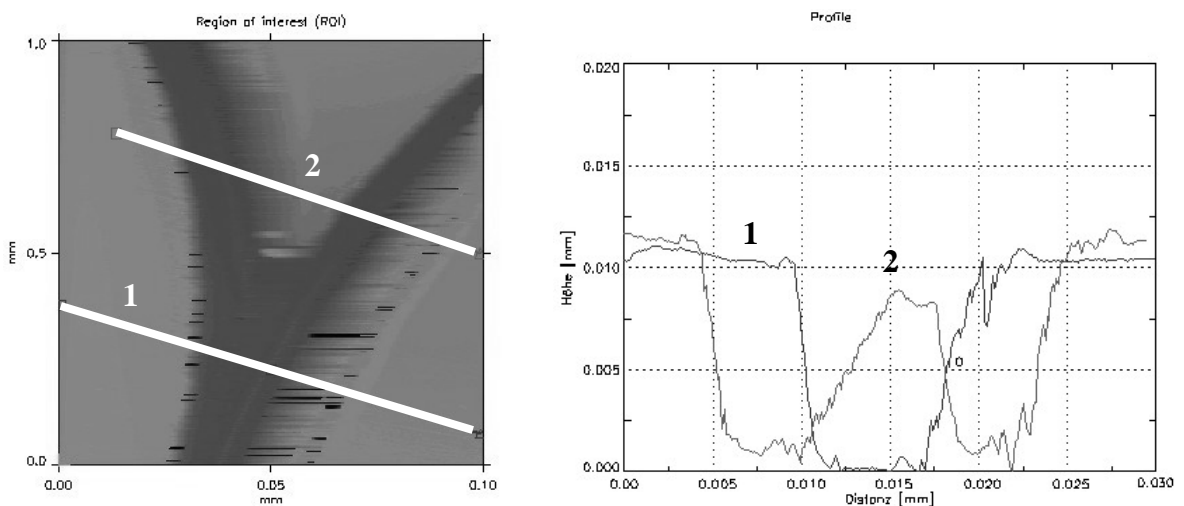


Abb. 5-46: Profilschan zur Ermittlung der geprägten Kanaltiefe mit den verwendeten Schnittebenen (links) und ermittelte Kanaltiefe (rechts).

Die Kanaltiefe vor der Verzweigung der Wellenleiterstruktur beträgt gemäß Schnitt Nummer 1 zehn Mikrometer. Nach der Gabelung misst die Stufe zum äußeren Bereich des Substratmaterials ebenfalls zehn Mikrometer. Auch nach der Verzweigung liegt die Stufe zwischen dem Wellenleitergrund und der Mantelstruktur des umgebenden Substrats innerhalb der geforderten Parameter. Die Oberflächenrauheit der Bauelemente wurde auf dem Kanalgrund sowie dem umgebenden Substrat ermittelt. Dazu wurden in den Oberflächenscan an mehreren Stellen kurze Schnitte gelegt (Abbildung 5-47).

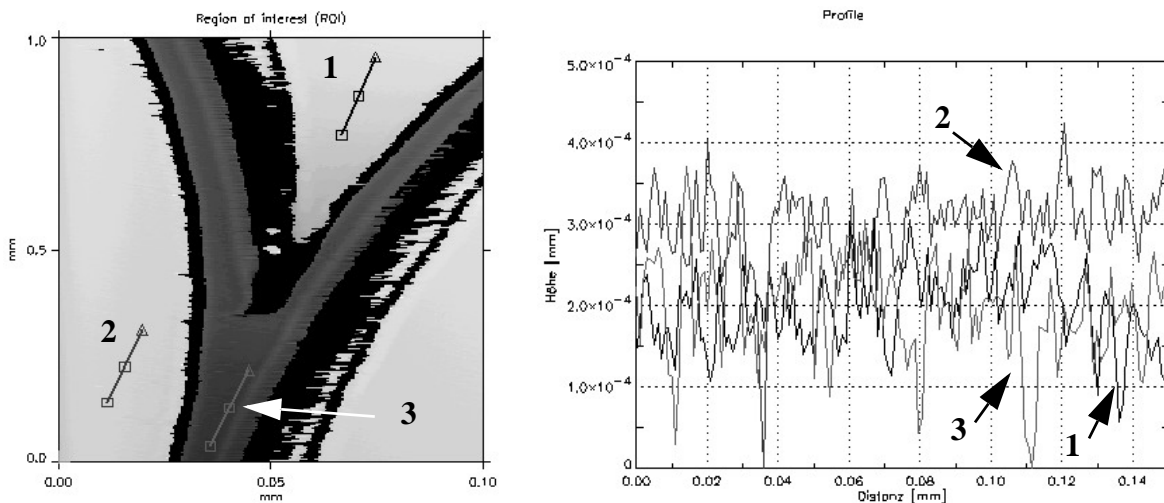


Abb. 5-47: Ermittlung der Oberflächenrauheit der Y-Verzweigerstruktur. Links: Lage der Schnitte; rechts: Verlauf der ermittelten Oberflächenrauheit.

Die Ermittlung der Oberflächenrauheit mit dem FRT Oberflächenmessgerät ergab eine Rauheit der horizontalen Flächen im Bereich einiger zehn Nanometer, wie die Kurven in Abbildung 5-47 rechts verdeutlichen. Die Oberflächenrauheit in einem optischen Wellenleiterkanal hat großen Einfluss auf die Transmissionscharakteristika des Bauelements ([19], [20], [132]). Die durch den Wellenleiter geführten Lichtwellen werden an Rauheiten der Kanalwand gestreut und teilweise entgegen der ursprünglichen Richtung zurückreflektiert, so dass mit zunehmender Unebenheit der Oberfläche die Lichtverluste ansteigen. Eine Oberflächenrauheit im gemessenen Bereich einiger zehn Nanometer liegt in der Größenordnung eines Zehntel der in der Telekommunikation verwendeten Lichtwellenlängen und erfüllt damit ebenso wie die keramischen Primärpartikel der Füllstoffe das  $\lambda/10$ -Kriterium der Rayleighstreuung. Dadurch ist bei den verwendeten Wellenlängen nur eine geringe Dämpfung der Lichtwelle an den Kanalwänden zu erwarten. Zusätzlich zu den Abformungen mit einem metallischen Prägestempel wurden Abformungen mit einem PDMS-Prägestempel durchge-

führt, die jedoch nicht zu Strukturqualitäten der Seitenwände und des Kanalgrundes führten, wie sie für mikrooptische Anwendungen benötigt werden.

### Fertigung der Wellenleiterelemente

Zur Herstellung der endgültigen Verzweigerbauteile wurden die heißgeprägten Strukturen mit einem PMMA 20:80 Reaktionsharz-Nanofüllstoff-Komposit mit reduzierter Viskosität befüllt, wie in Kapitel 4.11.1 beschrieben. Dazu wurde sowohl ein Komposit mit 0,5 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  (entspricht 0,19 Vol.%) als auch eines mit 2,5 Gew.% Phenanthren (3,04 Vol.%) verwendet. Nach dem Deckeln, Verpressen und Polymerisieren wurden die Stirflächen geschliffen und poliert, um Streuverluste bei der Lichteinkopplung zu verringern (Abbildung 5-48).

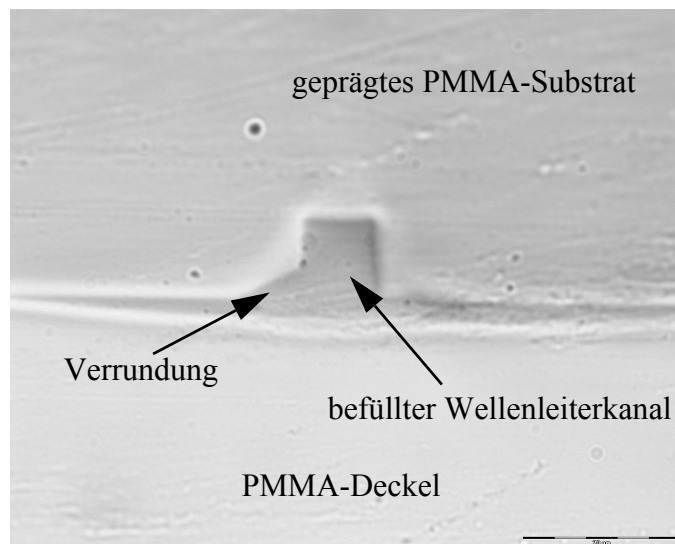


Abb. 5-48: Mikroskopaufnahme der Einkoppelstelle eines Y-Verzweigers.

Sehr deutlich ist die geringe bis verschwindende Restschichtdicke zwischen geprägtem Substrat und dem PMMA-Deckel zu erkennen. Die geringe Restschichtdicke ist Voraussetzung für eine korrekte Wellenleitung im Wellenleiterkern ohne Verluste durch Abstrahlung in die Restschicht. Durch die für die Befüllung notwendige niedrige Viskosität des Reaktionsharzes PMMA 20:80 enthält das Reaktionsharz eine große Menge an MMA, so dass das Volumen des Kompositmaterials bei der Aushärtung stark abnimmt. Dadurch besteht die Möglichkeit der Rissbildung bei der Aushärtung des Reaktionsharzes im Wellenleiterkanal. Allerdings wird auf Grund der hohen Druckbelastung bei der Befüllung des Wellenleiterkanals der Materialschrumpfung des Füllkomposits so stark kompensiert, dass eine Rissbildung

nicht eintritt (Abbildung 5-48). Die auf der linken Seite zu beobachtende Verrundung des Kanals entsteht dadurch, dass sich PMMA in seinem Monomer MMA löst. Wird nun der Wellenleiterkanal mit dem MMA-reichen Reaktionsharzkomposit PMMA 20:80 befüllt, so löst das MMA die Substratoberfläche der heißgeprägten PMMA-Scheibe an und verrundet dadurch die Kanten der Strukturen.

### Transmission

Die optische Charakterisierung der mikrooptischen Demonstratorbauteile erfolgte an einem Agilent All Parameter Analyzer bei Wellenlängen zwischen 1520 nm und 1600 nm. Die Intensitätsverteilung in einem mit den oben beschriebenen Methoden hergestellten Y-Wellenleiter ist in Abbildung 5-49 gezeigt.

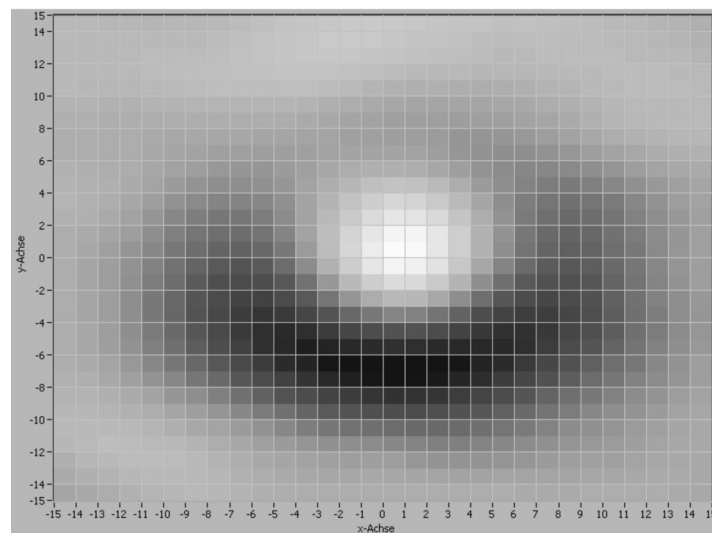


Abb. 5-49: Intensitätsverteilung eines Y-Verzweiger-Ausgangs mit PMMA 20:80- $Al_2O_3$ -C-Kompositmaterial im Wellenleiterkern.

Die Helligkeitsverteilung gibt die Intensität der transmittierten Lichtenergie wieder, je heller ein Bereich des Plots ist, desto höher ist die transmittierte Lichtleistung an dieser Stelle. Bei den Zahlenwerten der Achsenbeschriftung handelt es sich um Dimensionsangaben in Mikrometern, ausgehend vom Mittelpunkt des Intensitätsplots.

Es ist klar zu erkennen, dass das Licht zu einem überwiegenden Anteil im Inneren des Wellenleiterkanals geführt wird. Der hellere Bereich des Intensitätsplots am oberen Rand des Kanals ist auf die geringe Restschichtdicke und das darin eingekoppelte Licht des Mikroskops zum Justieren der Demonstratorstruktur zurückzuführen. Am unteren Rand des Lichtwellenleiters liegt ein Bereich mit nahezu keinem Intensitätssignal. Dort befindet sich der

Grund des geprägten Y-Verzweigers und somit eine scharfe Trennlinie zwischen Mantel und Kern. Bei Transmissionsmessungen an Y-Verzweigerstrukturen muss beachtet werden, dass pro Ausgang selbst bei idealer Wellenleitung ein Transmissionsverlust von 50 % auftritt, da das eingekoppelte Licht zu gleichen Teilen auf die Auskoppeläste verteilt wird. Der Transmissionsverlust von 50% der Lichtleistung entspricht einer Dämpfung von 3 dB pro Ausgang. Die Transmissionsmessungen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1550$  nm ergaben eine Gesamtdämpfung der Y-Verzweiger von 3,812 dB bei PMMA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposit als Kernmaterial bzw. 4,254 dB bei einem Wellenleiterkern aus PMMA- Phenanthren-Komposit an jedem Ausgang (Tabelle 5-12). Da bei den Verzweigern an beiden Ausgängen jeweils die gleichen Transmissionswerte gemessen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das eingekoppelte Licht gleichmäßig geteilt wurde, und somit kann von der Gesamtdämpfung eine Dämpfung von 3 dB subtrahiert werden.

Tabelle 5-12: Optische Eigenschaften von Y-Koppler-Demonstratorbauelementen mit unterschiedlichen Kernmaterialien.

<b>Kern-Füllstoff in PMMA 20:80</b>	<b>0,5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C</b>	<b>2,5 Gew.% Phenanthren</b>
Brechungsindexhub	0,0021	0,0054
Gesamtdämpfung eines Y-Zweigs [dB]	3,812	4,254
Dämpfung abzüglich 3 dB [dB]	0,812	1,254
Länge eines Y-Koppler-Zweigs [mm]	4,95	4,80
Spezifische Dämpfung [dB/mm]	0,164	0,261
Spezifische Transmission [%/mm]	96,4	94,2

Bei dem Y-Koppler mit dem PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposit als Kernmaterial entspricht dies bei einer Wellenleiterlänge von 4,95 mm einer spezifischen Dämpfung von 1,64 dB/cm und im Fall des Demonstrators mit 2,5 Gewichtsprozent Phenanthren in der Polymermatrix und einer Strukturlänge von 4,8 mm einer spezifischen Dämpfung von 2,61 dB/cm. Dies entspricht spezifischen Transmissionen von 96,4 %/mm bzw. 94,2 %/mm. Im Vergleich der Transmissionswerte der Y-Koppler-Strukturen mit den Transmissionsmessungen, die in Kapitel 5.1.7, Abbildung 5-21, aufgetragen sind, ist ersichtlich, dass die mittels Heißprägen mikrostrukturierten PMMA-Substrate sehr gute optische Qualität besitzen. Die Transmissionsmessungen der Wellenleiterstrukturen stimmen nämlich, im Rahmen der Messungenau-

igkeit, mit den Transmissionswerten aus Kapitel 5.1.7 überein, so dass keine nennenswerten Dämpfungsverluste in den Y-Kopplern auftreten.

### 5.3.2 POCKELSMODULATOR

Zum Schalten von Licht mit extrem hoher Geschwindigkeit werden in der Kommunikationstechnik die elektrooptischen Effekte genutzt. Dazu gehört der linear elektrooptische Effekt, auch unter dem Begriff Pockelseffekt bekannt. Bei diesem Effekt verändert sich der Polarisationswinkel eines Lichtstrahls linear zum angelegten elektrischen Feld. Der Aufbau des verwendeten Pockelsbauteils ist in Abbildung 5-50 sowohl als REM-Aufnahme als auch schematisch als Aufsicht auf einen Schnitt durch die Pockelsstruktur dargestellt.

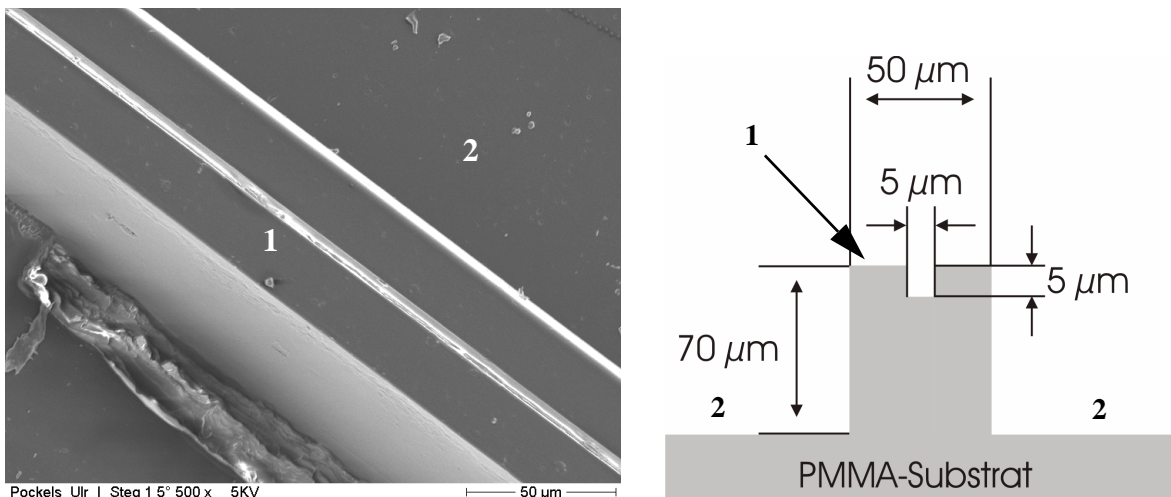


Abb. 5-50: Links: REM-Aufnahme einer Pockelsstruktur; rechts: schematischer Aufbau der Pockelsstruktur.

Im Zentrum der REM-Aufnahme wie auch der Schemazeichnung ist der Steg mit dem Wellenleiterkanal in der Mitte zu sehen (1). Der Wellenleiterkanal hat eine Tiefe und Breite von  $5\ \mu\text{m}$ , der Steg misst eine Stufenhöhe von  $70\ \mu\text{m}$  gegenüber dem Substrat (2) und eine Breite von  $50\ \mu\text{m}$ . An dieser Stufe wird an jeder Seite eine Kupferfolie mit einer Dicke von  $53\ \mu\text{m}$  ausgerichtet, die als Elektrode zum Polen und zum Betreiben des Pockelselements dient. Abbildung 5-51 zeigt einen fertig befüllten und gedeckelten Pockelsmodulator in der Aufsicht im Durchlicht.

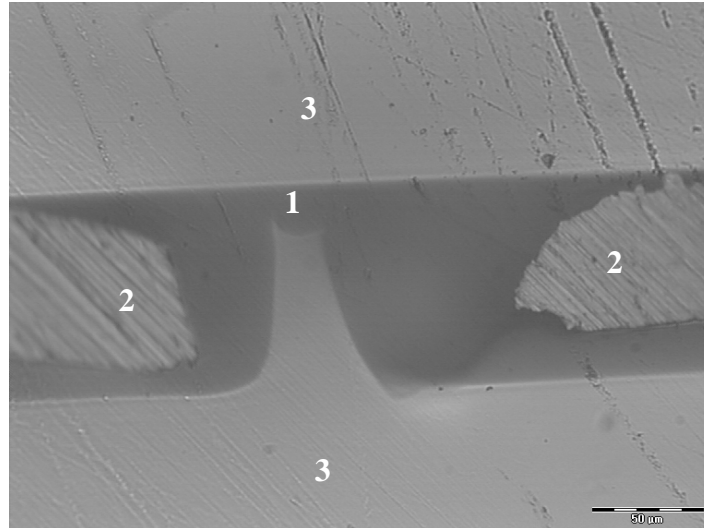


Abb. 5-51: Durchlichtphotographie eines Pockelsdemonstrators.

Dabei liegt der lichtleitende Kanal an Position (1) auf dem PMMA-Steg. Die Kupferelektroden (2) für das elektrische Feld befinden sich senkrecht zur Lichtausbreitungsrichtung. Geschützt werden der Wellenleiterkanal und die Elektroden durch das Substrat sowie einen Deckel aus unmodifiziertem PMMA (3). Deutlich zu erkennen ist der sehr dünne Steg zwischen den beiden Elektroden. Die Stegbreite beträgt nicht mehr 50  $\mu\text{m}$ , sondern nur noch etwa 10  $\mu\text{m}$  an der Spitze. Diese ausgeprägte Verjüngung des Stegs liegt an der Beschaffenheit des DR 1-Reaktionsharz-Komposits, das 80 Gew.% MMA enthält. Da sich PMMA in MMA löst, lässt es sich bei der Befüllung der Kanalstruktur und dem darauf folgenden Verpressen und Polen nicht verhindern, dass der PMMA-Steg vom MMA angegriffen wird. Das MMA kann zwischen die Kupferelektroden und den Steg fließen, weil die Folienelektroden fertigungsbedingt nicht bündig am Steg abschließen, und somit die Stegstruktur auflösen. Durch Verwendung eines weniger MMA-haltigen Reaktionsharzes könnte dieses Problem verringert werden, allerdings hätte dies eine erhöhte Viskosität des Reaktionsharzes und damit eine schlechtere Befüllung des Wellenleiterkanals zur Folge.

Die Polung des PMMA-DR 1-Komposits erfolgte bei Feldstärken von bis zu 12 V/ $\mu\text{m}$ . Höhere Feldstärken führten zu einem Spannungsdurchbruch des Pockelselements und damit zu seiner Zerstörung. Um die homogene Befüllung des mit 5  $\mu\text{m}$  sehr engen Wellenleiterkanals zu gewährleisten, wurden Transmissionsuntersuchungen des Pockelselements ohne externes elektrisches Feld durchgeführt (Abbildung 5-52). Deutlich zu erkennen ist die Konzentration der Lichtwellen in dem Kanal mit einer räumlichen Ausdehnung von wenigen Mikrometern.

Nach außen hin wird die Intensität der Strahlung schnell geringer, was durch die abnehmende Helligkeit des Intensitätsplots zum Ausdruck kommt. Dass das Transmissionsmaximum im Zentrum des Kanals liegt, lässt auf eine homogene Befüllung des Kanals schließen.

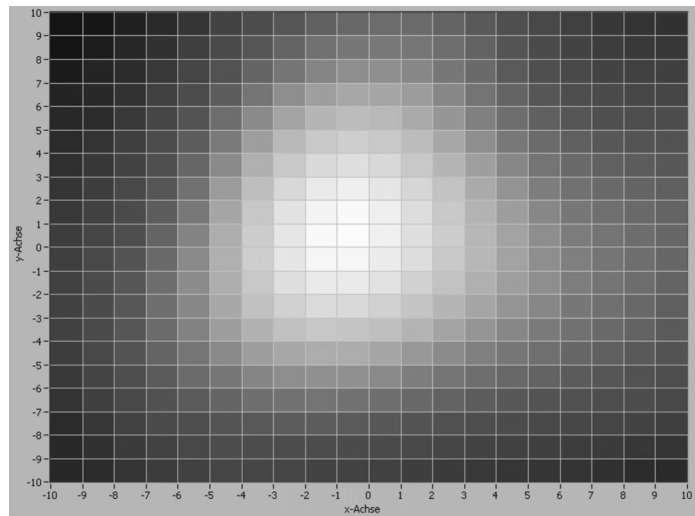


Abb. 5-52: Intensitätsverteilung im Wellenleiterkanal eines Pockelsbauelements bei einer Wellenlänge von  $\lambda=1550$  nm.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Polarisationswinkels vom externen elektrischen Gleichspannungsfeld zeigte sich, dass zunächst eine Feldstärkenschwelle von etwa  $4,5$  V/ $\mu\text{m}$  überschritten werden musste, bevor sich der Winkel der Polarisationsrichtung im Bauelement signifikant ändert. Unterhalb dieser Schwelle war das Messsignal zu gering und konnte im Rauschen der Messapparatur nicht detektiert werden (Abbildung 5-53).

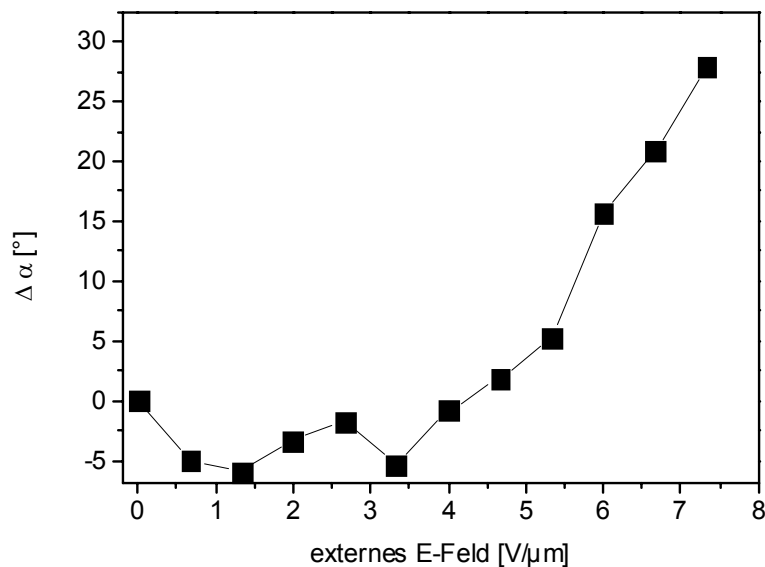


Abb. 5-53: Veränderung des Polarisationswinkels in Abhängigkeit des externen elektrischen Gleichspannungsfelds.



Ab der Schwelle von  $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  veränderte sich der Winkel linear zum angelegten elektrischen Feld. Bei Feldstärken über  $7,33 \text{ V}/\mu\text{m}$  kam es zu einem Spannungsdurchbruch, der das Bauelement zerstörte. Diese im Vergleich zur Polungsspannung niedrige Feldstärke kann an Feuchtigkeit bzw. Verunreinigungen im Bauteil liegen, die beim Schleifen und Polieren der Stirnflächen eingebracht wurden.

Auf der Basis der gemessenen Polarisationsveränderungen in Abhängigkeit des E-Felds können nun die Pockelskonstanten  $r_{13}$  bzw.  $r_{33}$  berechnet werden. Bei einer Probenlänge von  $s = 6,25 \text{ mm}$ , einem Brechungsindex des PMMA-Kernfüllkomposits mit 5 Gew.% Disperse Red 1 in der Polymermatrix von 1,5841 bei einer Lichtwellenlänge von  $\lambda = 1550 \text{ nm}$ , einem elektrischen Feld von  $E_Z = 7,33 \text{ V}/\mu\text{m}$  und einer Drehung des Polarisationswinkels um  $27,9^\circ$  errechnet sich die Brechungsindexänderung zu  $\Delta n = 3,844 \times 10^{-5}$ . Mit diesem Zwischenergebnis erhält man Werte für die Pockelskonstanten von  $r_{13} = 1,32 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  bzw.  $r_{33} = 3,96 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ .

Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen zum Thema elektrooptische Polymere für nichtlineare Optik. Zwar berichten einige Autoren von sehr hohen Pockelskoeffizienten  $r_{33}$ , allerdings mit Polymeren, die auf molekularer Ebene mit speziellen elektrooptisch aktiven Seitengruppen versehen wurden. Otomo et al. [133] berichten von einem polymeren Dünnsfilm mit einem elektrooptischen Koeffizienten von  $r_{33} = 153 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  bei einer Polungsfeldstärke von  $300 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Zur Polung der Probe wurde der Dünnsfilm in einer Stickstoffatmosphäre auf  $T = 137^\circ\text{C}$  erwärmt und das elektrische Feld 30 min angelegt, um eine vollständige Ausrichtung der Moleküle zu gewährleisten.

Pliska et al. [134] berichten von einem  $2,5 \mu\text{m}$  dünnen PMMA-DR 1-Kompositfilm mit 24 Gew.% DR 1, der einen  $r_{33}$  bis zu  $27 \pm 5 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  besitzt. Allerdings stellt dies einen extrapolierten Wert bei einer Polungsfeldstärke von  $370 \text{ V}/\mu\text{m}$  dar, den die Autoren auf Grund ihrer experimentell ermittelten Ergebnisse von  $r_{33} = 7,3 \pm 0,4 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  bei einer Polungsfeldstärke von  $E_Z = 150 \text{ V}/\mu\text{m}$  berechneten.

Bei PMMA-DR 1-Kompositen mit vergleichbaren Disperse Red 1-Füllgraden von etwa 7,7 Gew.% beobachteten Eldering et al. bei Polungsfeldstärken von  $E_Z = 42 \text{ V}/\mu\text{m}$  einen  $r_{33}$  von  $1,65 \pm 0,33 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  und einen  $r_{13}$  von  $0,52 \pm 0,05 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  [135]. Auch hier wurde die Probe auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt und das externe Polungsfeld angelegt. Dieses Ergebnis ist trotz der höheren Konzentration an DR 1 in der PMMA-Matrix und einer höheren Polungsfeldstärke im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen Pockelskoeffizienten mehr als einen Faktor 2 geringer. Ein vergleichbares Resultat

tat ergab die Untersuchung von Ono et al., die bei einem 2-4  $\mu\text{m}$  dicken PMMA-DR 1-Kompositfilm mit 5 Gew.% DR 1 ein  $r_{13}$  von  $0,74 \times 10^{-12}$  m/V ermittelten [136]. Auch dieses Ergebnis ist in etwa einen Faktor 2 schlechter, als der in dieser Arbeit bestimmte Pockelskoeffizient  $r_{13}$ .

Verglichen mit den Pockelskonstanten von Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ), einem Standardmaterial für industriell gefertigte Pockelszellen, mit  $r_{13} = 8,6 \times 10^{-12}$  m/V und  $r_{33} = 30,9 \times 10^{-12}$  m/V [23] liegen die Werte der im Rahmen dieser Arbeit gefertigten PMMA-DR 1-Komposite mit einem Faktor 6,6 für  $r_{13}$  bzw. einem Faktor 7,8 für  $r_{33}$  relativ weit darunter. Allerdings ist dabei zu beachten, dass es sich bei den industriell verwendeten  $\text{LiNbO}_3$ -Pockelselementen um einkristallines Material handelt, das in dieser Form nicht mit einem Polymer verglichen werden kann. Weiterhin ist bei den an den Demonstratorbauelementen gemessenen Werten zu bedenken, dass die Polungsfeldstärke auf Grund der elektrischen Durchschlagsfestigkeit von PMMA auf Werte bis maximal 20 V/ $\mu\text{m}$  beschränkt ist, wobei durch den hohen MMA-Anteil im Reaktionsharz die Durchbruchfeldstärke mit etwa 12 V/ $\mu\text{m}$  noch niedriger liegt. Dadurch ist die Ausrichtung der Disperse Red 1-Dipole, die für die elektrooptischen Eigenschaften verantwortlich sind, nicht sehr ausgeprägt und die Pockelskonstanten entsprechend gering. Ebenso ist zu beachten, dass die Messungen an den in Abbildung 5-51 gezeigten Demonstratorbauelementen durchgeführt wurden, bei denen auf Grund der unsymmetrischen Anordnung der Elektroden weder beim Polen noch beim Ansteuern ein homogenes elektrisches Feld zu Stande kam. Eine verbesserte Justierung der Elektroden zum Wellenleiterkanal sowie eine definierte Klebeschichtdicke der Kupferelektroden auf dem Substrat würden bereits zu verbesserten Kennwerten führen. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten PMMA-Organik-Komposite für den Einsatz in aktiven, elektrooptischen Bauelementen geeignet sind.

## 5.4 ALTERUNG

Zur Untersuchung ihrer Langzeitstabilität wurden die PMMA 80:20-Nano-Komposite einer thermischen Langzeitbelastung ausgesetzt. Dies geschah in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von  $T = 70^\circ\text{C}$  für Zeiträume von 7, 15 und 20 Wochen.

### 5.4.1 MOLEKULARGEWICHTSUNTERSUCHUNG

Die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) nach unterschiedlichen Zeitspannen der thermischen Langzeitbelastung diente der Ermittlung einer eventuellen Kettenzersetzungsreaktion durch die erhöhte Temperatur. Zunächst wurde unmodifiziertes PMMA 80:20 auf eine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung hin untersucht (Abbildung 5-54).

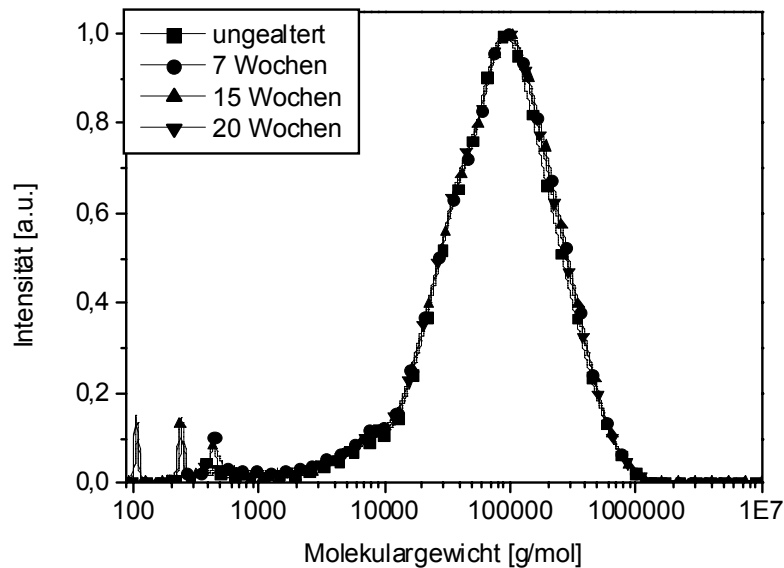


Abb. 5-54: Molekulargewichtsverteilung von PMMA 80:20 nach verschiedenen Alterungszeiten bei 70°C.

Für unmodifiziertes PMMA 80:20 zeigte sich, dass die erhöhte Umgebungstemperatur nur einen sehr geringen Einfluss auf die Kettenlänge der Polymermoleküle hatte. Hauptsächlich im unteren Molekulargewichtsbereich fand eine leichte Veränderung der Massenanteile im Polymer statt, was auf leichte thermische Nachvernetzung der Oligomerreste im Polymer hindeutet.

#### PMMA-Keramik-Komposite

Bei den PMMA-Keramik-Kompositen ist auf Grund von Kompatibilitätsunterschieden mit der Polymermatrix ein Unterschied zwischen den hydrophilen Aluminiumoxidpulvern und dem hydrophoben Aerosil R8200 nicht auszuschließen. Bereits bei geringen Füllstoffgehalten von 0,75 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  (entspricht 2 Gew.%) in der PMMA-Matrix ist mit zunehmenden

der Auslagerungsdauer eine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung hin zu geringeren Werten festzustellen (Abbildung 5-55).

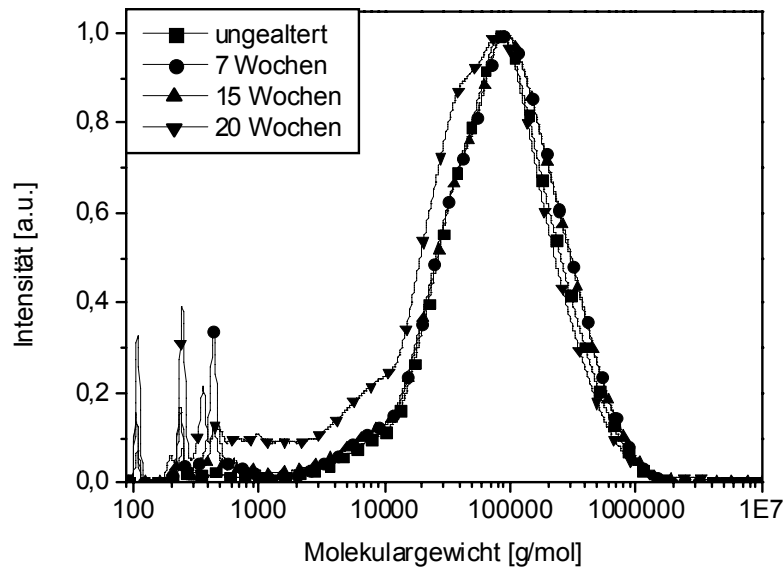


Abb. 5-55: Molekulargewichtsverteilung von 0,75 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C in PMMA 80:20 nach verschiedenen Alterungszeiten bei 70°C.

Allerdings zeigte sich auch, dass bei ungealterten Proben die Pulverpartikel in der Polymermatrix keinen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion und damit auf die Molekulargewichtsverteilung haben, wie ein Vergleich des unmodifizierten PMMA 80:20 mit dem PMMA 80:20-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Komposit ergibt (Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55). Nach zwanzig Wochen thermischer Belastung tritt eine Verschiebung mit der Ausbildung einer Schulter in der Molekulargewichtskurve sowie eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung auf. Außerdem nehmen die niedermolekularen Anteile verglichen mit ungealtertem Material zu. Im Gegensatz zu den PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen ist bei 0,66 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanotek (2 Gew.%) in der PMMA 80:20-Matrix kein Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung durch thermische Langzeitbelastung festzustellen (Abbildung 5-56).

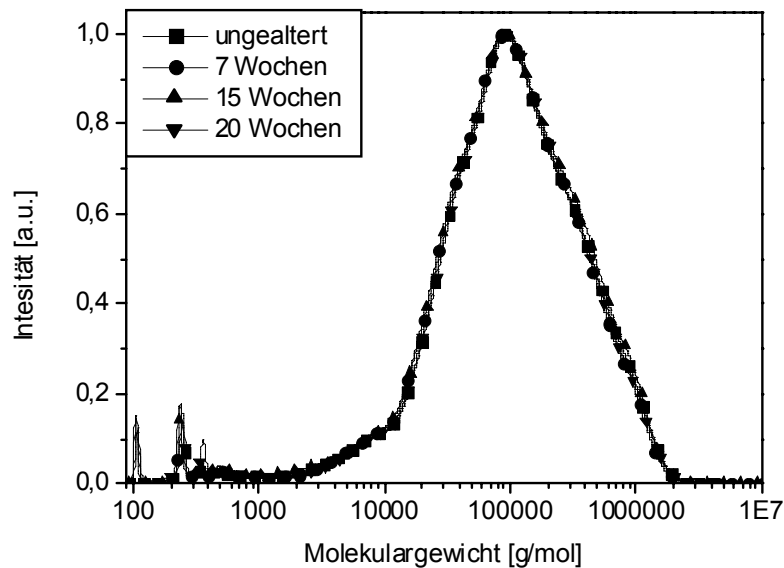


Abb. 5-56: Molekulargewichtsverteilung von 0,66 Vol.%  $Al_2O_3$ -Nanotek in PMMA 80:20 nach verschiedenen Alterungszeiten bei 70°C.

Der Unterschied in der Beeinflussung der Molekulargewichtsverteilung nach langanhaltender thermischer Belastung ist auf die sehr unterschiedliche spezifische Oberfläche der beiden Aluminiumoxidpulver zurückzuführen. Je größer die spezifische Oberfläche eines Füllstoffs in einer Polymermatrix ist, desto größer ist das freie Volumen, das durch den Füllstoff in die Polymermatrix eingebracht wird. Das freie Volumen ist der Bereich um den keramischen Füllstoff herum, der dem Reaktionsharz nicht zur Kettenbildung bei der Polymerisation zur Verfügung steht. Daher können sich die Polymerketten weniger stark aneinander binden und können bei Belastung leichter getrennt werden, wie die Molekulargewichtsuntersuchungen am Beispiel der thermischen Langzeitbelastung zeigen. Allerdings ist für diesen Alterungseffekt eine relativ lange Zeitspanne von 20 Wochen bei  $T = 70^\circ C$  notwendig, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Polymereigenschaften bei Umgebungstemperatur über einen sehr langen Zeitraum nicht verändern werden.

Bei hydrophobem Aerosil R8200 als Füllstoff in der Polymermatrix ist selbst bei deutlich höheren Füllgraden von bis zu 5,62 Vol.% (10 Gew.%) auch nach 20 Wochen Alterungsdauer kein Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung festzustellen (Abbildung 5-57).

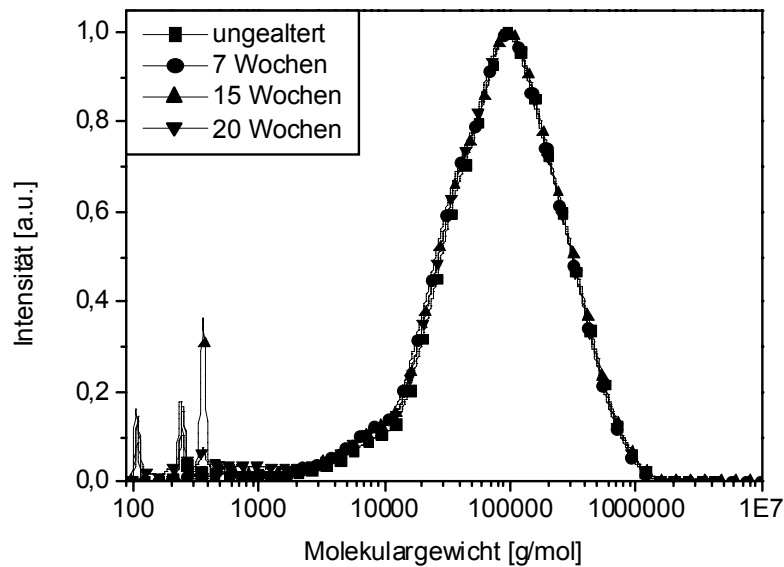


Abb. 5-57: Molekulargewichtsverteilung von 5,62 Vol.% R8200 in PMMA 80:20 nach verschiedenen Alterungszeiten bei 70°C.

Die hydrophobe Oberfläche der Aerosilpartikel ist kompatibel zu der Polarität der PMMA 80:20-Matrix und daher auch bei hohen Füllgraden kein Ausgangspunkt für thermische Kettenzersetzung des Polymer-Nanokeramik-Komposites, da die Polymerketten nicht durch die Nanopartikel in der Matrix in der Vernetzung gestört werden.

### PMMA-Phenanthren-Komposite

Da sich bei PMMA-Phenanthren-Kompositen der Füllstoff vollständig in der Polymermatrix auflöst, ist nicht von einer physikalischen Beeinflussung der Molekülkettenstruktur durch freies Volumen und dadurch beeinträchtigte Kettenvernetzung wie bei den PMMA-Nanokeramik-Kompositen auszugehen. Die Molekulargewichtsverteilungen von PMMA-Phenanthren-Kompositen mit 10,98 Vol.% (10 Gew.%) Phenanthren in der Polymermatrix nach den verschiedenen Alterungsdauern sind in Abbildung 5-58 aufgetragen.

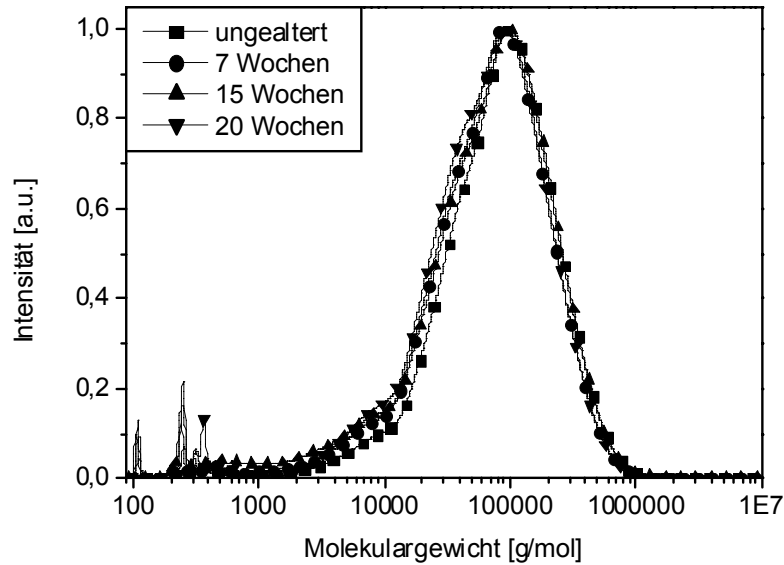


Abb. 5-58: Molekulargewichtsverteilung von 10,98 Vol.% Phenanthren in PMMA 80:20 nach verschiedenen Alterungszeiten bei 70°C.

Es zeigte sich, dass in den Phenanthren-PMMA 80:20-Kompositen mit 10,98 Vol.% Phenanthrenfüllstoffgehalt bei thermischer Langzeitbelastung eine schleichende Veränderung der Molekulargewichtsverteilung auftrat, die nach 20 Wochen in derselben Größenordnung wie bei 0,75 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C in der Polymermatrix lag.

#### 5.4.2 GLASÜBERGANGSTEMPERATUR

Die Glasübergangstemperaturen der gealterten PMMA 80:20-Proben wurden mittels der Differentiellen Thermoanalyse (DTA) ermittelt (Abbildung 5-59).

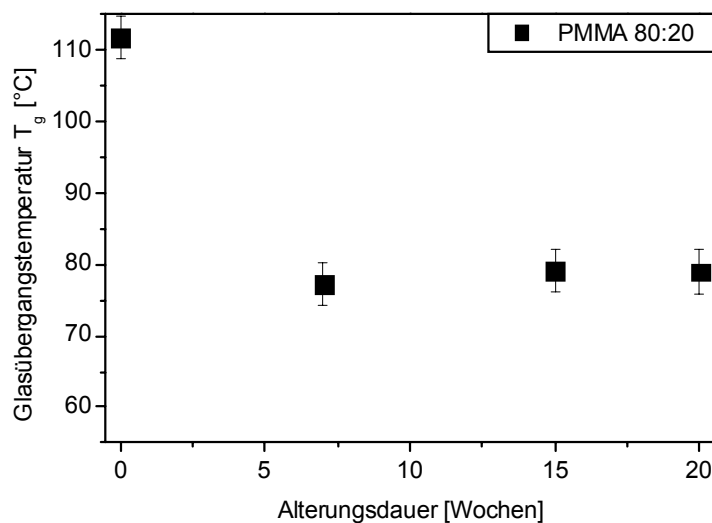


Abb. 5-59: Abhängigkeit des Glaspunkts von PMMA 80:20 von der Auslagerungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Im Unterschied zu den Untersuchungen der Molekulargewichte, die keine Veränderung der Polymerkompositeigenschaften nach ausgedehnter thermischer Belastung zeigten, ist bei den Untersuchungen der Glasübergangstemperatur ein starker Einfluss zu erkennen. Die Glasübergangstemperatur gealterter PMMA 80:20-Probekörper sinkt bereits nach 7 Wochen um etwa 35°C auf  $T = 75^\circ\text{C}$  ab.

### PMMA-Komposite

Analog zu den Glaspunktmessungen von ungefülltem PMMA 80:20 wurden die PMMA-Komposite untersucht (Abbildung 5-60).

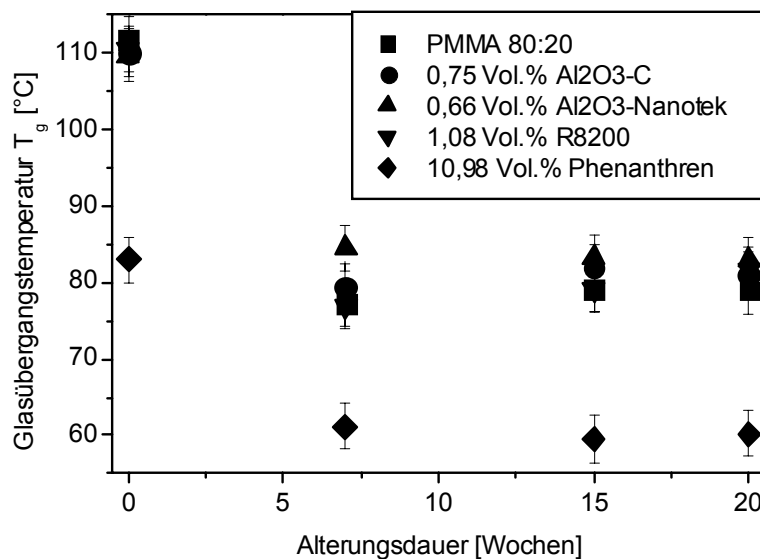


Abb. 5-60: Abhängigkeit des Glaspunkts von PMMA-Kompositen von der Auslagerungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Vergleicht man die Glaspunkte von PMMA 80:20 und den PMMA-Keramik-Kompositen, so ist im Rahmen der Messungenauigkeit ein von der Alterungsdauer unabhängiger, konstanter Temperaturwert des Glaspunkts zu erkennen. Dieser ist nicht auf eine tatsächliche Veränderung der Polymere durch die erhöhte Temperatur zurückzuführen, da eine Veränderung der Polymerketten erst ab einer Auslagerungstemperatur von  $T > T_g$  eintritt [137]. Vielmehr lässt sich laut Schürmann die Änderung der Glasübergangstemperaturen auf die reversible Einlagerung von Feuchte in der Polymermatrix zurückführen [119]. Gestützt wird diese These durch die Tatsache, dass die Glasübergangstemperaturen unabhängig von der Auslagerungsdauer sind. Da jedoch gemäß Engelsing [138] bei erhöhter Temperatur im Trockenschrank die Gleichgewichtswasseraufnahme gering ist, muss die Feuchteeinlagerung in das Polymer während des Abkühlvorgangs vor der Bestimmung des Glaspunktes erfolgt



sein. Um einen unkontrollierbaren Einfluss von Feuchte im Polymer auf die Messergebnisse der weiteren Untersuchungen zu vermeiden, wurden die gealterten Proben für die mechanischen und optischen Langzeitcharakterisierungen in einem abgeschlossenen definierten Volumen kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 5.4.3 MECHANISCHE STABILITÄT

#### Zugfestigkeit

Bei den gealterten PMMA-Komposit-Zugproben zeigte sich, dass die Zugfestigkeit mit zunehmender Alterungsdauer leicht anstieg (Abbildung 5-61 bis Abbildung 5-63).

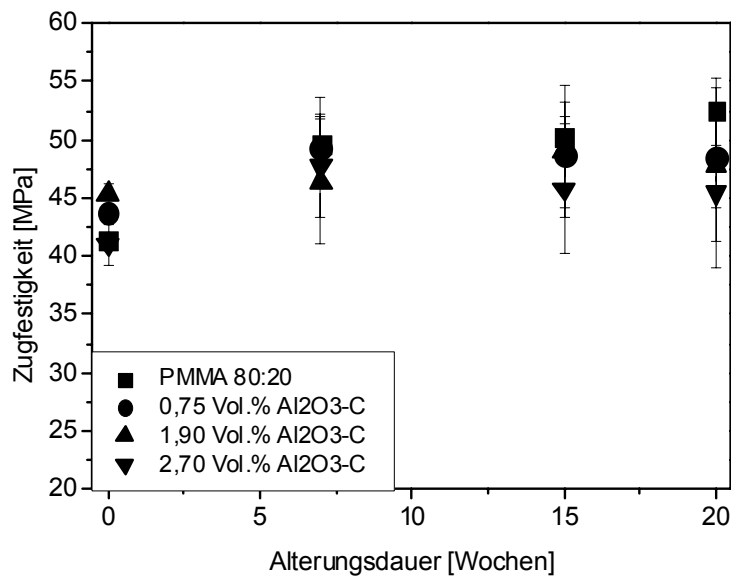


Abb. 5-61: Zugfestigkeit von PMMA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Kompositen in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Da die Zugfestigkeit laut Askeland [58] als der Spannungswert, bei dem bei dehnbaren Materialien die Einschnürung beginnt, definiert ist, bedeutet dies, dass das Material mit zunehmender Auslagerungsdauer etwas mechanisch stabiler wird. Dies liegt an der leichten thermischen Nachvernetzung der oligomeren Reste im Polymer, die auch in den Messungen der Molekulargewichtsverteilungen (Abbildung 5-54) beobachtet wurde.

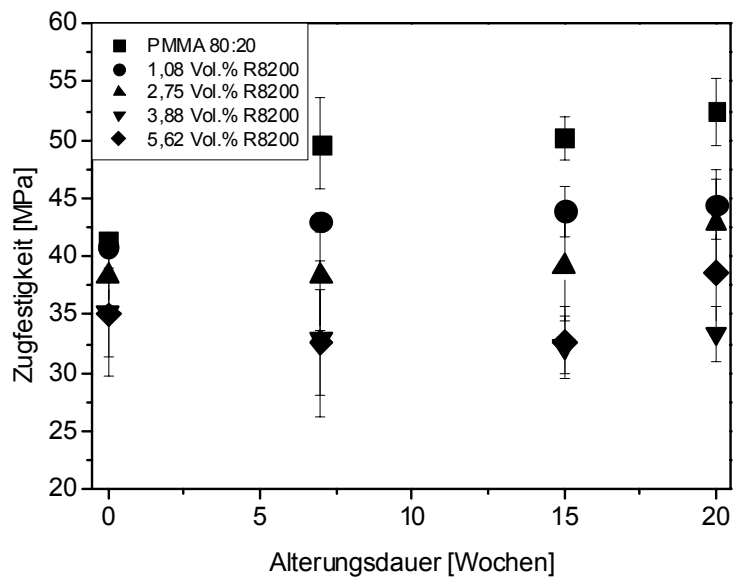


Abb. 5-62: Zugfestigkeit von PMMA-R8200-Kompositen in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$

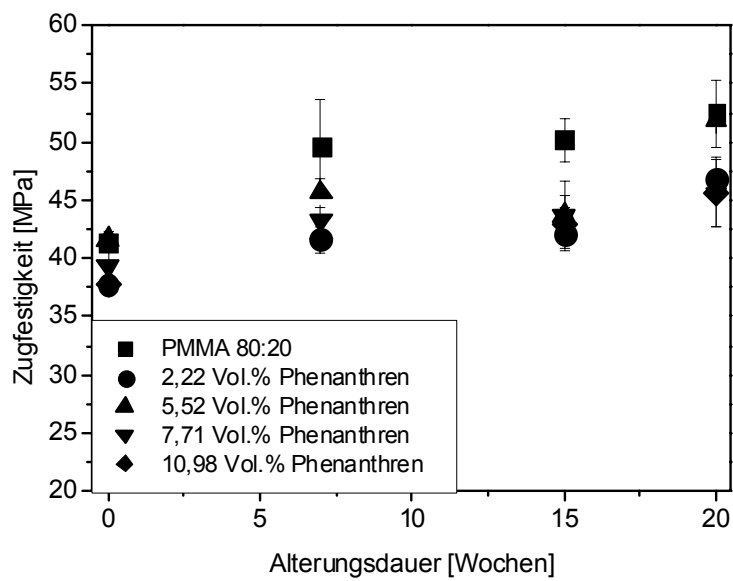


Abb. 5-63: Zugfestigkeit von PMMA-Phenanthren-Kompositen in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .

### Elastizitätsmodul

Ebenso wie die Zugfestigkeiten steigen auch die Elastizitätsmoduln mit anhaltender Temperaturbelastung (Abbildung 5-64).

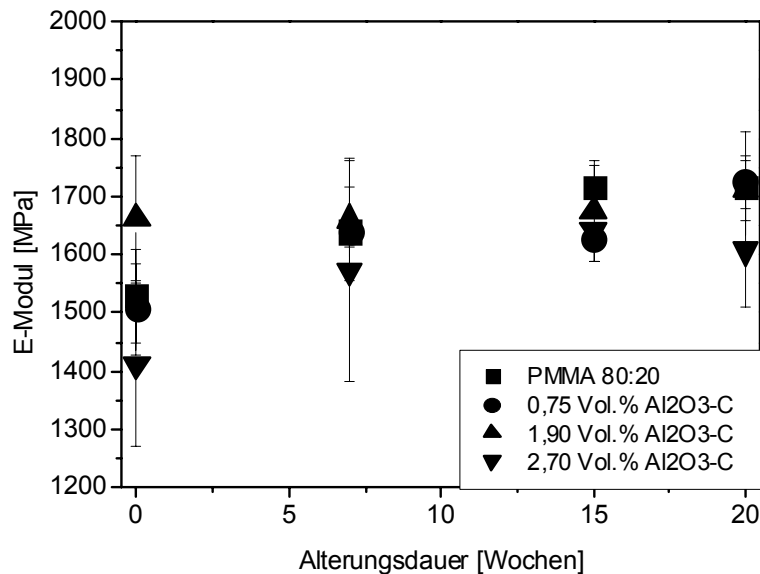


Abb. 5-64: *E-Moduln von PMMA 80:20 und PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei T = 70°C.*

Zwar streuen die Messwerte teilweise erheblich, dennoch lässt sich ein Trend zur leichten Versteifung der Materialproben erkennen. Dass dieser nicht sehr stark ausgeprägt ist, liegt an dem nur geringen Einfluss der thermischen Belastung auf die Polymermatrix, wie bereits aus den Molekulargewichtsuntersuchungen (Abbildung 5-54 bis Abbildung 5-58) deutlich wurde.

#### 5.4.4 TRANSMISSION IM NIR

Entscheidend für die Abschätzung der Langzeiteinsatzfähigkeit von Polymerkompositen für die Mikrooptik ist die Veränderung der Transmissionseigenschaften mit der Zeit unter eventuell erhöhter Umgebungstemperatur.

Bei PMMA-Keramik-Kompositen, sowohl mit Aluminiumoxid (Abbildung 5-65) als auch mit Aerosil (Abbildung 5-66) als Kompositfüllstoff, ist nur ein leicht veränderlicher Verlauf der Transmission im Nahen Infrarot zu beobachten, ebenso wie bei PMMA-Phenanthren-Kompositen (Abbildung 5-67). Die Angaben über Füllstoffgehalte sind in Gewichtsprozent, um eine Vergleichbarkeit mit den bisherigen Ergebnissen der optischen Eigenschaften zu gewährleisten.

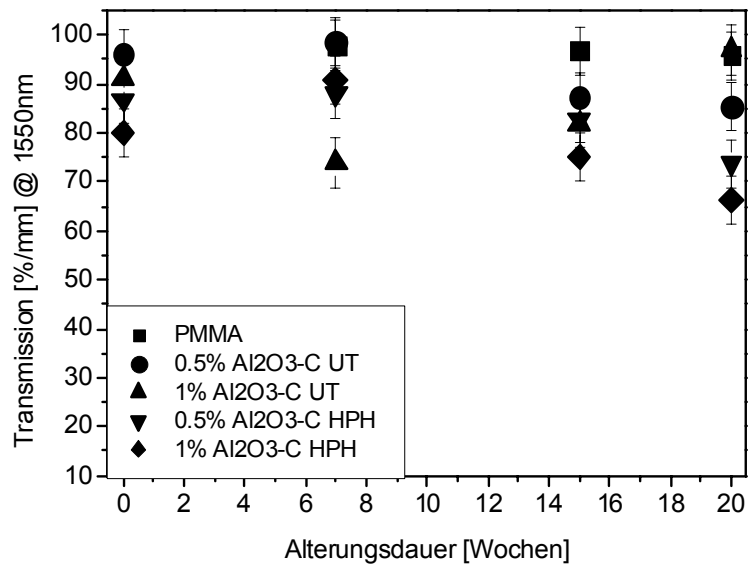


Abb. 5-65: Transmission von PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositmaterialien bei  $\lambda = 1500 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

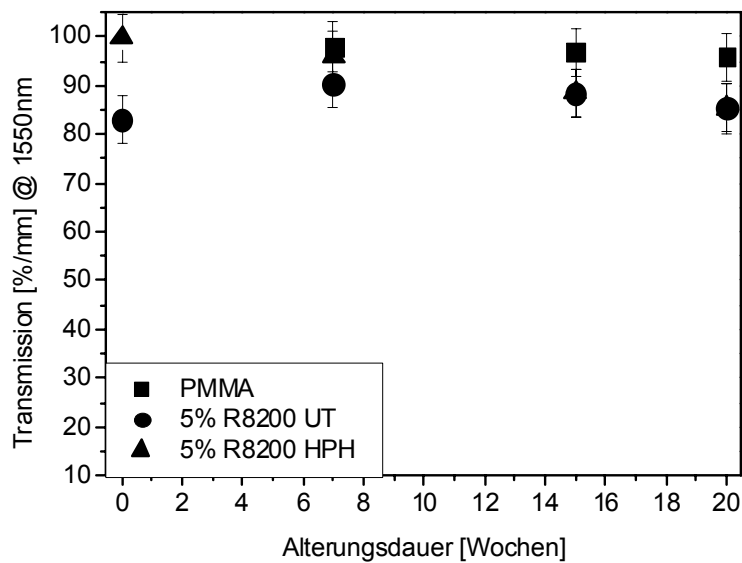


Abb. 5-66: Transmission von PMMA-R8200-Kompositmaterialien bei  $\lambda = 1500 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

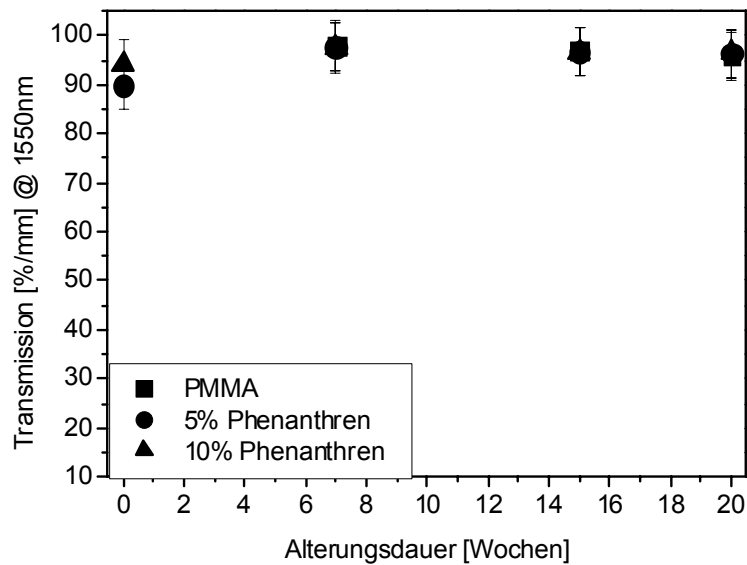


Abb. 5-67: Transmission von PMMA-Phenanthren-Kompositmaterialien bei  $\lambda = 1500 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Ausgehend von dem Transmissionswert ungealterter Probekörper bleibt die Transparenz in der Regel über den gesamten betrachteten Zeitraum im Rahmen der Messungenauigkeit relativ konstant. Kleinere Abweichungen der Transmission in Richtung höherer Werte vor allem nach sieben Wochen Alterungsdauer werden vermutlich durch die thermische Nachvernetzung monomerer sowie oligomerer Restbestandteile in der Polymermatrix hervorgerufen. Der bogenförmige Verlauf dieser Veränderungen liegt an der zunächst zunehmenden Transparenz der Komposite nach dem Quervernetzen kurzer Wiederholeinheiten, das jedoch im Laufe der Alterung das Polymer so verändert, dass die Transmission wieder auf den ursprünglichen Wert zurückkehrt (Abbildung 5-65 bis Abbildung 5-67). Allgemein lässt sich beobachten, dass die Transmission der bei erhöhten Temperaturen gealterten Probekörper aus PMMA-Kompositmaterialien auch nach 20 Wochen noch sehr hoch sind, so dass sie für den längerfristigen Einsatz in polymeroptischen Bauelementen verwendet werden können.

#### 5.4.5 BRECHUNGSINDEX IM NIR

Ebenso wie die Transmission stellt auch der Brechungsindex der Komposite eine notwendige Bedingung für den Einsatz in Polymeroptiken dar.

### PMMA-Keramik-Komposite

Analog zu den Ergebnissen der Transmissionsmessungen lässt sich auch bei der Bestimmung der Brechungsindizes nach langanhaltender Temperaturlagerung sowohl bei der Brechungsindexerhöhung durch nanoskaliges Aluminiumoxidpulver (Abbildung 5-68) als auch bei der Erniedrigung des Brechungsindex durch Verwendung von Aerosil R8200 (Abbildung 5-69) keine nennenswerte Veränderung über die Zeit feststellen.

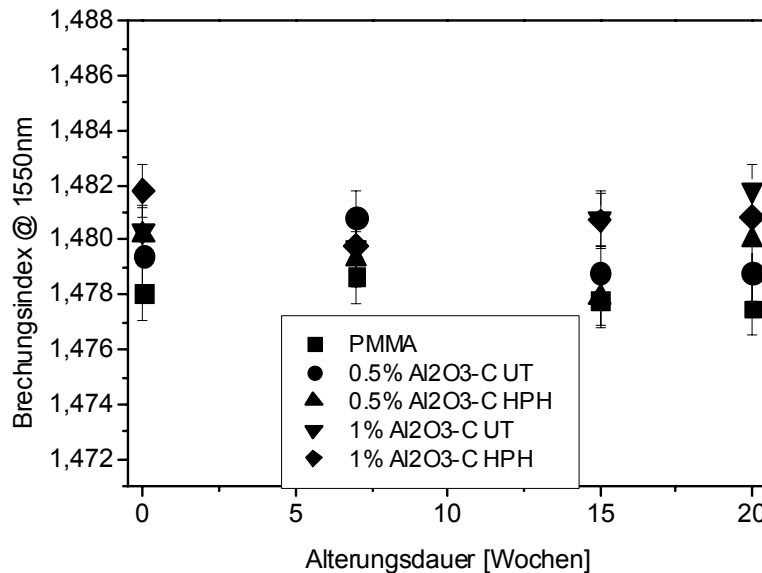


Abb. 5-68: Brechungsindexvariation im nahen infraroten Wellenlängenbereich durch nanoskalige Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Pulverpartikel in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei T = 70°C.

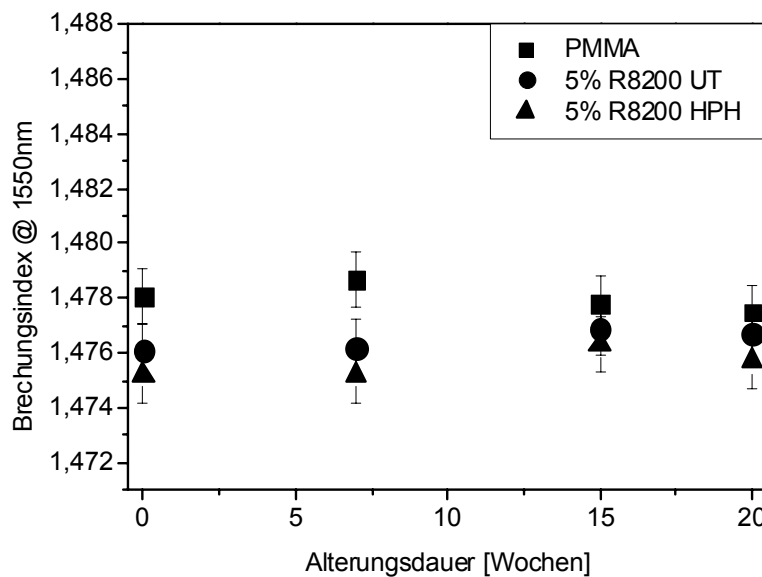


Abb. 5-69: Brechungsindexmodifikation im nahen infraroten Wellenlängenbereich durch Aerosil R8200 in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei T = 70°C.

Die analog zur Transmission wiederum festzustellende leichte Erhöhung der Brechungsindizes sowohl bei  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  als auch bei Aerosil R8200 liegt auch hier in der, bei etwas erhöhter Temperatur stattfindenden, Umwandlung von kurzkettigen Einheiten in der Polymermatrix in länger-kettige Polymereinheiten begründet. Dieser Effekt tritt bei ungefülltem PMMA 80:20 und hydrophilem wie auch hydrophobem Keramikmaterial in der Polymermatrix auf und ist somit unabhängig von der Art und Menge des Dotierstoffs, wie auch bei den PMMA-Phenanthren-Kompositen deutlich wird (Abbildung 5-70).

### PMMA-Phenanthren-Komposite

Für PMMA-Komposite mit dem organischen Dotierstoff Phenanthren in der Polymermatrix zur Anhebung des Brechungsindex gilt in Bezug auf Alterungseffekte des Brechungsindex das Gleiche wie für PMMA-Keramik-Komposite (Abbildung 5-60).

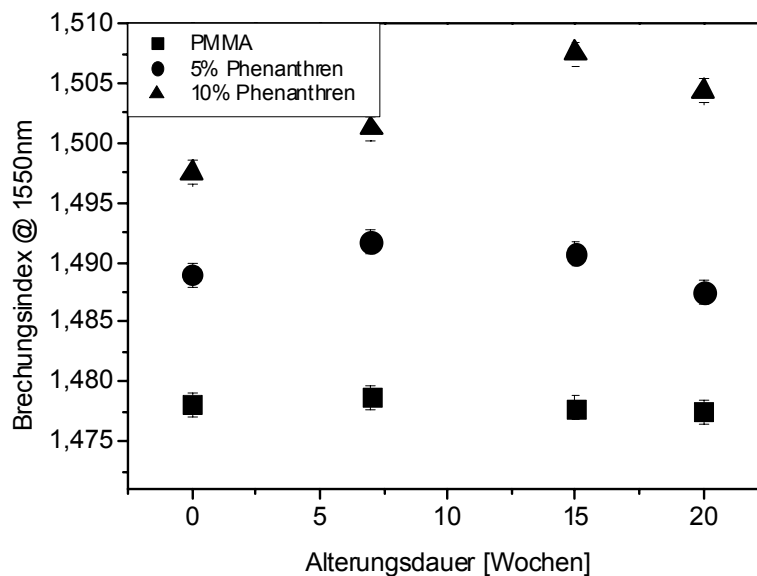


Abb. 5-70: Brechungsindexveränderung von PMMA-Phenanthren-Kompositmaterialien bei  $\lambda = 1550 \text{ nm}$  abhängig von der Alterungsdauer bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Mit andauernder Alterungszeit nimmt der Brechungsindex einen in etwa bogenförmigen Verlauf, hervorgerufen durch die geringe Umwandlung von nach der Photopolymerisation sowie der thermischen Nachvernetzung mit Hilfe von Dilauroylperoxid immer noch vorhandenen kurzkettigen Anteilen in der Matrix hin zu etwas längeren Molekülen. Das anschließende Absinken des Brechungsindex wird auch hier durch die fortschreitende leichte Vernetzung und die dadurch bedingte geringe Polymerveränderung hervorgerufen. Generell lässt sich feststellen, dass die Polymerkompositmaterialien äußerst unempfindlich gegen die Einwirkung erhöhter Umgebungstemperatur sind, so dass ein langfristiger Einsatz der entwi-

ckelten thermoplastischen Komposite in Anwendungen der polymeren Mikrooptik möglich ist.

## 5.5 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN IM VIS

Die mittels Reaktionsharz- bzw. Thermoplastroute hergestellten Polymerkompositmaterialien wurden nicht nur bei Wellenlängen des Nahen Infrarots untersucht, sondern auch im sichtbaren Wellenlängenbereich bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Die Füllstoffgehalte der anorganischen sowie organischen Additive sind in Gewichtsprozent angegeben.

### 5.5.1 TRANSMISSION

#### Reaktionsharzroute

Der Einfluss der beiden verwendeten Dispergiermethoden UltraTurrax (UT) bzw. Hochdruckhomogenisierer (HPH) auf die Transmissionseigenschaften von PMMA-Keramik-Kompositen sowie die Transmission von PMMA-Phenanthren-Kompositen im sichtbaren Bereich (Abbildung 5-71) stimmt sehr gut mit den Resultaten des Nahen Infrarots (Abbildung 5-21) überein.

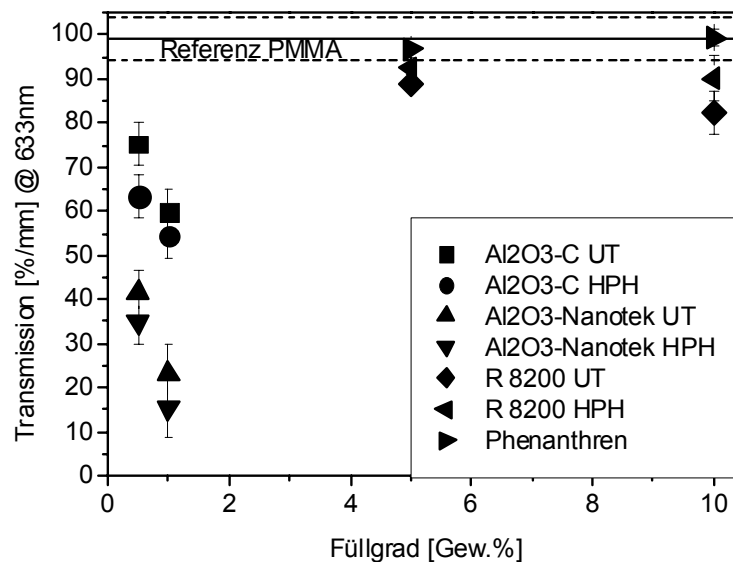


Abb. 5-71: Transmission von PMMA 80:20-Kompositen bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Auch hier kommt der Einfluss der Partikeloberfläche und der daraus resultierenden unterschiedlichen Reagglomerationsneigung zum Tragen [96].



### Thermoplastroute

Wie bereits im Nahen Infrarot gezeigt (Abbildung 5-39), waren auch im sichtbaren Wellenlängenbereich die Transmissionen der per Schmelzextrusion hergestellten PMMA-Komposite sehr viel geringer als bei der Fertigung mit Hilfe der Reaktionsharzroute (Abbildung 5-72).

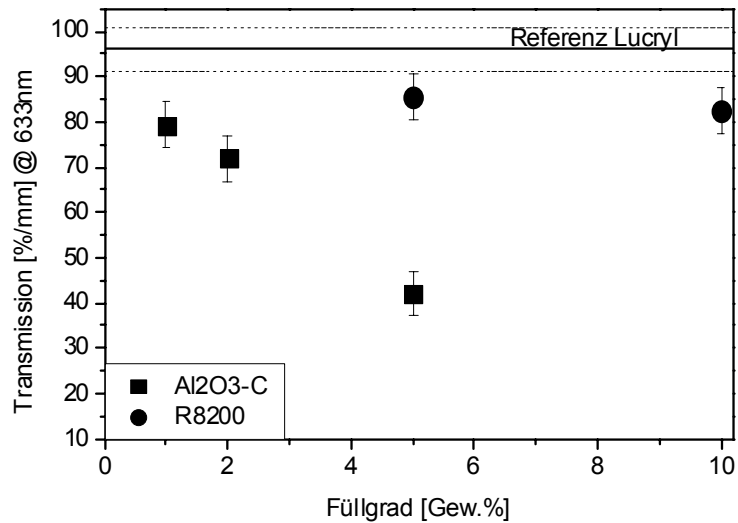


Abb. 5-72: Transmission von extrudierten Lucryl-Keramik-Kompositen bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Im sichtbaren Bereich war der Einfluss der Partikelagglomerate auf die optische Dämpfung durch Streuverluste noch stärker (Abbildung 5-73).

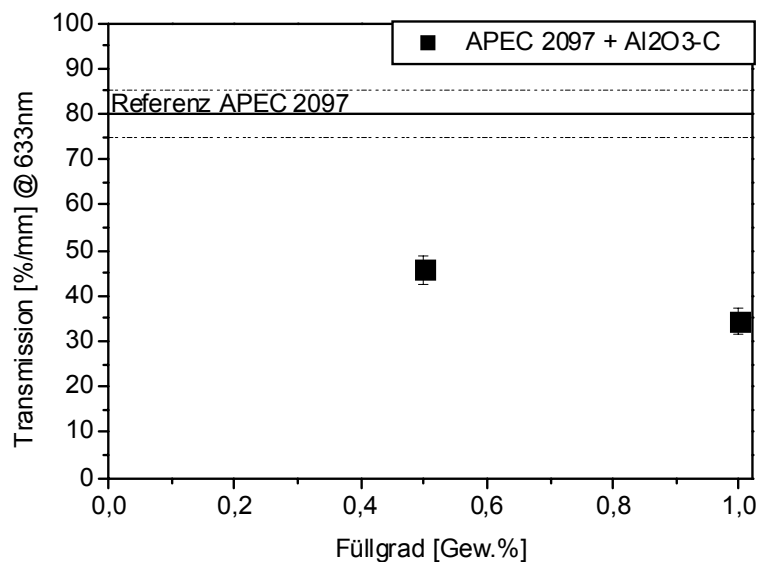


Abb. 5-73: Transmission von extrudierten APEC 2097-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Dort erfüllen noch mehr Agglomerate das  $\lambda/10$ -Kriterium nicht, wie aus den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5-42) der Extrudate ersichtlich ist. Dies führte zu der sehr geringen Transmission der APEC 2097- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Komposite.

### 5.5.2 BRECHUNGSINDEX

#### Reaktionsharzroute

Bei der Veränderung des Brechungsindex durch keramische Nanopartikel bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  spielte wiederum die Dispergiermethode eine entscheidende Rolle (Abbildung 5-74 und Abbildung 5-75).

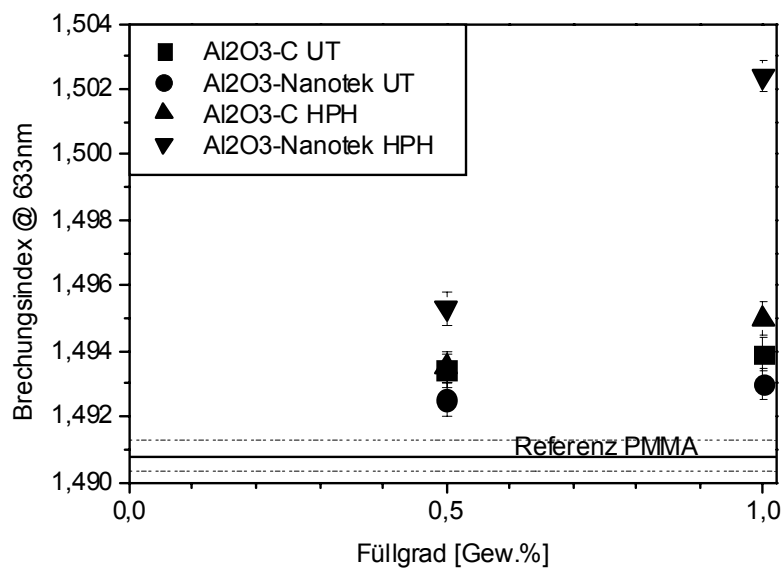


Abb. 5-74: Brechungsindexanhebung im sichtbaren Wellenlängenbereich durch nanoskalige Keramikpulver in PMMA 80:20.

Der Einsatz des Hochdruckhomogenisierers erzielte auch bei sichtbarem Licht den größten Einfluss auf die Brechungsindexänderung, sowohl bei der Absenkung als auch bei der Anhebung. Ebenfalls war auch hier eine starke Brechzahlerhöhung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanotek zu beobachten, wie bereits im Nahen Infrarot (Abbildung 5-25).

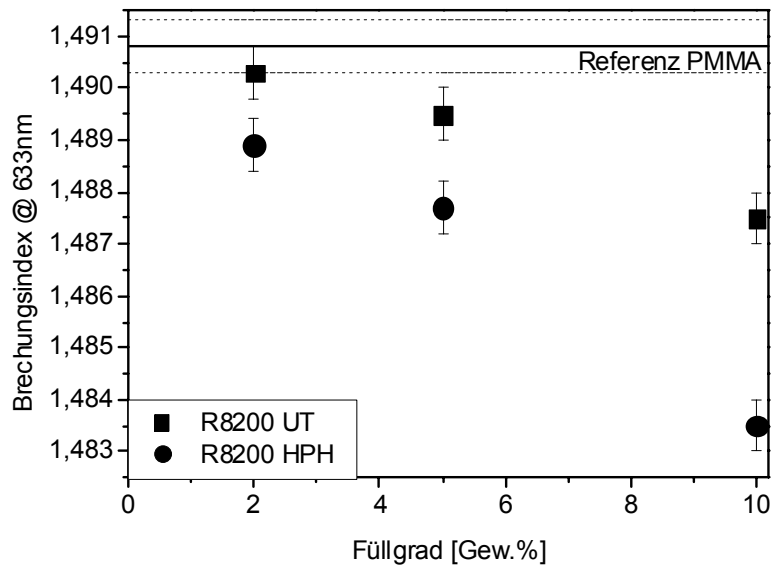


Abb. 5-75: Brechungsindexabsenkung im sichtbaren Wellenlängenbereich durch nanoskaliges Aerosil R8200 in PMMA 80:20.

Bei PMMA 80:20-Phenanthren war über einen großen Füllgradbereich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Phenanthrenanteil und Brechungsindex zu erkennen (Abbildung 5-76).

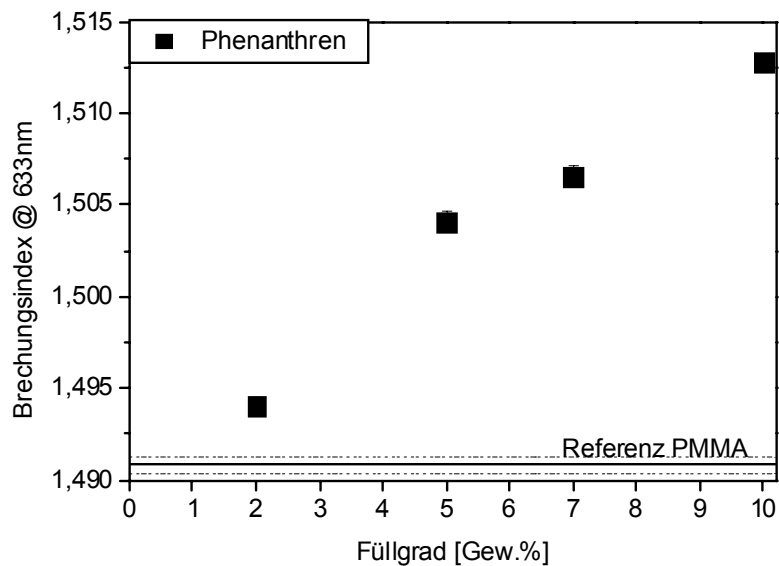


Abb. 5-76: Brechungsindexanhebung in PMMA 80:20-Phenanthren-Kompositen.

Durch die starke Anhebung des Brechungsindex in PMMA 80:20-Phenanthren-Kompositen sind mögliche Anwendungsgebiete dieser Komposite in der Freistrahloptik als Linsen oder Prismen denkbar.

Bei Disperse Red 1-Kompositen konnten Kompositmaterialien mit Füllgraden über 0,5 Gew.% im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 633$  nm nicht vermessen werden, da auf Grund der starken roten Eigenfarbe des Komposits das einfallende Licht komplett absorbiert wurde. Jedoch war bereits bei geringen Füllgraden ab 0,5 Gew.% an DR 1 in der PMMA-Matrix ein sehr ausgeprägter Einfluss auf den Brechungsindex zu beobachten (Abbildung 5-77).

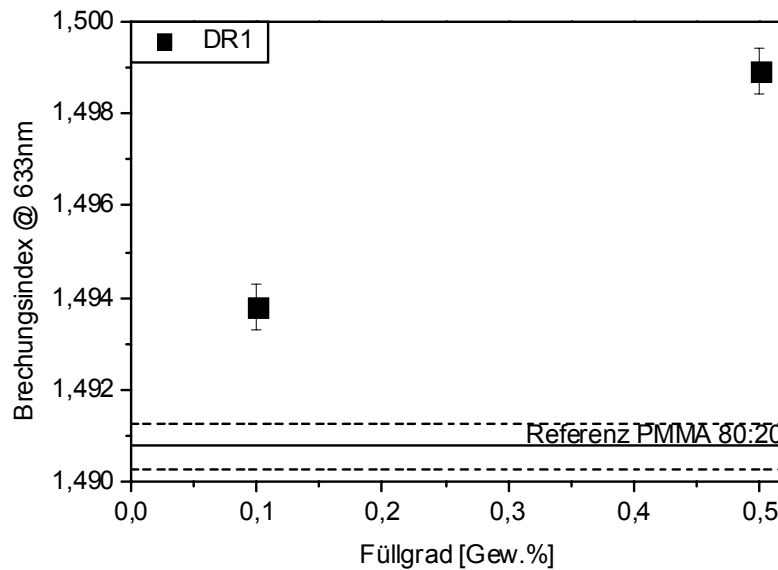


Abb. 5-77: Brechungsindexanhebung in Abhängigkeit des DR 1-Füllgrads in PMMA 80:20.

### Thermoplastroute

Wie bereits im Nahen Infrarot (Abbildung 5-41 und Abbildung 5-43) ist auch im sichtbaren Wellenlängenbereich der Brechungsindexhub bzw. die Brechzahlabsenkung durch die in die Polymermatrix extrudierten keramischen Nanopartikel unabhängig vom Matrixpolymermaterial nicht so ausgeprägt, wie bei der Reaktionsharzroute (Abbildung 5-78 und Abbildung 5-79).

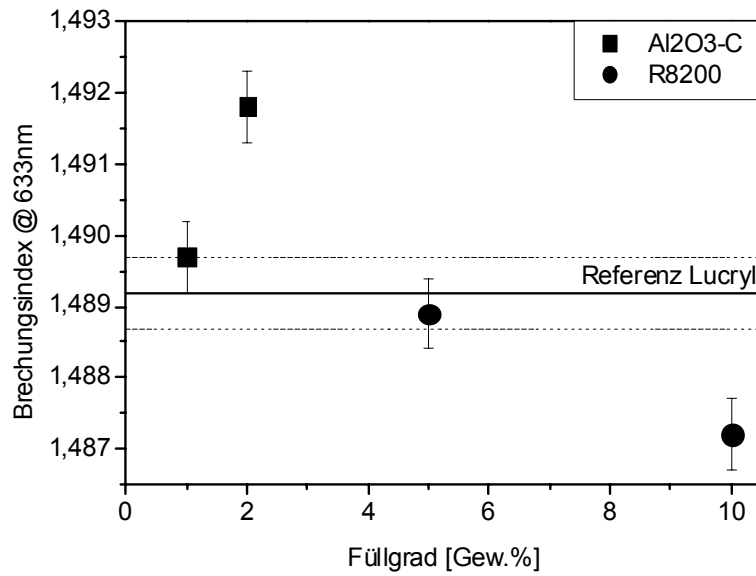


Abb. 5-78: Brechungsindexänderung im sichtbaren Wellenlängenbereich bei extrudierten Lucryl-Keramik-Kompositen.

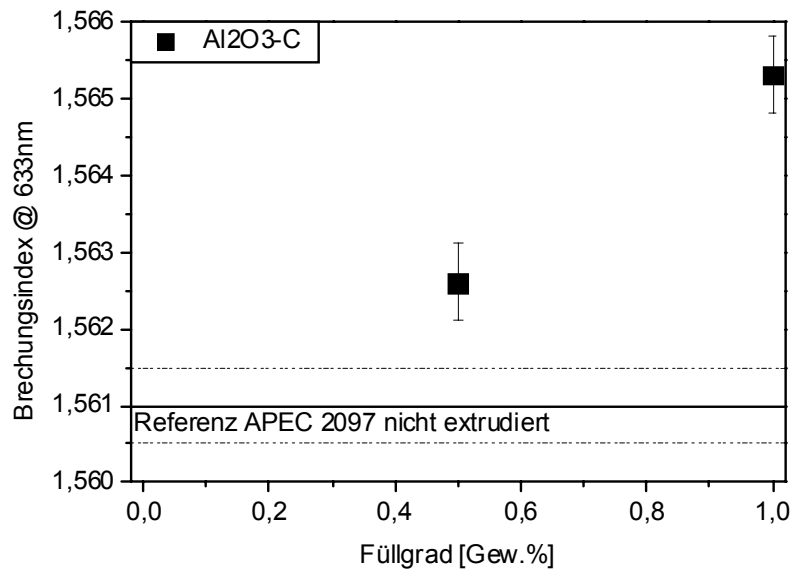


Abb. 5-79: Brechungsindexanhebung im sichtbaren Wellenlängenbereich bei extrudierten APEC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Kompositen.

## 5.5.3 ALTERUNG

**Transmission**

Analog zu den Ergebnissen des NIR (Abbildung 5-65 bis Abbildung 5-67) waren auch im Sichtbaren nur leichte Veränderungen der Transmissionswerte bei PMMA-Keramik-Kompositen, sowohl mit Aluminiumoxid als auch mit Aerosil als Kompositfüllstoff (Abbildung 5-80), und bei PMMA-Phenanthren-Kompositen (Abbildung 5-81) zu beobachten.

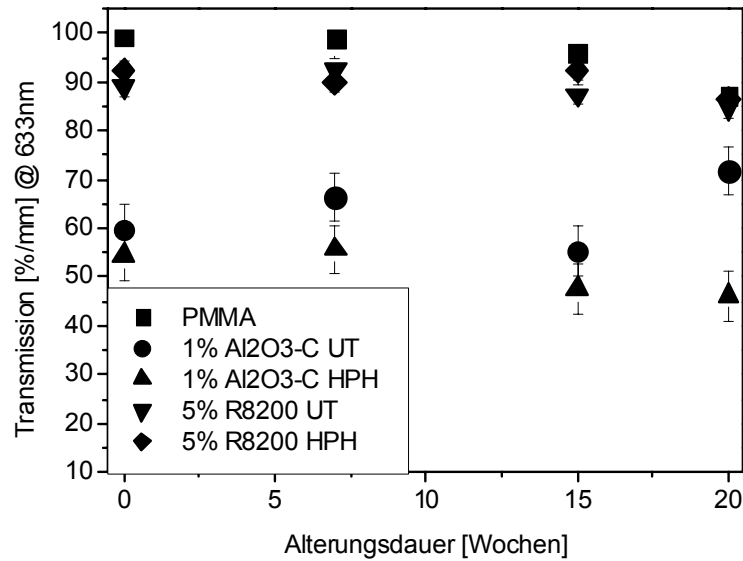


Abb. 5-80: Einfluss der Langzeitlagerung bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$  auf die Transmission von PMMA-Nanokeramik-Kompositen.

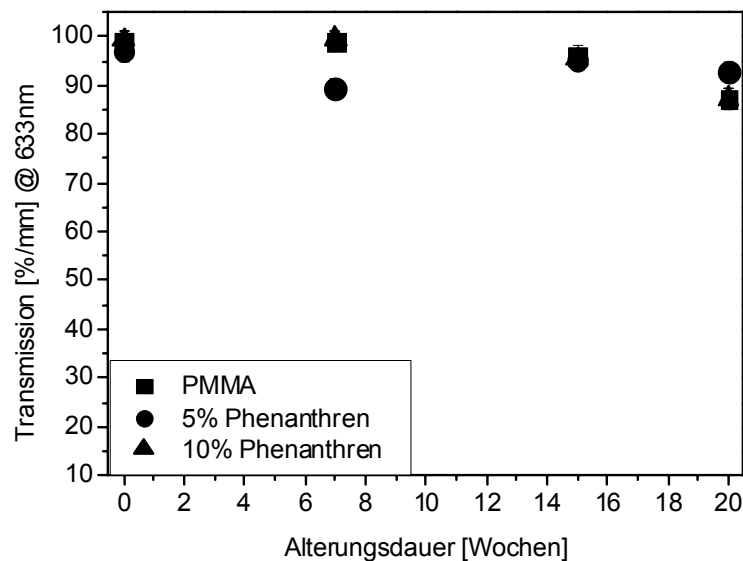


Abb. 5-81: Einfluss der Langzeitlagerung bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$  auf die Transmission von PMMA-Phenanthren-Kompositen.

### Brechungsindex

Die Beeinflussung des Brechungsindexes der Komposite durch langanhaltende, erhöhte Umgebungstemperatur wurde ebenfalls bei  $T = 70^\circ\text{C}$  nach definierten Zeitspannen untersucht (Abbildung 5-82 bis Abbildung 5-84).

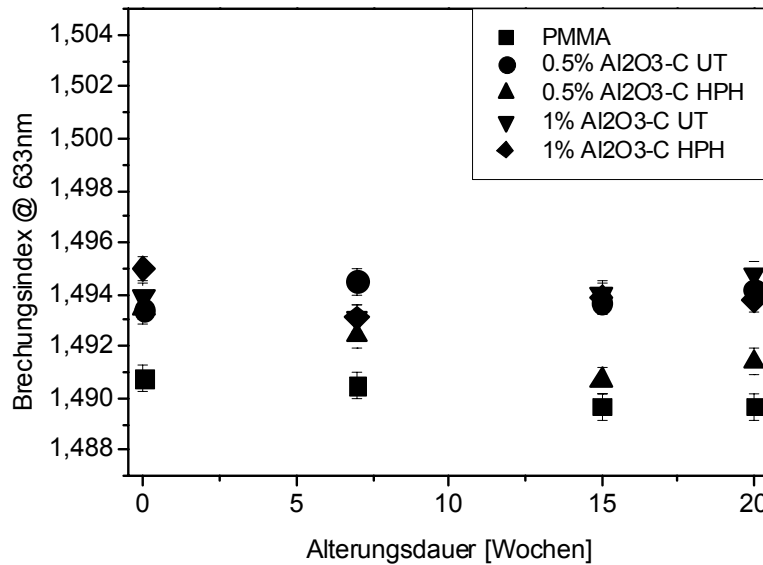


Abb. 5-82: Brechungsindizes von PMMA 80:20-Aluminiumoxidkompositen nach thermischer Langzeitbelastung bei  $T = 70^\circ\text{C}$  im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine signifikante Veränderung der Brechzahlen der Komposite festzustellen, allerdings trat auch im sichtbaren Bereich der Effekt des bogenförmigen Verlaufs der Brechungsindizes auf, der auf die thermische Umwandlung geringer Reste an Monomer in der Polymermatrix zu länger-kettigen Molekülen zurückzuführen ist (Abbildung 5-68 bis Abbildung 5-70 bzw. Abbildung 5-82 bis Abbildung 5-84).

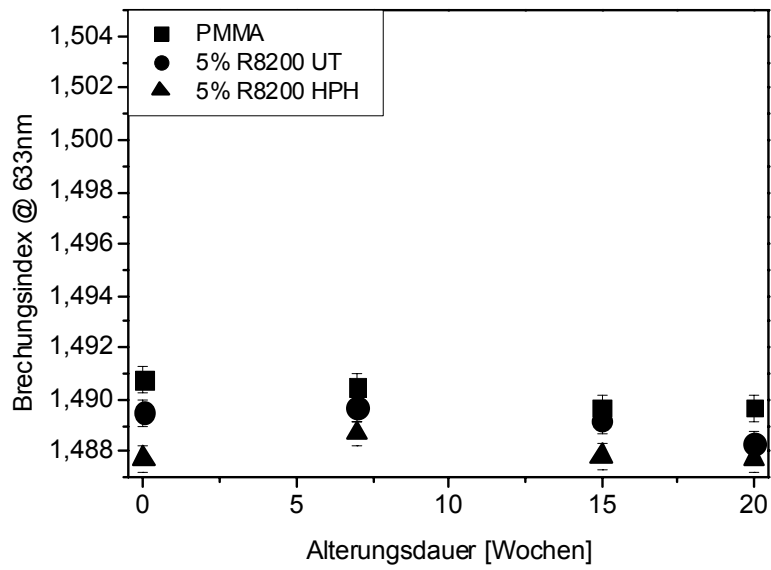


Abb. 5-83: Brechungsindizes von PMMA 80:20-R8200-Komposite nach thermischer Langzeitbelastung bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$  im sichtbaren Wellenlängenbereich.

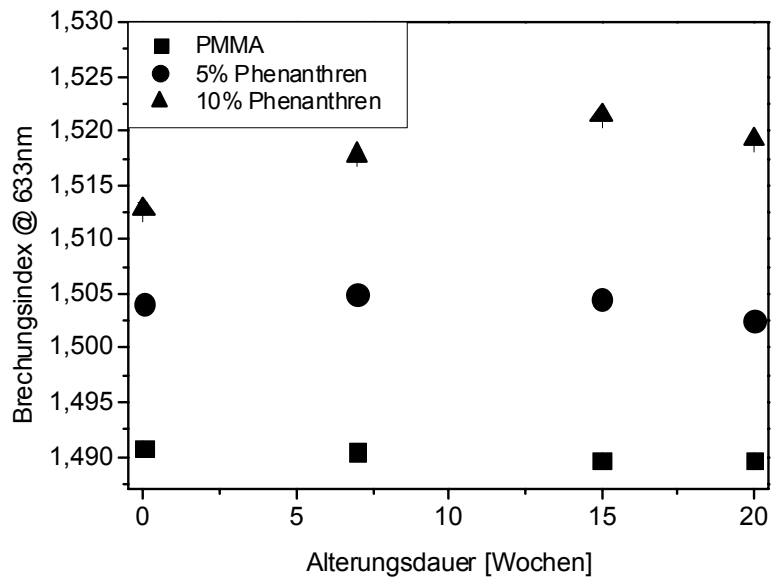


Abb. 5-84: Brechungsindizes von PMMA 80:20-Phenanthrenkompositen nach thermischer Langzeitbelastung bei  $T = 70^{\circ}\text{C}$  im sichtbaren Wellenlängenbereich.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die gezielte Modifizierung der Brechungsindizes transparenter Thermoplaste ohne chemische Veränderung der Basispolymere. Dabei war es entscheidend, eine Transmission über 90 %/mm beizubehalten, um die Verwendungsmöglichkeit in optischen Mikrosystemen zu gewährleisten. Die zu entwickelnden Prozessketten umfassten die Dispergierung der Dotierstoffe, optische und thermomechanische Charakterisierung sowie die Replikation mit Hilfe etablierter Kunststoffformgebungsverfahren, wie Spritzgießen und Heißprägen. Daran anschließend sollte die Funktionstauglichkeit der entwickelten Polymer-Nanokomposite durch die Auslegung und Entwicklung eines klassischen mikrooptischen Bauteils und eines elektrooptischen Demonstrators gezeigt werden.

Die entwickelte Reaktionsharzroute ermöglicht die Dispergierung nanoskaliger keramischer sowie das Einbringen organischer Dotierstoffe in ein Polymer-Monomer-Gemisch auf Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA). Um die optische Dämpfung der Kompositmaterialien möglichst gering zu halten, wurden die stark agglomerierten Keramikpartikel unter Zuhilfenahme optimierter Dispergierungsmethoden mit hohen Scherkräften deagglomeriert und homogen in die Reaktionsharzmatrix eingearbeitet. Allerdings zeigte sich, dass die Scherkräfte an die jeweilige Polarität der Keramikpartikel angepasst werden müssen. Bei hydrophoben Aerosil R8200-Pulvern wurden die besten Transmissionswerte bei höchsten Scherraten mit Hilfe des Hochdruckhomogenisierers (High Pressure Homogeniser, HPH) erzielt. Im Gegensatz dazu wurde bei hydrophilen Aluminiumoxidpulvern die höchste Transmission bei Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers (UltraTurrax, UT) erreicht. Dies ist auf das grundlegend unterschiedliche Verhalten der deagglomerierten Partikel in der Reaktionsharzmatrix zurückzuführen. Während die hydrophoben Aerosilpulver in der ebenfalls hydrophoben PMMA/MMA-Matrix stabil sind, tendieren die hydrophilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver zur Reagglomeration und dies umso stärker, je stärker sie deagglomeriert wurden und je kleiner sie sind. Die organischen Dotierstoffe Phenanthren und Disperse Red 1 (DR 1) wurden mit Hilfe des UltraTurrax im Reaktionsharz gelöst. Die Aushärtung der niederviskosen Reaktionsharzkomposite erfolgte mittels einer Breitband-UV-Lampe und einem darauf abgestimmten UV-Polymerisationsstarter. Die Polymerkomposite wurden auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht, um ihre Verwendung in mikrooptischen Bauelementen zu gewährleisten. Transmissionsmessungen ergaben Messwerte, die im Bereich oberhalb von 90%/mm lagen. Gleichzeitig wurde beim Einsatz von Aluminiumoxidpulver als Füllstoff ein

Brechungsindexhub bzw. bei Aerosil R8200 eine Brechungsindexabsenkung um einige tausendstel Einheiten erzielt, so dass die Polymer-Nanokeramik-Komposite sowohl im Mantel als auch im Kernbereich eines optischen Wellenleiters verwendet werden können. Bei den Polymer-Organika-Kompositen wurden Brechungsindexanhebungen um einige hundertstel Einheiten (PMMA-Phenanthren-Komposite) bzw. sogar Veränderungen der ersten Nachkommastelle (PMMA-DR 1-Komposite) erzielt.

Die Entwicklung der Thermoplastroute zielt auf die Modifikation hochtemperaturstabiler Thermoplaste, wie zum Beispiel von speziellen Polycarbonaten, ab. Dazu wurde kommerzielles Polymergranulat in einem Doppelschneckenextruder mit nanoskaligen Keramikpulvern vermischt. Durch die hohen Scherkräfte im Extruder sollten die Pulveragglomerate aufgebrochen und die Partikel homogen in die Polymere eingearbeitet werden. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die Transmission als auch die Änderung des Brechungsindex der Komposite schlechter war als bei vergleichbaren Kompositmaterialien, die mit Hilfe der Reaktionsharzroute hergestellt wurden. Außerdem zeigte vor allem das hochtemperaturstabile Polycarbonat APEC 2097 deutliche Verfärbungen, die auf thermische Degradation durch den Extrusionsprozess zurückzuführen sind. Diese Degradation wurde noch dadurch begünstigt, dass die Keramikpulver während des Extrusionsvorgangs in einem offenen Metallbehälter der gravimetrischen Dosiereinheit gelagert werden müssen und hydrophiles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dabei Feuchtigkeit aufnimmt, die in der Thermoplastmatrix zu Zersetzungsvorgängen führt. Zur Demonstration der Einsatzmöglichkeiten transparenter Polymer-Nanokomposite in der Mikrooptik wurden zwei Demonstratoren hergestellt, ein Y-Verzweiger und ein elektrooptisches Bauteil, ein Pockelsmodulator. Dabei kamen zwei verschiedene Replikationsverfahren zur Fertigung der Demonstratoren zum Einsatz. Der Y-Verzweiger wurde mittels eines Nickelprägestempels im Heißprägeverfahren abgeformt, wobei die Y-Struktur als Graben in ein unmodifiziertes PMMA-Substrat eingeprägt wurde. Dieser Graben wurde mit einem Reaktionsharzkomposit mit erhöhtem Brechungsindex befüllt und mit einem Deckel aus unmodifiziertem PMMA versehen. Der Deckel wurde unter konstantem Anpressdruck auf die Substratplatte gedrückt und das Reaktionsharzkomposit während des Pressvorgangs mit einer UV-Lampe polymerisiert. Es zeigte sich, dass die mit Reaktionsharz befüllten polymeren Demonstratorbauteile sehr gute Transmissionseigenschaften mit Dämpfungen im Bereich 0,15 dB/mm aufwiesen.

Zur Herstellung der Pockelsmodulatoren wurde eine strukturierte Grundplatte aus unmodifiziertem PMMA spritzgegossen. Auf dieser Substratplatte war ebenfalls ein Wellenleiter-

graben und darüber hinaus eine Anschlagkante zur Justierung der zu integrierenden Elektroden ausgebildet. Die Elektroden bestanden aus Kupferfolien, die an die Anschlagkanten angelegt und verklebt wurden. Anschließend erfolgte wie bei den Y-Kopplern eine Befüllung des Wellenleitergrabens, in diesem Fall ausschließlich mit PMMA-DR 1-Kompositen. Nach der Deckelung wurde ein elektrisches Gleichspannungsfeld an die Elektroden angelegt, um die Dipole des DR 1-Moleküls auszurichten und somit die elektrooptische Aktivität des Bauelements zu ermöglichen. Die gedeckelten und verpressten Pockelselemente wurden ebenfalls mit Hilfe von UV-Licht auspolymerisiert. Die Polungsfeldstärke lag während des gesamten Polymerisationsvorgangs bei 12 V/ $\mu\text{m}$ .

Dadurch gelang die Herstellung elektrooptischer Bauelemente auf PMMA-Disperse Red 1-Basis, die im Vergleich zu elektrooptischen Polymeren, die in der aktuellen Literatur erwähnt sind, sehr gut abschneiden. Zwar sind die Pockelskoeffizienten nicht vergleichbar mit denen von Lithiumniobat-Pockelszellen ( $\text{LiNbO}_3$ ), wie sie in Lasern zur Anwendung kommen, aber im Gegensatz zu elektrooptischen Spezialpolymeren, die nur in Dünnschichten verarbeitet und charakterisiert wurden, konnten aus den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten elektrooptischen Materialien mikrostrukturierte Lichtwellenleiter auf PMMA-Basis gefertigt werden. Verglichen mit PMMA-Disperse Red 1-Kompositen für elektrooptische Anwendungsgebiete, die in der Literatur Erwähnung finden, wurden durch die entwickelte Prozessroute Pockelskoeffizienten erzielt, die um einen Faktor zwei besser als der Stand der Technik sind.

Wenn es darüber hinaus noch gelingt, die Befüllung der Wellenleitergräben reproduzierbarer und exakter durchzuführen sowie die Elektroden sehr akkurat zu positionieren, um ein homogenes elektrisches Polungs- und Steuerfeld zu gewährleisten, bieten die verwendeten PMMA-Komposite durchaus Möglichkeiten, zu noch höheren elektrooptischen Koeffizienten zu gelangen. Eine Möglichkeit der exakten, reproduzierbaren Herstellung mikrotechnischer Polymerwellenleiter liegt im Einlegespritzguss verbunden mit dem Zweikomponentenspritzgießen (2K-SG). Hierbei wird zunächst die Grundplatte mit der Wellenleitergrabenstruktur abgeformt. Diese wird im nachfolgenden Schritt in ein geeignetes 2K-SG-Werkzeug eingelegt, so dass der Wellenleiterkern aus modifiziertem Polymer eingespritzt werden kann. Im Anschluss daran wird als zweite Komponente der Deckel aus dem gleichen Material wie das Bodensubstrat darüberspritzt. Der Vorteil hierbei ist, dass die Elektroden in spritzgießtechnisch ausgeformte Justierhilfen auf dem Substrat positioniert werden können, im Idealfall vollautomatisch mit einem Greifarm. Eine Verbesserung der op-

tischen Eigenschaften der extrudierten Polycarbonat-Keramik-Komposite könnte die Kapselung der gravimetrischen Dosierungen am Extruder bringen, so dass das vorgetrocknete Keramikpulver möglichst wenig mit der Umgebungsluft in Berührung kommt. Des Weiteren müssen die Schneckenkonfiguration des Extruders und das entsprechende Temperaturprofil während der Extrusion exakter an das jeweilige Polymer angepasst werden. Dadurch können die Zersetzung und damit die optischen Verluste minimiert werden, so dass auch extrudiertes Polymer für die Verwendung in optischen Bauelementen geeignet ist.

Die prozesstechnischen Grundlagen, die in der vorliegenden Arbeit geschaffen wurden, erlauben die Herstellung von Bauelementen zur Demonstration der Funktionsfähigkeit der Komposite. Sie bieten die Möglichkeit der Modifizierung optischer Eigenschaften transparenter Thermoplaste ohne chemische Methoden und darüber hinaus bilden sie den Ausgangspunkt für die Herstellung mikrooptischer Bauteile und Baugruppen aus diesen modifizierten Thermoplasten.

---

# LITERATUR

- [1] W. Menz, J. Mohr, „Mikrosystemtechnik für Ingenieure“, Wiley-VCH (Weinheim), 2. Auflage, 1997.
- [2] G.E. Moore, „Cramming more components onto integrated circuits“, Electronics Magazine, **38**, 114-117 (1965).
- [3] O. Graydon, „Car manufacturers drive sales of polymer fibre“, Opto&Laser Europe, **9/2004**, 17-18 (2004).
- [4] A. Nocivelli, „Plastic fibre promises ubiquitous optical access“, FibreSystems Europe, **06/2006**, 14-17 (2006).
- [5] W. Heitz, W. Risse, N. Seehof, T. Dittmer, T. Fritsch, G. Wieners, „Polymere optische Fasern auf der Basis von fluor- und fluoralkylsubstituierten Poly(norbornen)- und Poly(norbornadien)-Derivaten und Verfahren zu deren Herstellung“, Offenlegungsschrift DE 4124176, 1993.
- [6] M. Jöhnck, „Polyacrylate und Polyacetone für Anwendungen in einmodigen, integriert optischen, passiven Wellenleitern“, Dissertation, Dortmund 2000.
- [7] A. Weinert, „Kunststofflichtwellenleiter“, Publicis MCD Verlag, 1998.
- [8] J.L. Miller, E. Friedman, „Photonics Rules of Thumb“, McGraw-Hill (New York), 1996.
- [9] D. Meschede, „Gerthsen Physik“, Springer Verlag (Heidelberg), 21. Auflage, 2001.
- [10] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, „The Feynman Lectures on Physics, Volume 1“, Addison-Wesley Publishing, 6. Auflage, 1977.
- [11] E. Hecht, „Optik“, Oldenbourg Verlag (München), 3. Auflage, 2001.
- [12] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, „The Feynman Lectures on Physics, Volume 2“, Addison-Wesley Publishing, 6. Auflage, 1977.
- [13] W. Bludau, „Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik“, Springer Verlag (Heidelberg), 1998.
- [14] S. Sinzinger, J. Jahns, „Microoptics“, Wiley-VCH (Weinheim), 1999.
- [15] M.B. Ritter, „Dispersion limits in large core fibers“, Proc. POF '93, International Conference, European Institute for Communications and Networks, AKM Messen, 31-34 (1993).
- [16] I. Sudo, S. Shoichi, „Optical Fiber Amplifiers: Materials Devices and Applications“, Artech House Publishers, 1997

- 
- [17] F. P. Payne, J. P. R. Lacey, „A Theoretical Analysis of Scattering loss from planar optical Waveguides“, *Optical and Quantum Electronics*, **26**, 977-986 (1994).
- [18] J. P. R. Lacey, F. P. Payne, „Radiation Loss from Planar Waveguides with Random Wall Imperfections“, *IEE Proceedings*, **137**, No. 4, 282-288 (1990).
- [19] G. H. Ames, D. G. Hall, „Attenuation in Planar Optical Waveguides: Comparison of Theory and Experiment“, *IEEE J. of Quantum Electronics*, **QE-19**, No. 5, 845-853 (1983).
- [20] J. Graf, „Entwicklung und Untersuchungen zur Herstellung verlustarmer passiver Wellenleiter und verstärkender Wellenleiter“, Dissertation, Saarbrücken 1999.
- [21] K. J. Ebeling, „Integrierte Optoelektronik: Wellenleiter, Photonik, Halbleiter“, Springer Verlag (Heidelberg), 1989.
- [22] E. Neumann, „Inhomogeneities in Monomode Optical Waveguides“, *Nouvelle Revue d'Optique*, **6**, No. 5, 263-271 (1975).
- [23] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, „Fundamentals of Photonics“, John Wiley & Sons Inc (New York), 1991.
- [24] Linos Photonics, Katalog 2006/2007.
- [25] D. Anestopoulos, G. Tsigaridas, P. Persephonis, V. Giannetas, I. Spiliopoulos, P. Karastatiris, J. Mikroyannidis, „Electro-optic characterization of two novel organic materials in thin film polymeric films“, *Chemical Physics Letters*, **390**, 98-103 (2004).
- [26] W. Brunner, K. Junge, „Lasertechnik - Eine Einführung“, Dr. Alfred Hüthig Verlag (Heidelberg), 4. Auflage, 1989.
- [27] F. Wedekind, „Elektrooptische Eigenschaften und Mikrostruktur von Polymerfilmen für die optische Informationstechnik“, Dissertation, Ulm 1995.
- [28] E. Collet, „Polarized light, fundamentals and applications“, Marcel Dekker Inc. (New York), 1993.
- [29] C. Hentschel, S. Schmidt, „PDL Measurements using the Agilent 8169A Polarization Controller“, Agilent Technolgies, 2002.
- [30] G. Kämpf, D. Freitag, W. Witt, „Polycarbonat und Licht“, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **183**, 243-272 (1990).
- [31] [http://www.viaoptic.de/pdf/datenblatt\\_kunststoff\\_vs\\_glass\\_2003.pdf](http://www.viaoptic.de/pdf/datenblatt_kunststoff_vs_glass_2003.pdf), Juli 2006.
- [32] H. Elias, „Polymere - Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen“, UTB-Uni Taschenbücher GmbH (Stuttgart), 1996.
- [33] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, „Microsystem Technology“, Wiley-VCH (Weinheim), 2001.

- 
- [34] F. Johannaber, W. Michaeli, „Handbuch Spritzgießen“, Hanser Verlag (München), 2001.
- [35] Burkhard Braach, "Plastik statt Kupfer - Polymerfasern für Datenübertragung in Heim, Büro und Industrie", de - Der Elektro- und Gebäudetechniker, **11/2004**, 44-49 (2004).
- [36] <http://www.pofac.de/pofac/de/index.php>, Juli 2006.
- [37] [http://www.viaoptic.de/pdf/messeflyer\\_laser\\_2003.pdf](http://www.viaoptic.de/pdf/messeflyer_laser_2003.pdf), Juli 2006.
- [38] W. Pfleging, S. Finke, E. Gaganidze, K. Litfin, L. Steinbock, R. Heidinger, „Laser-assisted fabrication of monomode polymer waveguides and their optical characterization“, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, **34**, No. 10-11, 904-911 (2003).
- [39] P. Henzi, S. Finke, E. Gaganidze, K. Litfin, U. Wallrabe, J. Mohr, R. Heidinger, W. Pfleging, „Herstellung von polymeren Wellenleitern - UV-induzierte Brechzahlmodifikation“, 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, 10.-11. Februar 2004, FZKA-Bericht **6909**, 219-220 (2004).
- [40] J.S. Koo, R.B. Williams, C.B.E. Gawith, S.P. Watts, G.D. Emmerson, V. Albanis, P.G.R. Smith, M.C. Gossel, „UV written waveguide devices using crosslinkable PMMA-based copolymers“, Electronic Letters, **39**, No. 4, 394-395 (2003).
- [41] V. Yun, Y. Leng, D. Weinstein, L. Lucas, W. Herman, C. Lee, J. Goldhar, „Direct Dispensing of Polymer Waveguides for Photonic Device Integration“, Polymeric Materials: Science & Engineering, **91**, 348-349 (2004).
- [42] W. Pfleging, W. Bernauer, T. Hanemann, M. Torge, „Rapid fabrication of microcomponents - UV-laser assisted prototyping, laser micro-machining of mold inserts and replication via photomolding“, 4th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2001), Baden-Baden, June 17-19, 2001, Microsystem Technologies, **9**, 67-74 (2002).
- [43] S. Krüger, H. Bauer, T. Paatzsch, A. Gaudron, M. Popp, I. Smaglinski, W. Ehrfeld, „Design and Realisation of a novel polymer-based Singlemode integrated-optical Beam Splitter“, in: MOEMS and Miniaturized Systems, Eds: M.E. Motamedi, R. Göring, Proc. of SPIE, **4178**, 77-87 (2000).
- [44] T. Paatzsch, I. Smaglinski, H. Bauer, W. Ehrfeld, „Polymer waveguides for telecom, datacom and sensor applications“, in: Miniaturized Systems with Micro-Optics and Micromechanics III, Eds: M.E. Motamedi, R. Göring, Proc. of SPIE, **3276**, 16-27 (1998).
- [45] M.T. Gale, C. Gimkiewicz, S. Obi, M. Schnieper, J. Söchtig, H. Thiele, S. Westenhöfer, „Replication technology for optical microsystems“, Optics and Lasers in Engineering, **43**, 373-386 (2005).
- [46] M. Worgull, M. Hecke, W.K. Schomburg, „Large-scale hot embossing“, Microsystem technologies, **12**, 110-115 (2005).

- 
- [47] W. Michaeli, N. Kudlik, R. Vaculik, „Qualitätssicherung bei optischen Bauteilen“, *Kunststoffe*, **86**, No. 4, 478-480 (1996).
- [48] Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, „Aspekte des Formenbaus für optische Kunststoffbauteile“, *Kunststoffe*, **12/2005**, 72-74 (2003).
- [49] S. Pratsinis, „Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders“, *Progress in Energy and Combustion Science*, **24**, 197-219 (1998).
- [50] DIN EN ISO 9277, Mai 2003.
- [51] W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, „Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography“, John Wiley and Sons, 1979.
- [52] M. Pahl, W. Gleißle, H. Laun, „Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere“, VDI-Verlag (Düsseldorf), vierte Auflage, 1995.
- [53] G. Hagen, *Poggendorffs Annalen*, 46, 423 (1839).
- [54] L. Prandtl, „Strömungslehre“, Friedr. Vieweg u. Sohn (Braunschweig), 1960.
- [55] B. Eck, „Technische Strömungslehre“, Springer-Verlag (Heidelberg), 1978.
- [56] J. Wilke, H. Kryk, J. Hartmann, „Kapillarviskosimetrie“, Eigenverlag SCHOTT Geräte GmbH (Hofheim), 1994.
- [57] C.W. Macosko, „Rheology - Principles, Measurements, and Applications“, VCH Wiley (Weinheim), 1994.
- [58] D.R. Askeland, „Materialwissenschaften“, Spektrum Verlag (Heidelberg), 1996.
- [59] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag (München), 2. Auflage, 2003.
- [60] DIN 53752, Dezember 1980.
- [61] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, „Nanocomposite Science and Technology“, Wiley VCH (Weinheim), 2003.
- [62] B. Zeep, S. Rath, V. Piötter, P. Norajitra, J. Haußelt, „Metal injection molding of microstructured tungsten components for fusion applications“, International conference on tungsten, refractory and hardmetals VI, Feb. 7-8, 2006, Orlando, USA.
- [63] J.I. Hong, K.S. Cho, C.I. Chung, L.S. Schadler, R.W. Siegel, „Retarded cross-linking in ZnO-low-density polyethylene nanocomposites“, *Journal of Materials Research*, **17**, No. 5, 940-943 (2002).
- [64] L.M. Liu, Z.N. Qi, X.G. Zhu, „Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process“, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 1133-1138 (1999).



- 
- [65] M. Laus, O. Francesangeli, F. Sandrolini, „New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-*b*-butadiene) copolymers“, *Journal of Materials Research*, **12**, 3134-3139 (1997).
- [66] J.W. Cho, D.R. Paul, „Nylon 6 nanocomposites by melt compounding“, *Polymer*, **42**, 1083-1094 (2001).
- [67] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, „Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites“, *Applied Physics Letters*, **76**, No. 20, 2868-2870 (2000).
- [68] E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Böhm, J. Hausselt, T. Hanemann, „Thermoplastic Polymer Nanocomposites for Applications in Optical Devices“, *Materials Science and Engineering C*, **26**, Issues 5-7, 1067-1071 (2006).
- [69] Hanemann, T.; Honnef, K.; Hausselt, J., „Rapid prototyping of microstructured ceramic and metal parts using reaction molding techniques“, Menz, W. [Hrsg.], *Proc. of the 1st Internat. Conf. on Multi-Material Micro Manufacture (4M)*, Karlsruhe, June 29-July 1, 2005, Elsevier (Oxford), 195-198 (2005).
- [70] H. Iba, T. Chang, Y. Kagawa, „Optically transparent continuous glass fibre-reinforced epoxy matrix composite: fabrication, optical and mechanical properties“, *Composites Science and Technology*, **62**, 2043-2052 (2002).
- [71] D.W. McCarthy, J.E. Mark, D.W. Schaefer, „Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica“, *Journal of Polymer Science Part B*, **36**, Issue 7, 1167-1189 (1998).
- [72] H. Yang, Q. Ren, S. Guo, G. Zhang, „Preparation and transmission properties of nano-crystal and polymer composite film BTO/PMMA“, *Optics&Laser Technology*, **35**, 291-294 (2003).
- [73] F. Yang, G.L. Nelson, „PMMA/Silica Nanocomposite Studies: Synthesis and Properties“, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 3844-3850 (2004).
- [74] Y. Liu, C. Hsu, K. Hsu, „Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles“, *Polymer*, **46**, 1851-1856 (2005).
- [75] Y. Zhang, G.E. Zhou, Y.H. Zhang, L. Li, L.Z. Yao, C.M. Mo, „Preparation and Optical Absorption of Dispersions of Nano-TiO<sub>2</sub>/MMA (Methylmethacrylate) and Nano-TiO<sub>2</sub>/PMMA (Polymethylmethacrylate)“, *Materials Research Bulletin*, **34**, No. 5, 701-709 (1999).
- [76] W. Chen, S. Lee, L. Lee, J. Lin, „Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania hybrid optical thin films“, *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 2999-3003 (1999).

- 
- [77] H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q. Du, „Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities“, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 319-327 (2005).
- [78] L. Lee, W. Chen, „High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials“, *Chemical Materials*, **13**, 1137-1142 (2001).
- [79] G. Carotenuto, Y. Her, E. Matijevic, „Preparation and Characterization of Nanocomposite Thin Films for Optical devices“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 2929-2932 (1996).
- [80] M. Yoshida, P.N. Prasad, „Sol-Gel-Processed SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Poly (vinylpyrrolidone) Composite Materials for Optical Waveguides“, *Chemical Materials*, **8**, 235-241 (1996).
- [81] M. Weibel, W. Caseri, U.W. Suter, H. Kiess, E. Wehrli, „Preparation of Polymer Nanocomposites with „Ultrahigh“ Refractive Index“, *Polymers for Advanced Technologies*, **2**, 75-80 (1991).
- [82] H.M. Zidan, M. Abu-Elnader, „Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films“, *Physica B*, **355**, 308-317 (2005).
- [83] M. Rong, M. Zhang, Y. Zheng, H. Zeng, K. Friedrich, „Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism“, *Polymer*, **42**, 3301-3304 (2001).
- [84] Y. Hu, C. Chen, C. Wang, „Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites“, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 545-553 (2004).
- [85] M. Alexandre, P. Dubois, „Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials“, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1-63 (2000).
- [86] B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz, T. Apple, „Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polymethylmethacrylate Nanocomposites“, *Polymer Composites*, **23**, No. 6, 1014-1025 (2002).
- [87] B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel, „Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites“, *Mat. Letters*, **55**, 83-87 (2002).
- [88] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, „Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid“, *J. Polymer Sci. Part A*, **31**, 2493-2498 (1993).
- [89] Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang, Z. Qi, „Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods“, *Polymer*, **40**, 4407-4414 (1999).

- 
- [90] B. Abramoff, J. Covino, „Transmittance and Mechanical Properties of PMMA-Fumed-Silica Composites“, *Journal of Applied Polymer Science*, **46**, 1785-1791 (1992).
- [91] R. Talreja, J.A. Manson, A. Kelly, C. Zweben, „Polymer Matrix Composites“, Elsevier (Oxford), 2001.
- [92] J. Park, S. Jana, „The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites“, *Polymer*, **44**, 2091-2100 (2003).
- [93] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, „Nylon 6 nanocomposites: the effect of the matrix molecular weight“, *Polymer*, **42**, 9929-9940 (2001).
- [94] D. Tomova, S. Reinemann, „Nanopartikel erweitern Anwendungspotenzial“, *Kunststoffe*, **7/2003**, 18-20 (2003).
- [95] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, „Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites“, *Polymer*, **42**, 3399-3408 (2001).
- [96] H. Fischer, „Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications“, *Materials Science and Engineering C*, **23**, 763-772 (2003).
- [97] R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayan, R.W. Doremus, L.S. Schadler, „Mechanical Behavior of Polymer and Ceramic Matrix Nanocomposites“, *Scripta Materialia*, **44**, 2061-2064 (2001).
- [98] B. Arkles, „Tailoring Surfaces with Silanes“, *Chemtech*, **7**, 766, (1977).
- [99] D. Leyden, W. Collins, „Symposium on Silyated Surfaces“, Gordon & Breach 1980.
- [100] Datenblatt Wacker Chemie AG, „ELASTOSIL RT 607“, 2005.
- [101] DIN EN ISO 2740, April 2001.
- [102] DIN EN ISO 527-1, April 1996.
- [103] DIN EN ISO 527-2, Juli 1996.
- [104] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, „Polymer Handbook“, John Wiley and Sons (New York), 4. Auflage, 1999.
- [105] G. Erhard, „Konstruieren mit Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag (München), 2. Auflage, 2004.
- [106] DIN EN ISO 8256, Mai 2005.
- [107] DIN EN ISO 1628-1, Oktober 1998.
- [108] DIN EN ISO 489, August 1999.

- 
- [109] H. Kleinert, „Zusammenhang von Fügekraft, Klebfugendicke und Fügezeit bei der Herstellung von Metallklebverbindungen“, *Schweißtechnik*, **28**, 415-416 (1978).
- [110] H. Ulrich, interne Kurznotiz, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III, 24. März 1999.
- [111] DIN EN ISO 2578, Oktober 1998.
- [112] T. Hanemann, „Polymerbasierte Mikro- und Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik“, Habilitationsschrift, Freiburg 2004.
- [113] C.H. Chang, A. Mar, A. Tiefenthaler, D. Wostratzky, „Photoinitiators: Mechanisms and Applications“, in: *Handbook of Coating Additives*, Eds. L.J. Calbo, Marcel Dekker Inc., New York, **2**, 10 und 15 (1992).
- [114] R.J. Young, P.A. Lovell, „Introduction to Polymers“, 2nd edition, 1991, Chapman & Hall, London.
- [115] A. Einstein, „Eine neue Bestimmung der Moleküldimension“, *Annalen der Physik*, **19**, 289 (1906).
- [116] A. Einstein, „Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension“, *Annalen der Physik*, **34**, 591 (1911).
- [117] D.G. Thomas, „Transport characteristics of suspensions: VIII. A note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles“, *J. Colloid Sci.*, **20**, 267 (1965).
- [118] Sicherheitsdatenblatt Phenanthren, [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (August 2006).
- [119] H. Schürmann, „Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden“, Springer (Berlin), 2004.
- [120] J. Böhm, „Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere“, Dissertation, Regensburg 2001.
- [121] R. Utz, „Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in archäologischen Grabungen am Beispiel der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi“, Dissertation, München 2004.
- [122] H. Lang., J. Huder, P. Amann, P. (2003) „Bodenmechanik und Grundbau, Das Verhalten von Böden und Fels und die wichtigsten grundbaulichen Konzepte“ 7. Auflage, Springer Verlag (Heidelberg), 2003.
- [123] Datenblatt Degussa, „Aeroxide Alu C“, 2006.
- [124] J. Haußelt, „Keramische Werkstoffe der Mikrotechnik“, Vorlesungsskriptum, Freiburg.
- [125] T. Hanemann, R. Heldele, J. Hausselt, „Particle size dependent viscosity of polymer-silica-composites“, *Proc. 4M 2006 - 2nd International Conference on Multi-Material-Micro-Manufacture (4M)*, Grenoble, 20.-22.09.2006, S. 191-194

- 
- [126] R.A. Arndt, A.C. Damask, „Conductivity and Polarization Phenomena in Phenanthrene Crystals“, *Journal of Chemical Physics*, **45**, No. 12, 4627-4633 (1966).
- [127] E.T. Peters, A.F. Armington, B. Rubin, „Lattice Constants of Ultrapure Phenanthrene“, *Journal of Applied Physics*, **37**, No. 1, 226-227 (1966).
- [128] S. Timoshenko, „Strength of Materials - Part I, Elementary Theory and Problems“, Van Nostrand Reinhold Company (New York), 3. Auflage, 1955.
- [129] E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Böhm, J. Haußelt, T. Hanemann, „Material Properties of Polymer Nanoparticle Composites for Micro Optical Applications“, Boston, May 7-11, 2006, *Proc. NSTI-Nanotech 2006*, **2**, 852-855 (2006).
- [130] M. Kerker, „The Scattering of Light“, Academic (New York), 1969.
- [131] R.P. Bertram, E. Soergel, H. Blank, N. Benter, K. Busse, „Strong electro-optic effect in electrically poled photoaddressable polymers“, *Journal of Applied Physics*, **94**, No. 9, 6208-6211 (2003).
- [132] J.P.R. Lacey, F.P. Payne, „Radiation loss from planar optical waveguides with random wall imperfections“, *IEE Proceedings Part J*, **137**, No. 4, 282-288 (1990).
- [133] A. Otomo, G.I. Stegeman, W.H.G. Horsthuis, G.R. Möhlmann, „Strong field, in-plane poling for nonlinear optical devices in highly nonlinear side chain polymers“, *Applied Physics Letters*, **65**, No. 19, 2389-2391 (1994).
- [134] T. Pliska, W. Cho, J. Meier, A. Le Duff, V. Ricci, A. Otomo, M. Canva, G.I. Stegeman, P. Raimond, F. Kajzar, „Comparative study of nonlinear-optical polymers for guided-wave second-harmonic generation at telecommunication wavelengths“, *Journal of the Optical Society of America B*, **17**, No. 9, 1554-1564 (2000).
- [135] C.A. Eldering, A. Knoesen, S.T. Kowel, „Use of Fabry-Perot devices for characterization of polymeric electro-optic films“, *Journal of Applied Physics*, **69**, No. 6, 3676-3686 (1991).
- [136] H. Ono, K. Misawa, K. Minoshima, A. Ueki, T. Kobayashi, „Complex electro-optic constants of dye-doped polymer films determined with a Mach-Zehnder interferometer“, *Journal of Applied Physics*, **77**, No. 10, 4935-4940 (1995).
- [137] A. Appajaiah, „Climatic Stability of Polymer Optical Fibers (POF)“, Dissertation, Potsdam 2004.
- [138] K. Engelsing, „Einfluss des freien Volumens auf das verarbeitungsabhängige Deformationsverhalten spritzgegossener amorpher Thermoplaste“, Dissertation, Chemnitz 2000.