

Überstrukturen in Mischungen aus Blockcopolymeren

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Thorsten Goldacker
geboren in Wiesbaden

Bayreuth, 1999

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Einleitung	5
1.1. Phasenseparation in Blockcopolymeren	8
1.2. Strukturbildung in reinen Zweiblockcopolymeren	9
1.2.1. Morphologie in Zweiblockcopolymeren.....	9
1.2.2. Theoretische Beschreibung der Morphologien in Zweiblock copolymeren	12
1.3. Strukturbildung in reinen Dreiblockcopolymeren	16
1.3.1. Morphologien in ABC-Dreiblockcopolymeren	16
1.3.2. Theoretische Beschreibung der Morphologien in ABC- Dreiblockcopolymeren	21
1.4. Blockcopolymerer als Blendkomponenten.....	23
1.4.1. Mischungen aus Blockcopolymeren mit Homopolymeren.....	23
1.4.2. Mischungen aus Zweiblockcopolymeren mit gleichen Blockkomponenten.....	24
1.4.3. Mischungen aus Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Blockkomponenten - Stand der Forschung	26
1.5. Problemstellung und Lösungsansatz.....	29
Literatur und Anmerkungen.....	31
2. Methoden zur Strukturaufklärung	36
2.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	36
2.1.1. Grundlagen	36
2.1.2. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	37
2.1.3. Linsenfehler.....	39
2.1.4. Präparation dünner Proben	40
2.1.5. Selektive Kontrastierung der Polymermikrophasen.....	40
2.1.6. Artefakte bei der TEM-Untersuchung von Blockcopolymeren	41
2.1.7. Simulation von TEM-Abbildungen.....	44
2.2. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	44
2.2.1. Kristallgitter	45
2.2.2. Gitterpunkte, Gittergeraden und Gitterebenen.....	46
2.2.3. Das reziproke Gitter	47
2.2.4. Beugung	48
2.3. Dynamisch-mechanische Analyse	52
Literatur.....	54

3. Synthese und Charakterisierung	56
3.1. Anionische Polymerisation	56
3.1.1. Die anionische Polymerisation von Styrol.....	59
3.1.2. Die anionische Polymerisation von Butadien	60
3.1.3. Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat und tert- Butylmethacrylat	61
3.2. Synthese der Polystyrol-block-polybutadien-block-polymethylmethacrylat- und Polystyrol-block-polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat)- Dreiblockcopolymeren (SBM, SBT) sowie entsprechender Zweiblock- copolymeren (SB, SM, ...)	63
3.3. Synthese von Polybutadien-block-polystyrol-block-polymethylmethacrylat- Dreiblockcopolymeren (BSM)	66
3.4. Hydrierung der Dreiblockcopolymeren	67
3.5. Charakterisierung der Blockcopolymeren	67
3.5.1. Verwendete Nomenklatur der Blockcopolymeren.....	67
3.5.2. Gelpermeations-Chromatographie	68
3.5.3. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	68
3.5.4. Übersicht über die synthetisierten Blockcopolymeren	70
Literatur	72
4. Reine Zweiblockcopolymeren und ABC-Dreiblockcopolymeren	74
4.1. Reine Zweiblockcopolymeren	79
4.1.1. Polystyrol-block-polymethylmethacrylat-Zweiblock- copolymeren (SM)	79
4.1.2. Polystyrol-block-poly(tert-butylmethacrylat)-Zweiblock- copolymeren (ST)	85
4.1.3. Polystyrol-block-polybutadien-Zweiblockcopolymeren (SB).....	86
4.1.4. Polybutadien-block-polymethylmethacrylat- und Polybutadien-block- poly(tert-butylmethacrylat)-Zweiblockcopolymeren (BM und BT).....	88
4.2. Reine ABC-Dreiblockcopolymeren.....	93
4.2.1. Polystyrol-block-polybutadien-block-polymethylmethacrylat- Dreiblockcopolymeren (SBM).....	95
4.2.2. Polystyrol-block-polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat)- Dreiblockcopolymeren (SBT).....	101
4.2.3. Polybutadien-block-polystyrol-block-polymethylmethacrylat- Dreiblockcopolymeren (BSM).....	105
4.2.4. Hydrierte Dreiblockcopolymeren	111
4.3. Vergleich der Langperioden aus SAXS- und TEM-Messungen	111
Zusammenfassung	114
Literatur und Anmerkungen.....	114

5. Mischungen des Typs AB + AC	116
Zusammenfassung.....	120
Literatur.....	121
6. Mischungen mit hydrierten Dreiblockcopolymeren	122
Zusammenfassung.....	126
Literatur und Anmerkungen.....	126
7. Mischungen des Typs ABC + AB / BC	127
7.1. Theoretische Untersuchungen.....	19
7.2. SBM + SB	130
7.2.1. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$	130
7.2.2. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$	133
7.2.3. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}B_{51}^{87}$ bzw. $+ S_{69}B_{31}^{71}$	139
7.3. SBM + BM.....	141
7.3.1. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$	141
7.3.2. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + B_{53}M_{47}^{94}$	154
7.4. SBT + SB	155
7.4.1. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{49}B_{51}^{87}$	155
7.4.2. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$	157
7.5. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$	163
7.6. BSM + BS	168
7.6.1. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}B_{51}^{87}$	168
7.6.2. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{69}B_{31}^{71}$	172
7.7. BSM + SM	174
7.7.1. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$	174
7.7.2. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{71}M_{29}^{72}$	179
Zusammenfassung.....	180
Literatur und Anmerkungen.....	181
8. Mischungen des Typs ABC + AC	182
8.1. Theoretische Untersuchungen.....	185
8.2. SBM + SM	186
8.2.1. $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} +$ verschiedene SM-Zweiblockcopolymeren.....	186
8.2.2. $S_{34}B_{44}M_{23}^{162} + S_{49}M_{51}^{116}$	197
8.2.3. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} +$ verschiedene SM-Zweiblockcopolymeren	199
8.2.4. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}M_{51}^{116}$	201
8.3. SBT + ST	201
8.3.1. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} +$ verschiedene ST-Zweiblockcopolymeren	202
8.3.2. $S_{46}B_7T_{47}^{126} + S_{47}T_{53}^{103}$	209
8.4. BSM + BM.....	210

Zusammenfassung	213
Literatur und Anmerkungen.....	213
9. Mischungen des Typs ABC + AD	215
9.1. SBM + ST	215
9.2. SBT + SM	217
9.3. BSM + BT.....	219
Zusammenfassung	221
Literatur	221
10. Mischungen aus zwei Dreiblockcopolymeren	222
10.1. (SBM) ₁ + (SBM) ₂	222
10.2. (SBT) ₁ + (SBT) ₂	227
10.3. BSM + SBM	229
10.4. BSM + SBT	236
Zusammenfassung	241
Literatur	242
Summary.....	243
Verwendete Abkürzungen	246

Zusammenfassung

Blockcopolymerer stellen eine Materialklasse mit faszinierenden Eigenschaften dar. Vor allem ihre Fähigkeit, durch die Balance verschiedener thermodynamischer und kinetischer Triebkräfte selbstorganisiert regelmäßige und komplizierte Morphologien auszubilden, steht dabei im Mittelpunkt des Interesses. Während die Strukturen binärer und ternärer Dreiblockcopolymerer^{a)} Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Studien sind, ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung von Überstrukturen, die sich bei der Mischung verschiedener Blockcopolymerer bilden. Die dadurch erzielte Steigerung der Komplexität und Erhöhung der Freiheitsgrade verspricht Erkenntnisse über Mechanismen und Triebkräfte der Strukturbildung, zumal die Entstehung einer gemischten Überstruktur immer mit der makroskopischen Entmischung in die reinen Polymerstrukturen konkurriert. Darüber hinaus sind Strukturen möglich, die in reinen Dreiblockcopolymeren prinzipiell nicht entstehen können.

Zunächst werden eine Reihe verschiedener Zweiblock- und Dreiblockcopolymerer mit den Komponenten Polystyrol (S), Polybutadien (B), Polymethylmethacrylat (M) und Poly(tert-butylmethacrylat) (T) mit sequentieller anionischer Polymerisation synthetisiert und *molekular* charakterisiert. Proben der reinen Polymerer wie auch der zu untersuchenden Mischungen werden aus verschiedenen Lösungsmitteln und durch Schmelzpressen bzw. Extrusion präpariert und hauptsächlich mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), darüber hinaus auch mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) *strukturell* charakterisiert. An einigen Strukturen wird der Einfluß der Präparationsbedingungen systematisch untersucht und die Lösungsmittelabhängigkeit mit Hilfe der Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter erklärt. Bei allen identifizierten Strukturen wird eine molekulare Interpretation unternommen.

Ein entscheidendes Merkmal von Blockcopolymerermorphologien stellt die *Krümmung der auftretenden Grenzfläche(n)* dar. Krümmung, also der reziproke Radius eines entsprechenden Kreises, bestimmt die Geometrie der Morphologie. Sie entsteht durch Asymmetrie des Platzbedarfs der Polymerketten auf beiden Seiten der Grenzfläche(n). In reinen Blockcopolymeren entspricht dieser Platzbedarf meistens den *Volumenbrüchen* der Komponenten. Die Strukturbildung kann darüber hinaus aber auch durch asymmetrische Quellung bei der Präparation aus einem *selektiven Lösungsmittel* beeinflusst werden. Dies wird sowohl bei reinen Dreiblockcopolymeren als auch bei Mischungen aus Blockcopolymeren beobachtet. Durch die Wahl des Lösungsmittels kann die Krümmung der

Grenzflächen zum Zeitpunkt ihres Entstehens, also bei der Mikrophasenseparation und damit die Struktur insgesamt beeinflusst werden. So wird zum Beispiel bei einer bestimmten Zusammensetzung der Mischung aus SBT-Dreiblock- und BT-Zweiblockcopolymer aus Toluol ausschließlich eine core-shell-Doppelgyroidmorphologie gebildet, aus MEK (Butanon) hingegen ausschließlich core-shell-Zylinder. Das bezüglich seiner Lösungsmittleigenschaften zwischen beiden liegende Chloroform erzeugt beide Überstrukturen koexistent.

Resultiert aus der Selektivität des Lösungsmittels eine stark unterschiedliche Gesamtlöslichkeit der beiden Blockcopolymeren, so kann das die Bildung gemischter Überstrukturen verhindern. Es kommt zu einer makroskopischen Entmischung der Polymere vor der Mikrophasenseparation ihrer Blöcke. Dies ist bei fast allen untersuchten Mischungen mit ausschließlich Zweiblockcopolymeren (AB + AC) der Fall.

Existieren zwei oder mehr Grenzflächen, so kann die für deren Krümmung notwendige Asymmetrie des Platzbedarfs der Polymerketten auch durch unterschiedliche *Grenzflächenspannungen* verursacht werden. Zum Beispiel bildet ein reines symmetrisch zusammengesetztes BSM-Dreiblockcopolymer eine core-shell-Doppelgyroidstruktur, bei der beide Grenzflächen zu den Kerndomänen aus B-Phase gekrümmt sind. Diese hier erstmals identifizierte Morphologie wird mit computersimulierten TEM-Projektionen nachgewiesen.

Die Krümmung beider Grenzflächen in ternären Systemen kann auch durch eine Asymmetrie der *Anzahl der Polymerketten* eingestellt werden. Das ist in Mischungen möglich, bei denen beide Blockcopolymeren gleiche Teilsequenzen enthalten, so zum Beispiel bei Mischungen vom Typ ABC + AB. Die A- und B-Blöcke beider Polymere mischen in gemeinsamen Phasen, wodurch an der A-B-Grenzfläche ein größerer Platzbedarf entsteht als an der B-C-Grenzfläche. Beide krümmen sich und bilden sogenannte *core-shell-Strukturen*, bei denen die Kerndomänen aus C-Phase von einem Mantel aus B-Phase umschlossen werden, welcher wiederum in eine Matrix aus A-Phase eingebettet ist. In verschiedenen Mischungen können durch Variation der Zusammensetzung die core-shell-Analogien aller bekannten binären Blockcopolymermorphologien identifiziert werden. Zum Beispiel wird die Krümmung der oben beschriebenen core-shell-Doppelgyroidstruktur des reinen BSM-Dreiblockcopolymeren, die durch die Grenzflächenspannungen bewirkt wird, durch Mischung mit einem BS-Zweiblockcopolymer kompensiert. Es resultiert zunächst eine lamellare Struktur. Bei einem größeren Anteil des BS-Zweiblockcopolymeren entsteht eine Krümmung in die entgegengesetzte Richtung und die

^{a)} Wenn es nicht ausdrücklich erwähnt wird, sind im Folgenden mit dem Wort "Dreiblockcopolymer" immer ternäre Dreiblockcopolymeren gemeint und nicht ABA-Dreiblockcopolymeren.

ursprüngliche Doppelgyroidstruktur wird invertiert. Nun bildet die B-Phase nicht mehr die beiden Gyroidkerne, sondern die Matrix, in der die von S-Phase umgebenen M-Gyroidkerne liegen.

Neben dem Mischungsverhältnis hat auch die Zusammensetzung der Blockcopolymeren selbst einen Einfluß und kann die resultierende Krümmung verändern. Das ist der Fall bei der Mischung eines symmetrischen SBM-Dreiblockcopolymeren mit einem asymmetrischen SB-Zweiblockcopolymer, das einen deutlichen S-Überschuß enthält. Hier kommt es zu einer Überstruktur, bei der M-Zylinder nicht mehr von einer geschlossenen B-Hülle, sondern von vier kleineren und daher stärker gekrümmten B-Zylindern umgeben sind. Neben den Zusammensetzungen haben hier auch die Grenzflächenspannungen einen deutlichen Einfluß. Da in reinen SBM-Dreiblockcopolymeren mit gleicher Bruttosammensetzung diese Morphologie nicht gebildet wird, ist ihr Auftreten in der Mischung eindeutig auf die oben beschriebenen Mischungseffekte zurückzuführen.

Entscheidend für die energetische Betrachtung der Überstrukturen bei ABC + AB-Mischungen ist, daß in den B-Domänen zwei prinzipiell unterschiedliche Polymerketten vorkommen. Ein Teil der Ketten durchzieht die Domänen von einer Grenzfläche zur anderen (Mittelblöcke), der andere besteht aus losen Kettenenden, die innerhalb der B-Domänen enden (Endblöcke). Die freie Energie solcher Domänen haben Birshstein et al. berechnet und dabei gefunden, daß sie oft niedriger ist als der Referenzzustand aus reinen Domänen beider Ketten (makroskopische Entmischung). Die Mischungsentropie beider Kettensorten wirkt als treibende Kraft für die Bildung der Mischstruktur.

In den Mischungen zweier SBM-Dreiblockcopolymeren, die sich nur durch die Länge des Mittelblocks unterscheiden, können alle drei Blöcke beider Polymere gemeinsame Phasen bilden. Die beiden Verknüpfungspunkte zwischen den Blöcken bilden gemeinsame Grenzflächen, so daß die Anzahl der Ketten an diesen gleich ist. Als Überstruktur entsteht bei einer bestimmten Zusammensetzung die sogenannte *"knitting pattern"-Morphologie*. Die B-Domänen der Mittelblöcke bestehen dabei aus Zylindern mit ovalem Querschnitt. Dies ermöglicht es den unterschiedlich langen B-Ketten, an den Phasengrenzen ihre bevorzugte Krümmung auszubilden.

In Mischungen aus einem SBM- und einem BSM-Blockcopolymer ist durch die unterschiedliche Konnektivität der Blöcke der Aufbau gemeinsamer Überstrukturen komplizierter. Je nach Zusammensetzung bilden sich entweder Schichtstrukturen mit unterschiedlichen Sequenzen, gewellte Lamellen oder eine alternierende Abfolge von Zylinderreihen und Lamellen. Dies wird bewirkt durch das Zusammenspiel verschiedener, bereits erwähnter Kräfte wie asymmetrische Grenzflächenspannungen und unterschiedliche Kettenanzahl an den Grenzflächen.

Dagegen können bei der Kombination der Dreiblockcopolymere SBT und BSM die Phasen T und M nicht mischen. Sie bilden vielmehr die beiden Gyroidgitter einer Doppelgyroidstruktur und sind umgeben von Hüllen aus einerseits B-Phase um den T-Kern und andererseits S-Phase um den M-Kern. Die B- und S-Phasen treffen in der Mitte zwischen den beiden Gyroidkernen aufeinander und folgen ebenfalls der Gyroidsymmetrie. Diese mittlere B-S-Gyroidgrenzfläche ist größer als die beiden anderen, da von ihr doppelt so viele Ketten abgehen wie von den B-T- und S-M-Grenzflächen.

Lamellare Überstrukturen ohne gekrümmte Grenzflächen sind möglich, wenn sich zwar die Blöcke in einer gemeinsamen Phase mischen, die Verknüpfungspunkte zwischen den Blöcken aber getrennte Grenzflächen bilden. Das ist zum Beispiel der Fall in Mischungen aus SBT-Dreiblock- und ST-Zweiblockcopolymer. Die S- bzw. T-Ketten beider Polymere bauen gemeinsame Lamellen auf, indem von jeder der beiden Grenzflächen aus die Ketten einer Polymersorte abgehen. Da die Grenzflächenspannung beider Flächen unterschiedlich ist, sind die Ketten auch unterschiedlich stark gestreckt. Die Schichten haben im Querschnitt ein asymmetrisches Durchdringungsprofil. Dadurch entsteht nach einer Berechnung von Leibler, Erukhimovich et al. ein entropischer Gewinn, der als Triebkraft zur Bildung der lamellaren Überstruktur wirkt. Da sowohl S- als auch T-Schichten gemischt aufgebaut sind, entsteht eine periodische polare oder *nicht-zentrosymmetrische Schichtfolge* "... SBT TS SBT TS ...".

Generell wird bei den identifizierten Überstrukturen festgestellt, daß jede eine definierte Zusammensetzung aufweist. Weicht die Bruttozusammensetzung der Probe davon ab, so wird das im Überschuß vorliegende Polymer in seiner reinen Morphologie neben der Überstruktur abgeschieden. Oft gibt es bei Polymerkombinationen mehrere Überstrukturen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Dann existieren beide nebeneinander, wenn die Bruttozusammensetzung der Mischung zwischen denen der Überstrukturen liegt. In vielen Fällen entscheiden zusätzlich kinetische Gründe über das Auftreten von Strukturen, wie unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit oder, wie bereits erwähnt, die Quellung durch selektive Lösungsmittel.

Die Untersuchung von Mischungen verschiedener Blockcopolymere erschließt neben neuen Wegen zu bekannten Strukturen auch eine Vielzahl neuer Morphologien und erweitert durch die systematische Variation verschiedener Parameter das Verständnis um ihre Strukturbildung. Sie stellt eine konsequente Weiterentwicklung in der noch nicht abgeschlossenen Erforschung der Blockcopolymere und ihrer Eigenschaften dar.

1. Einleitung

Keine Materialklasse hat das zwanzigste Jahrhundert so sehr geprägt wie vollsynthetische Polymere. Obwohl der Mensch schon von prähistorischer Zeit an polymere Materialien wie Holz (Cellulose, Lignin) oder Leder (Kollagen) als Werkstoff verwendete, sind es doch die vollsynthetischen Polymere, die heute jeden Bereich des täglichen Lebens wie auch der technischen Anwendung durchdringen.

Ihren Siegeszug verdanken Polymere vor allem drei Aspekten. Zum einen hat man eine Vielzahl von Parametern wie Monomersorte, Kettenlänge, Verzweigungsgrad, Art der Verknüpfung, Mischung verschiedener Bausteine u.s.w. zur Verfügung, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Zweitens kommen neue Verarbeitungsmethoden wie Extrusion oder Spritzguß zum Einsatz, die eine völlig neue Formgebung erlauben. Nicht zuletzt spielt das günstige Preis-Leistungs-Verhältnis durch die Verfügbarkeit der meisten Monomere direkt aus petrochemischen Prozessen eine wichtige Rolle.

Unter den ersten Aspekt, nämlich der gezielten Eigenschaftseinstellung, fällt auch die Möglichkeit, verschiedene Polymere zu mischen um ihre Eigenschaften additiv oder sogar synergetisch, d. h. sich verstärkend zu nutzen. Dieser Weg der Materialentwicklung erfordert zudem nicht die Ausarbeitung neuer Monomersynthesen sondern kann auf industriell etablierte Monomere zurückgreifen, was dem dritten Aspekt, nämlich der Verfügbarkeit, Rechnung trägt.

Das wichtigste industrielle Beispiel hierfür ist die Mischung aus Polystyrol und Poly(phenylenoxid) (PPO)¹. Während letzteres thermisch sehr stabil, aber teuer und schwierig zu verarbeiten ist, kann das weniger hitzebeständige aber billige Polystyrol technisch einfach verarbeitet werden. Beide sind mischbar und ihr Blend (Handelsname "Noryl" von General Electrics) hat eine dem Mischungsverhältnis entsprechende Hitzebeständigkeit. Die Zugfestigkeit der Mischung übersteigt dagegen die der Einzelkomponenten, ein Beispiel für Synergie.

Diese Mischbarkeit ist allerdings die Ausnahme. In der Regel sind unterschiedliche Polymere nicht miteinander verträglich, sondern entmischen makroskopisch. Anders als in der Metallurgie, wo ähnliche Probleme auftreten, hat man hier aber die Möglichkeit, die verschiedenen Komponenten chemisch miteinander zu verbinden. Das kann zum Beispiel durch eine *statistische* Copolymerisation erfolgen. Beide Monomere verteilen sich dabei gleichförmig in der gewählten Häufigkeit über die gesamte Polymerkette. Andererseits kann man die jeweiligen Einheiten auch blockweise synthetisieren, man erhält *Blockcopolymere*. Zugänglich wurden Blockcopolymere durch die Entwicklung der

lebenden anionischen Polymerisation in den bahnbrechenden Arbeiten von Szwarc et al.^{2,3} in den 50er Jahren.

Blockcopolymeren können als sogenannte *Phasenvermittler* zwischen unverträglichen Homopolymeren dienen. Ihre Wirkungsweise entspricht der eines makromolekularen Tensids: Das Molekül besteht aus verschiedenen Teilen, von denen jeder mit einer Phase verträglich ist. So mischt zum Beispiel bei einem AB-Zweiblockcopolymer der A-Block mit Homopolymer A und der B-Block entsprechend mit Homopolymer B. In der Mischung aus A, B und dem AB-Zweiblockcopolymer reichert sich letzteres also an der Phasengrenze an und sorgt durch kovalente Bindung für eine Haftung beider Phasen. (Ein Grund für die schlechten mechanischen Eigenschaften einer reinen Mischung aus unverträglichen Polymeren A und B ist die schlechte Phasenhaftung. Die Phasengrenzen der reinen Domänen bilden quasi Sollbruchstellen.) Beide Phasen werden außerdem feinteiliger im Blend dispergiert.

Blockcopolymeren können nicht nur als Emulgator zwischen zwei Homopolymeren wirken, sondern auch selbst Träger einer gewünschten Eigenschaft wie Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit oder Kautschukelastizität sein. Ein wichtiges Beispiel ist "*Kraton*", das seit 1965 von Shell kommerziell vertrieben wird.⁴ Es ist ein Polystyrol-block-polybutadien-block-polystyrol-Dreiblockcopolymer (SBS), das durch anionische Polymerisation hergestellt wird. Es begründete bei seiner Markteinführung die Materialklasse der *thermoplastischen Elastomere*. Die Polybutadienmatrix wird physikalisch vernetzt durch Domänen aus Polystyrol und sorgt so für Elastomer-Eigenschaften. Oberhalb des Glaspunktes von Polystyrol ist diese Vernetzung aufgehoben und das Elastomer läßt sich mit allen Methoden der Kunststoffverarbeitung zum Beispiel zu Schuhsohlen spritzgießen. Umgekehrt kann auch das Hartsegment Polystyrol die Matrix bilden und kleine Domänen aus Polybutadien einschließen. Diese wirken als Schlagzäh-Modifizierer, die entstehende Risse aufnehmen, umlenken und Energie dissipieren. Ein Beispiel ist das Produkt "*Styrolux*" der BASF.

Neben rein makroskopischen Größen wie dem mechanischen Verhalten waren vor allem die regelmäßigen Strukturen der AB-Zweiblockcopolymeren von Interesse, die sich je nach Zusammensetzung durch Trennung der A- und B-Mikrophasen bilden.⁵ Zahlreiche Arbeiten haben dazu beigetragen, daß das Verständnis für ihre Bildung weit fortgeschritten ist (siehe Kapitel 1.2). Es wurde darüber hinaus oft der Versuch gemacht, die wirksame Zweiblockzusammensetzung durch die Mischung zweier Polymere einzustellen (siehe Kapitel 1.4). Dabei wurden AB-Blockcopolymeren mit Homopolymeren oder anderen AB-Blockcopolymeren kombiniert. Man findet im Wesentlichen die gleichen Morphologien wie in reinen AB-Blockcopolymeren mit entsprechender Bruttozusammensetzung.

Seit den frühen 80er Jahren beschäftigt man sich darüber hinaus mit ABC-Dreiblockcopolymeren, in denen Blöcke aus drei unverträglichen Komponenten A, B und C kovalent miteinander verknüpft sind.⁶ In ihnen steigt die Zahl der unabhängigen Variablen und damit Anzahl und Komplexität der Strukturen. Bisher hat man fast ausschließlich die reinen ABC-Blockcopolymeren untersucht und zahlreiche faszinierende Strukturen entdeckt. Nichts ist dagegen bekannt über ihr morphologisches Verhalten in Mischungen mit anderen Blockcopolymeren. Nach den Untersuchungen an Zweiblockcopolymer-Mischungen sollte es möglich sein, auch mit ABC-Dreiblockcopolymeren Überstrukturen in Blockcopolymerblends zu bilden. Im Gegensatz zu den AB-Systemen sind in solchen Blends Strukturen möglich, die in reinen ABC-Dreiblockcopolymeren aus topologischen Gründen nicht auftreten können.

Neben den Werkstoffeigenschaften, wegen derer Blockcopolymeren ursprünglich erforscht wurden, kommen weitere Anwendungen in Betracht. So verlangen heutige und künftige optische Technologien Materialien mit definierten Strukturen im Bereich zwischen molekularen und makroskopischen Dimensionen.⁷ Die Symmetrien dieser Strukturen können eine wichtige Rolle spielen, wie es zum Beispiel bei nicht-linear optischen Materialien der Fall ist. Eine zugrunde liegende Morphologie "zwingt" die Makromoleküle in eine bestimmte Orientierung zueinander. Die Kombination von Strukturelementen "reiner", d. h. ungemischter Blockcopolymermorphologien, zu Überstrukturen kann neue Symmetrien hervorbringen, wie etwa polare (gerichtete) Schichtfolgen ABC ABC ABC (siehe Kapitel 7 dieser Arbeit).

Weiterhin zeigt sich die industrielle Relevanz von Blends mit ABC-Dreiblockcopolymeren deutlich, wenn man bedenkt, daß ABC Dreiblockcopolymeren dabei sind, in das Stadium großtechnischer Produktion überzugehen.⁸ Da bei der großtechnischen anionischen Polymerisation mit sequentieller Monomerzugabe anders als im Labormaßstab ein gewisser Anteil an Abbruch der wachsenden Ketten nicht vermieden werden kann, ist das Produkt de facto ein Blend aus verschiedenen Blockcopolymeren. So enthält ein ABC-Dreiblockcopolymer seine Precursorverbindungen AB (Abbruch bei der C-Zugabe) sowie A (Abbruch bei der B-Zugabe). Diese Precursorverbindungen können die Morphologie des reinen Dreiblockcopolymeren drastisch verändern (siehe Kapitel 6 dieser Arbeit). Das fällt um so schwerer ins Gewicht, wenn beim Wechsel auf den dritten C-Block Abbruch in nennenswertem Umfang auftritt. Daher braucht man genaue Kenntnis über die Strukturbildung in ABC-Blockcopolymerblends.

Schließlich stellt die Untersuchung von ABC-Blockcopolymermischungen neue Erkenntnisse in Aussicht über die selbstorganisierte Strukturbildung in Blockcopolymeren allgemein. Dazu wird während dieser Arbeit ein enger Austausch mit verschiedenen Theoretikern angestrebt. Im Gegensatz zu reinen Dreiblockcopolymeren, bei denen alle

Blöcke aneinander hängen, haben die verschiedenen Blockcopolymere hier ein höheres Maß an Anordnungsfreiheit. Sie können verschiedene Orientierungen zueinander einnehmen oder sich in einer Makrophasenseparation völlig entmischen. Welche Möglichkeit eintritt, hängt von einem empfindlichen Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Effekte ab.

Diese Arbeit ist ein erster Schritt in das Neuland der Überstrukturen aus verschiedenen Drei- und Zweiblockcopolymeren. Es soll gezeigt werden, welches Potential der Strukturbildung in der Kombination selbstorganisierender Blockcopolymere liegt und nach welchen Prinzipien dies geschehen kann.

1.1. Phasenseparation in Blockcopolymeren

Das Mischungsverhalten zweier unterschiedlicher Stoffe wird allgemein von zwei Größen bestimmt, der *Mischungsenthalpie* und der *Mischungsentropie*. Erstere resultiert aus der Wechselwirkung der miteinander in Kontakt tretenden Moleküle, die günstig oder ungünstig sein kann. Die Entropie dagegen ist Ausdruck des Bestrebens der Komponenten, möglichst viele Anordnungen annehmen zu können und begünstigt in jedem Fall die Bildung einer Mischphase. Bei Polymeren werden beide Triebkräfte in einer von Flory und Huggins gefundenen Weise beschrieben.^{9,10} Danach hat in einer Mischung zweier Homopolymere A und B die Mischungsentropie einen umso geringeren Einfluß, je länger die Polymerketten sind, da die Anzahl ihrer möglichen Anordnungen in der Mischung abnimmt. Je größer also ihre Polymerisationsgrade N_A und N_B sind, umso eher werden sie entmischen. Die enthalpische Wechselwirkung zwischen A und B wird durch den *Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter* χ_{AB} ausgedrückt, der die Wechselwirkung zwischen den Segmenten beschreibt. Bei repulsiver Wechselwirkung ist er positiv, bei attraktiven negativ. Je größer sein Wert ist, desto ungünstiger ist der Kontakt zwischen den Segmenten der verschiedenen Polymere. Da die Größen χ und N in die gleiche Richtung wirken, ist ihr Produkt χN ein allgemeines Maß für die Unverträglichkeit zweier Polymere.

Bringt man zwei unverträgliche Polymere zusammen und erlaubt eine hinreichende Molekülbeweglichkeit, so werden sie zu makroskopischen Domänen entmischen, in denen sich bevorzugt jeweils eine Polymersorte ansammelt und die möglichst kleine Grenzflächen zu den Domänen der anderen Sorte aufweisen. Dabei gibt es zwei verschiedene Mechanismen der Phasenseparation. Ist die noch homogene Mischung metastabil, bedarf es der Keimbildung kleiner Bereiche einer reinen Phase, die mit der Zeit wachsen (*Keimbildungswachstums-Mechanismus*). Eine instabile Mischung wird hingegen spontan in zwei Phasen

separieren, deren Struktur von ursprünglichen Konzentrationsfluktuationen herrührt (*Spinodale Entmischung*).

Verknüpft man nun zwei derart unverträgliche Homopolymere A und B kovalent zu einem AB-Zweiblockcopolymer, so ist die makroskopische Entmischung nicht mehr möglich. Statt dessen bilden sich Mikrophasen in der Größenordnung der Trägheitsradien der Polymere. Nach wie vor besteht die Tendenz zur Minimierung der enthalpisch ungünstigen Grenzfläche. Außer der Mischungsentropie der A- und B-Blöcke im gemischten Zustand kommen weitere Entropiebeiträge hinzu. So zwingt die Ausbildung scharfer Phasengrenzen die Verknüpfungspunkte zwischen den Blöcken auf eine Fläche und nimmt ihnen damit Anordnungsfreiheit. Neben diesem für die Strukturbildung meist vernachlässigbar kleinen Beitrag spielt die Konformation der Ketten selbst eine wichtige Rolle. Je kleiner die Grenzfläche pro Kette wird, umso mehr muß sich diese strecken, weicht also von der Form eines idealen Gauß'schen Knäuels mit maximaler Entropie ab. Die Kettenstreckung wirkt also der Grenzflächenminimierung entgegen. Das Gleichgewicht zwischen beiden Größen sorgt für eine hochgeordnete Struktur, deren Geometrie vom Volumenverhältnis beider Komponenten A und B bestimmt wird.

Die gleichen Prinzipien gelten auch für ABC-Dreiblockcopolymere, bei denen sich ebenfalls langreichweitig geordnete Morphologien ausbilden können. Allerdings steigt durch die dritte Komponente die Zahl unabhängiger Parameter wie Volumenbrüche, Wechselwirkungsparameter und Sequenz und damit auch die Vielfalt der resultierenden Strukturen.

1.2. Strukturbildung in reinen Zweiblockcopolymeren

1.2.1. Morphologien in Zweiblockcopolymeren

Wenn AB-Zweiblockcopolymere in ihre reinen Phasen entmischen, geschieht dies auf der Längenskala der Moleküldimension, also 10-100 nm. Die reinen A- und B-Phasen bilden regelmäßige, langreichweitig geordnete Strukturen. Welcher Geometrie diese Strukturen folgen, hängt vom Volumenbruch ϕ_A (bzw $\phi_B = 1-\phi_A$) der Komponenten ab.

Das am besten untersuchte AB-System ist Polystyrol-block-polyisopren (SI). Hier hat man die vier verschiedenen AB-Morphologien (Abbildung 1-1) zuerst gefunden und die Übergangszusammensetzungen bestimmt. Sie gelten darüber hinaus aber auch für alle anderen Zweiblockcopolymer, wobei die einzelnen Stabilitätsbereiche variieren können.

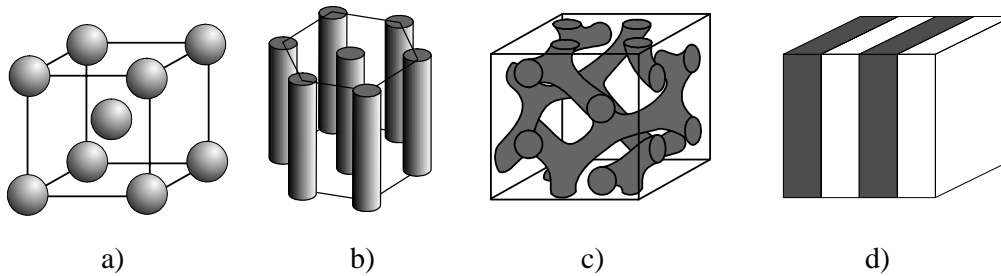


Abbildung 1-1. AB-Zweiblockcopolymer-Morphologien nach steigendem Volumenbruch $\phi_A \leq \phi_B$ angeordnet. Bei $\phi_A \geq \phi_B$ entstehen die inversen Morphologien (A und B vertauscht). Die A-Phase ist grau, B weiß oder transparent. a) kubisch innenzentrierte (bcc) Kugeln, b) hexagonal angeordnete Zylinder, c) doppeltes Gyroidgitter, d) Lamellen aus beiden Phasen.

Bei $\phi_A < 0,17$ findet man Kugeln der Minoritätskomponente A in einer Matrix aus B (Abbildung 1-1 a). Die Kugeln liegen auf einem kubisch-innenzentrierten Gitter (bcc = body-centred cubic). Steigert man den A-Anteil auf $0,17 < \phi_A < 0,28$, so formt die A-Phase hexagonal angeordnete Zylinder, die von der B-Matrix umschlossen sind (Abbildung 1-1 b). Bei $0,28 < \phi_A < 0,34$ findet man die sogenannte Gyroidstruktur (Abbildung 1-1 c) (auch G, Gyroid*, Doppelgyroid oder "double gyroid").¹¹ Theoretischen Berechnungen zufolge ist sie bei sehr großen χN -Werten nicht mehr stabil.⁴¹ Ihre Beschreibung folgt unten. Im Bereich von $0,34 < \phi_A < 0,66$, also um die symmetrische Zusammensetzung herum bilden beide Phasen Lamellen (Abbildung 1-1 c). Es folgen in spiegelbildlicher Abfolge die inversen Morphologien diesmal mit B als gyroid-, zylinder- und kugelbildende Minoritätskomponente.

Diese vier Morphologien kommen nicht nur bei AB-Zweiblockcopolymeren vor, sondern bei allen Polymersystemen mit zwei Phasen, z. B. ABA-Dreiblockcopolymeren und Sternblockcopolymeren.

Während Kugeln, Zylinder und Lamellen "klassische" AB-Strukturen darstellen, bedarf der Gyroid einer näheren Erklärung. Mathematisch wurde die der Gyroidstruktur zugrunde liegende Gyroidfläche (der Name "Gyroid" bezeichnet eigentlich diese Fläche) mit $Ia\bar{3}d$ Symmetrie von Schoen 1970 beschrieben¹², obwohl die Struktur mit doppeltem Gyroidgitter schon in den 60er Jahren in wässrigen Tensidlösungen entdeckt wurde.¹³ Die Gyroidfläche teilt den Raum in zwei Teilvolumina, meistens in ein kleineres (gefüllt mit der Minoritätskomponente) und in ein größeres (der Matrix). Das kleinere Teilvolumen bildet ein Labyrinth aus Röhren, die sich in dreifacher Verknüpfung treffen (ein Tripodennetzwerk). Die Verknüpfungspunkte liegen auf Punktlagen des kubischen Gitters. Die Tripoden sind um je $70,53^\circ$ gegeneinander verkippt und schrauben sich Helix-artig in allen drei Raumrichtungen fort.

Es handelt sich bei der Gyroidfläche im Idealfall um eine Fläche mit konstanter mittlerer Krümmung (CMC = constant mean curvature).¹⁴ Die mittlere Krümmung ist definiert als arithmetisches Mittel der größten und kleinsten Krümmung eines Punktes. In einer CMC-Fläche haben nun alle Punkte die gleiche mittlere Krümmung. Die Struktur ist co-kontinuierlich (auch bicontinuous), d. h. man kann in jeweils *beiden* Phasen von einem Punkt in allen drei Raumrichtungen zu anderen Punkt der Phase gelangen, ohne die Gyroidgrenzfläche zu durchqueren. In Kugel- oder Zylindermorphologien gilt das nur für die Matrix-Phase. Die zylinderbildende Phase ist nur parallel zur Zylinderachse kontinuierlich. Von einer Kugel schließlich kann man nicht ohne die andere Phase zu durchqueren zu einem Punkt in einer anderen Kugel gelangen.

Die Blockcopolymermorphologie, die nach der Fläche ebenfalls "Gyroid" genannt wird, besteht aus zwei solcher Netzwerke, die beide mit der Unterschußkomponente gefüllt sind. Daher ist der Name "double gyroid" eigentlich korrekter. Beide Labyrinth verhalten sich wie Bild und Spiegelbild (die Gyroidfläche ist chiral!) und durchdringen sich (die Gitter sind ineinandergestellt). Dagegen haben die beiden Netzwerke selbst keinen Kontakt miteinander, man kann also von einem Punkt des einen Gyroidgitters nur durch die Matrix-Phase in das andere Gyroidgitter gelangen. Einen guten Eindruck der beiden Gitter bietet eine Skelettdarstellung (Abbildung 1-2), bei der die Röhren beider Teilgitter als dünne Striche wiedergegeben sind, die sich in den dreifachen Verknüpfungspunkten treffen.

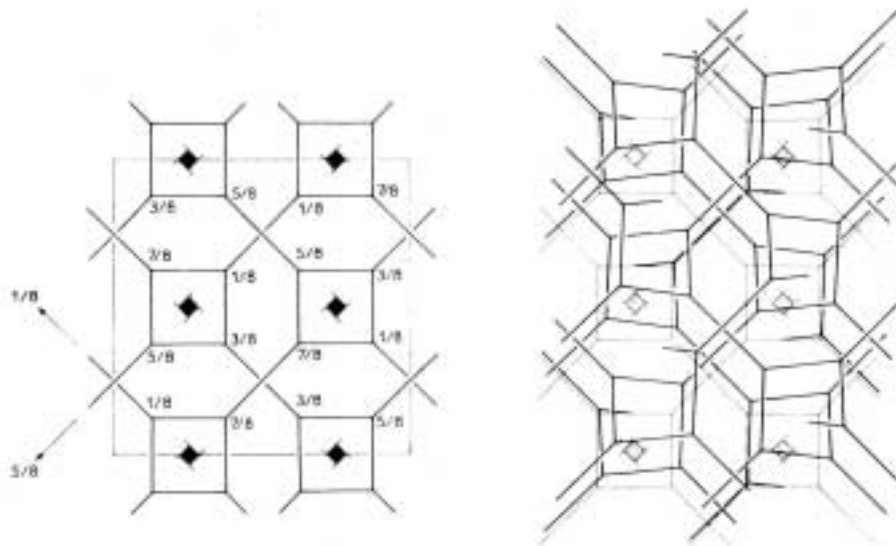


Abbildung 1-2. Skelettdarstellung eines doppelten Gyroidgitters. Die Domänen der Unterschußkomponente sind zu Strichen geschrumpft. Links die Sicht auf die (100)-Ebene mit den vierzähligen Schraubenachsen und den Höhen der Punktlagen in der kubischen Einheitszelle, rechts die räumliche Darstellung.

Die Identifizierung der Gyroidmorphologie gestaltete sich aufgrund der Komplexität der Struktur schwieriger als bei den anderen Morphologien. Obwohl schon Mitte der 70er Jah-

ren TEM-Bilder netzwerkartige Mikrophasen zeigten,¹⁵ dauerte es ein Jahrzehnt, bis die erste Strukturdeutung ausgearbeitet war. Ihr zufolge sollte die co-kontinuierliche Struktur aus *vierfach* verknüpften Kanälen bestehen und zwei Diamantgittern folgen.¹⁶⁻¹⁸ Diese sogenannte OBDD (ordered bicontinuous double diamond) Struktur galt lange Zeit als unstrittig, bis Thomas und Mitarbeiter¹¹ 1994 die Gyroidstruktur zunächst mit Röntgenkleinwinkelstreuung, später auch mit TEM und TEM-Simulation eindeutig nachwiesen. Das sogenannte "wagon wheel"-Muster bei TEM-Bildern, das für ein Nachweis der OBDD-Struktur gehalten wurde, erwies sich dabei als [111]-Projektion der Gyroidmorphologie. Es ist daher davon auszugehen, daß die bis dahin als OBDD identifizierten Strukturen in Wirklichkeit Gyroidmorphologien sind.

Neben diesen vier AB-Strukturen gibt es Hinweise auf eine weitere Morphologie, den *hexagonal perforierten Lamellen* (auch "Catenoid" nach der zugrunde liegenden mathematischen Fläche), die im Übergangsbereich zwischen Lamellen und Gyroid liegen soll.¹⁹⁻²³ Sie leitet sich von der lamellaren Morphologie ab, nur daß hier die Schichten der Unterschubkomponente perforiert sind. Diese Löcher sind gefüllt mit der Majoritätskomponente, so daß deren Lamellen miteinander verbunden sind. In der Röntgenkleinwinkelstreuung zeigte sich eine hexagonale Symmetrie der Perforationen. Energetischen Berechnungen zufolge soll es sich dabei allerdings um eine metastabile Struktur handeln, also keine wirkliche Gleichgewichtsmorphologie.⁴¹

1.2.2. Theoretische Beschreibung der Morphologien in Zweiblockcopolymeren^{24,25}

Ziel der Theorien ist es, abhängig von den Parametern des gegebenen Blockcopolymers Vorhersagen über seine Struktur zu treffen. Wichtig ist dabei die Berechnung der freien Energie F , die für die sich einstellende Morphologie minimal sein muß.

Ein Maß für den Grad der Phasentrennung der Blöcke A und B ist, wie oben bereits beschrieben, das Produkt aus dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ und der Kettenlänge N des Zweiblockcopolymers. Je größer χN ist, desto stärker sind beide Phasen getrennt. Bei $\chi N \approx 10,5$ findet für eine symmetrische Zusammensetzung $\phi_A = \phi_B = 0,5$ der Übergang von der ungeordneten Schmelze zu geordneten Lamellen statt.

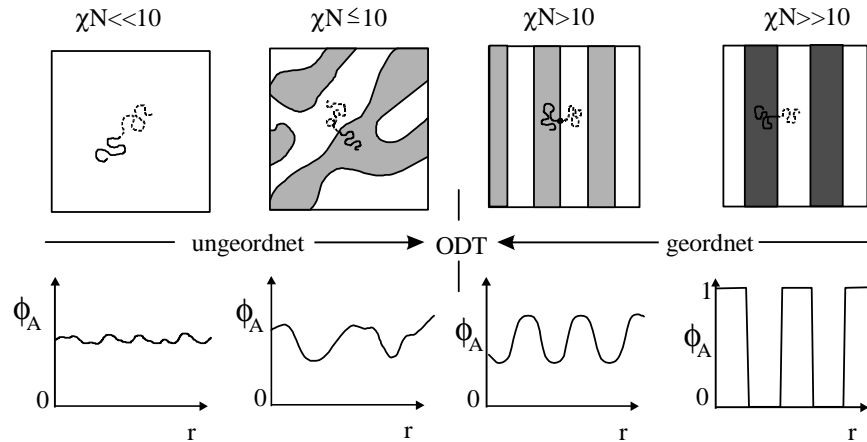


Abbildung 1-3. Strukturbildung in symmetrisch zusammengesetzten Zweiblockcopolymeren.²⁶ Mit steigendem χN bilden sich geordnete Schichten (oben). Die Zusammensetzung als Funktion des Ortes (unten) zeigt die Anreicherung der Komponenten in ihren jeweiligen Phasen.

Man definiert zur theoretischen Strukturbeschreibung und -berechnung zwei Grenzfälle, das weak segregation limit (WSL) mit $\chi N \approx 10$ und das strong segregation limit (SSL) mit $\chi N \gg 10$. Im WSL sind die Phasen nur schwach von einander getrennt und ihre Grenzschicht stellt einen graduellen Übergang dar. Dagegen ist zwischen den Phasen im SSL eine scharfe Grenzfläche und die Schicht, in der beide Polymersorten vorhanden sind, wird vernachlässigbar dünn ("narrow interface approximation"). Für beide Grenzfälle gibt es unterschiedliche Theorie-Ansätze:

Strong segregation limit: Der erste Ansatz zur Berechnung der freien Energie F in einem phasenseparierten Zweiblockcopolymer kam Ende der 60er Jahre von Meier.²⁷ Er zerlegte die freie Energie des phasenseparierten Systems in einen enthalpischen Beitrag, gegeben durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche und in entropische Beiträge durch die räumliche Begrenzung der einzelnen Ketten. Der entropische Beitrag, der durch die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte in der Grenzregion herrührt, ist vernachlässigbar klein. Meier beschreibt die Polymerketten als deformierte (gestreckte) Gauß'sche Knäuel. Er erhält ein Potenzgesetz, nach dem der Abstand der Domänen D proportional $N^{2/3}$ ist.

Ein elaborierterer Ansatz stammt von Helfand und Wasserman, die eine "self-consistent field theory" (SCF) entwickelten, um die enthalpischen und entropischen Beiträge zu berechnen.²⁸⁻³¹ Die numerischen Lösungen der "self-consistent field"-Gleichungen ergeben für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ das Skalengesetz $D \sim \chi^\delta N^\mu$ mit $\delta \approx 0,643$ und $\mu \approx 0,143$.

Die schwierige numerische Berechnung des Helfand-Wassermann-Ansatzes umgeht die Theorie von Semenov, die eine analytische Lösung erlaubt.³² Nach ihr wird die Konforma-

tion des Polymerblocks als die wahrscheinlichste Trajektorie der Bewegung eines Teilchens im chemischen Potentialfeld der anderen Ketten gleicher Sorte beschrieben. Für den Grenzfall $\chi N \rightarrow \infty$ ergibt sich:⁴¹

$$\frac{F}{nk_B T} = F_{el}^A + F_{el}^B + F_{int} \quad (1-1)$$

$$\frac{F}{nk_B T} = \alpha^A \left(\frac{D}{aN^{1/2}} \right)^2 + \alpha^B \left(\frac{D}{aN^{1/2}} \right)^2 + \beta (\chi N)^{1/2} \left(\frac{D}{aN^{1/2}} \right)^{-1} \quad (1-2)$$

Dabei ist n die Zahl der Makromoleküle, F_{el} sind die Konformationsentropien der Ketten A bzw. B, F_{int} ist die Enthalpie der A-B-Grenzfläche. Mit a als Segmentlänge entspricht $aN^{1/2}$ dem Fadenendenabstand der Kette. Die Größen α^A , α^B und β sind Parameter der entsprechenden Geometrie der Morphologie. Den Domänenabstand D mit minimaler freier Energie erhält man aus $(\partial F / \partial D) = 0$:

$$D = a \left(\frac{\beta}{2(\alpha^A + \alpha^B)} \right)^{1/3} \chi^{1/6} N^{2/3} \quad (1-3)$$

Ohta und Kawasaki³³ verwenden den gleichen Ansatz wie auch Leibler für das WSL (siehe unten), wenden ihn jedoch auf stark entmischte Zweiblockcopolymere im SSL an. Die ortsabhängige Abweichung von der mittleren Zusammensetzung wird als Strukturparameter verwendet. Durch eine "random phase approximation" erhalten sie ein freies Energiefunktional, das neben lokalen auch langreichweitige Wechselwirkungen enthält. Das Modell sagt ebenfalls das Potenzgesetz $D \sim N^{2/3}$ voraus. D ist dabei der Abstand zwischen Lamellen, Zylindern oder Kugeln.

Im Falle gekrümmter Grenzflächen, wie sie bei allen nicht-lamellaren Morphologien auftreten, kann das Volumen, das einer Polymerkette zur Verfügung steht und damit ihre Streckung, nach Milner³⁴ durch keilförmige Körper beschrieben werden (Abbildung 1-4). Auf diese Weise gelingt auch die Berechnung von Sternpolymeren mit einer ungleichen Anzahl von A- und B-Armen. In diesem Fall entsteht zusätzliche Krümmung.³⁵

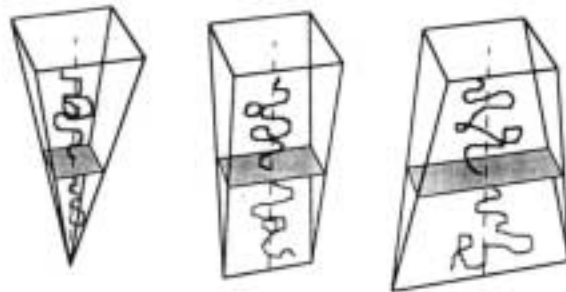


Abbildung 1-4. Repräsentative "Keile" für Kugeln, Zylinder und co-kontinuierliche Phasen (nach Milner). Die A-B-Grenzfläche ist grau dargestellt. (Abbildungen aus³⁴)

Weak Segregation Limit: Im Bereich schwacher Unverträglichkeit wurde die grundlegende Theorie von Leibler entwickelt.³⁶ Die schwache Unverträglichkeit führt dazu, daß sich die ortsabhängige Zusammensetzung nicht sprunghaft ändert, es also keine scharfen Phasengrenzen gibt. Die Leibler-Theorie ist in der Lage, den Übergang von einer homogenen Schmelze zu einer geordneten Morphologie zu beschreiben. Für symmetrische Zweiblockcopolymere ($\phi_A = 0,5$) findet dieser Ordnungs-Unordnungsübergang (engl. Order-Disorder Transition = ODT) bei $\chi N = 10,495$ statt. Die Abstände der Lamellen verhalten sich wie die der Gyrationradien der Ketten, da die Polymerknäuel nach wie vor Gauß-förmig sind:

$$D \sim R_G \sim N^{1/2} \quad (1-4)$$

Unsymmetrische Zweiblockcopolymere gehen bei größeren χN -Werten vom ungeordneten Zustand zu kubisch innen-zentrierten Kugeln (bcc) über, die bei weiterem Anstieg von χN in Ordnungs-Ordnungs-Übergängen zu Zylindern und schließlich zu Lamellen werden.

Im Gegensatz zu Leiblers Theorie, die auf einer "mean field"-Näherung basiert, entwickelten Frederickson und Helfand eine WSL-Theorie, die von fluktuationsinduzierten Phasenübergängen ausgeht.³⁷ Sie sagt unter anderem im Unterschied zur Leibler-Theorie Übergänge an der ODT vom ungeordneten Zustand direkt zu Lamellen oder Zylindern voraus.

Viele neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Stabilität der "etablierten" Morphologien gegenüber OBDD oder Strukturen mit perforierten Lamellen.³⁸⁻⁴⁰ Sie kommen ausnahmslos zu dem Schluß, daß es sich bei letzteren um schwach instabile Morphologien handelt. Das experimentelle Auftreten perforierter Lamellen¹⁹⁻²³ wird mit der geringeren Energiedifferenz zu den drei Morphologien Lamellen, Zylinder und Gyroid an ihrem Tripelpunkt im Phasendiagramm erklärt.

Matsen und Bates^{41,42} gelang es, die beiden Grenzfälle SSL und WSL mit Hilfe der von Helfand und Wasserman entwickelten "self-consistent field" (SCF) Theorie (siehe oben) zu verbinden. Sie zeigen, daß die im SSL nicht vorkommende Gyroidmorphologie bei χN -Werten unter 40 stabil ist. Instabil sind hingegen hexagonal perforierte Lamellen und die OBDD-Struktur. Die Autoren erklären dies durch eine Abweichung der idealen constant mean curvature CMC (siehe oben), die durch Packungseffekte der Ketten bewirkt wird (analog zu den hexagonalen Verzerrungen von core-shell-Zylindern⁵¹). Diese Abweichung ist bei der Gyroidfläche am leichtesten möglich. Matsen und Bates kommen zu dem in Abbildung 1-5 gezeigten Phasendiagramm.

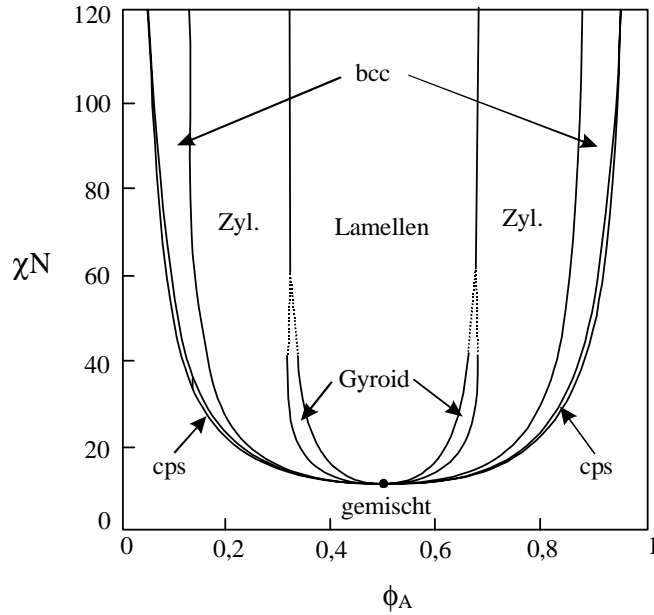


Abbildung 1-5. Phasendiagramm nach Matsen und Bates:⁴¹ Die Stabilitätsgrenzen der einzelnen Morphologien sind in den Koordinaten von Unverträglichkeit χN und Volumenbruch einer Komponente ϕ aufgetragen. Die gestrichelten Linien sind nicht berechnete Extrapolationen. Neben Kugeln im kubisch innenzentrierten Gitter (bcc) existiert ein schmaler Bereich mit kubischer Dichtestpackung (cps). Die Gyroidmorphologie erscheint zwischen hexagonalen Zylindern (Zyl.) und Lamellen. Der fett gedruckte Punkt in der Mitte stellt den kritischen Punkt des Phasendiagramms dar, an dem die ungeordnete Schmelze in Lamellen übergeht.

Während die bisher genannten Beschreibungen für konformativ symmetrische Blockcopolymere gelten, ergeben sich Verzerrungen des Phasendiagramms bei Blockcopolymeren aus unterschiedlich steifen Komponenten (unterschiedliche Kuhn-Längen).

1.3. Strukturbildung in reinen ABC-Dreiblockcopolymeren

1.3.1. Morphologien in ABC-Dreiblockcopolymeren

Während die Struktur in Zweikomponenten-Systemen lediglich von einem Wechselwirkungsparameter χ_{AB} sowie einem Volumenbruch ϕ_A ($\phi_B = 1 - \phi_A$) abhängt, gibt es bei drei beteiligten Phasen A, B und C entsprechend drei Wechselwirkungen χ_{AB} , χ_{AC} und χ_{BC} sowie zwei unabhängige Volumenbrüche ϕ_A , ϕ_B ($\phi_C = 1 - \phi_A - \phi_B$). Die Wechselwirkungsparameter werden häufig auch durch die Grenzflächenspannungen γ zwischen den betreffenden Phasen ausgedrückt. Es gilt:⁴³

$$\gamma_{AB} \sim \chi_{AB}^{1/2}$$

Darüber hinaus sind bei der Abfolge der drei Blöcke theoretisch drei verschiedene Sequenzen möglich, nämlich ABC, BAC und ACB. Dadurch ist eine ungleich größere strukturelle Vielfalt gegenüber Zweiblockcopolymeren möglich.

Dennoch blieben die morphologischen Untersuchungen aufgrund des höheren synthetischen Aufwands lange auf Zweikomponenten-Systeme beschränkt. Die erste Arbeit, die sich mit der Struktur von ABC-Dreiblockcopolymeren beschäftigt, stammt von Riess et al. aus dem Jahr 1980.⁴⁴ Sie identifizierten für ein Polystyrol-block-polyisopren-block-poly-methylmethacrylat (SIM) mit 72 wt% Polystyrol eine Struktur aus M-Kugeln, die von I-Hüllen umschlossen sind und sich in einer S-Matrix befinden (core-shell-Kugeln). In einem Phasendiagramm werden verschiedene Morphologien abhängig von der Zusammensetzung vorhergesagt. Dabei wird eine prinzipielle Analogie zu den Strukturübergängen in AB-Zweiblockcopolymeren angenommen. So sollen neben einer lamellaren Morphologie Zylinder- und Kugelstrukturen existieren, die im Gegensatz zu reinen Zweiblockcopolymeren aus zwei Phasen besteht: In einer vom Mittelblock gebildeten Hülle befindet sich ein Kern aus dem im Unterschuß vorlierenden Endblock. Solche Strukturen bezeichnet man allgemein als *core-shell-Morphologien*.

Ebenfalls 1980 veröffentlichten Matsushita et al.⁴⁵ die Struktur eines annähernd symmetrischen (d. h. $\phi \approx 1/3$ für alle drei Komponenten) Polystyrol-block-poly((4-vinylbenzyl)dimethylamin)-block-polyisopren (SAI). Dabei bilden S und A alternierende Lamellen. In den A-Schichten bildet I unregelmäßige Domänen.

Im gleichen Jahr präsentierten Arai et al.⁴⁶ die lamellare Morphologie eines symmetrischen Polystyrol-block-polybutadien-block-polyvinylpyridin (SBP). Dabei wurden alle drei Phasen als durchgehende Lamellen in der Periodizität SBP PBS identifiziert.

Später identifizieren Matsushita et al.⁴⁷ für ein unsymmetrisches SAI-Dreiblockcopolymer eine Struktur aus core-shell-Zylindern, bei denen ein Kernzylinder aus S umgeben ist von einer A-Hülle in einer I-Matrix.

Anfang der 90er Jahre veröffentlichten Matsushita und Mitarbeiter⁴⁸⁻⁵⁰ Strukturen von Polyisopren-block-polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin) (ISP), wobei sie bei gleichen ϕ_S und ϕ_P den Anteil des Mittelblocks ϕ_S variierten. Sie waren so in der Lage, ein Phasendiagramm bezüglich ϕ_S aufzustellen. Bei gleichen Volumenbrüchen bilden alle drei Phasen Lamellen. Erhöht man ϕ_S , so entsteht eine Struktur analog der Zweiblock-Gyroidmorphologie, nur daß hier die beiden Netzwerke jeweils von den Endblöcken I und P gebildet werden. (Die Autoren gehen sowohl für AB-Zweiblockcopolymeren als auch für ihre co-kontinuierliche ABC-Dreiblockcopolymermorphologie von einem Diamantgitter (OBDD) statt eines Gyroiden aus.) Eine weitere Erhöhung von ϕ_S führt zu Zylindern beider

Sorten, die alternierend auf einem tetragonalen Gitter angeordnet sind. Schließlich erhält man bei einem sehr großen ϕ_S Kugeln aus I und V in einer S-Matrix. Matsushita vergleicht die Abfolge der Morphologien mit der in Zweiblockcopolymeren, bei denen lediglich die Strukturelemente der Unterschubkomponente nur aus einer Polymersorte bestehen.

Die gleichen Komponenten wie Matsushita, nämlich S, I und P, verwenden Gido et al.⁵¹, wobei lediglich die Reihenfolge der Blöcke verändert wurde. Für ein symmetrisches SIP-Dreiblockcopolymer finden sie trotz der gleichen Volumenbrüche $\phi_S \approx \phi_I \approx \phi_P$ eine core-shell-Zylinder-Morphologie. Dabei umschließt eine I-Hülle den Kern aus P in einer Matrix aus S. Eine Erklärung liefern Lyatskava und Birshstein.⁵² Danach bestimmen die Unterschiede der Grenzflächenspannung (oder Wechselwirkungsparameter, s. o.) die Strukturbildung. Bei der Abfolge ISP sind die Grenzflächenspannungen symmetrisch ($\gamma_{SI} \approx \gamma_{SP}$), weshalb es zu Lamellen kommt. Dagegen steigt die Grenzflächenspannung in der Sequenz SIP an ($\gamma_{SI} < \gamma_{PI}$). Dadurch ist das System bestrebt, die ungünstigere Grenzfläche zwischen P und I stärker zu minimieren als die zwischen S und I. Dies führt zu einer Krümmung der Grenzflächen und mithin zu core-shell-Zylindern.

An diesen core-shell-Zylindern wiesen Thomas et al. auch eine nicht-konstante mittlere Krümmung nach (nicht-CMC), die durch die Packungsfrustration der matrixbildenden S-Ketten in der hexagonalen Anordnung herrührt.⁵¹ So müßten sich die S-Ketten von einer kreisrunden Zylinderfläche aus unterschiedlich stark strecken, um das Volumen zwischen den Zylindern zu füllen. Durch Beimischen eines höhermolekularen Homopolystyrols erhielten sie Zylinder mit konstanter mittlerer Krümmung, da nun das Homo-S die Unterschiede der Dreiblock-S-Ketten nivelliert.⁵³

Intensiv untersucht wurden Morphologien in Polystyrol-block-polybutadien-block-poly-methylmethacrylat (SBM) von Stadler und Mitarbeitern⁵⁴⁻⁵⁹ Wie im ISP-System sind die Grenzflächenspannungen annähernd symmetrisch. Bei gleichen Anteilen der Außenblöcke ($\phi_S \approx \phi_M$) erhält man mit ansteigendem ϕ_B zunächst Kugeln zwischen S- und M-Lamellen, gefolgt von Zylindern und B-Lamellen.⁵⁶ Bei einem Überschuß des B-Mittelblocks bildet dieser die Matrix, in der auf einem hexagonalen Gitter M- und S-Zylinder mit unterschiedlichen Durchmessern angeordnet sind.^{58,60} Erhöht man ϕ_B weiter, bilden die Außenblöcke schließlich Kugeln auf einem kubisch-innenzentrierten (bcc) Gitter, in denen S und M gemischt vorliegen.⁶⁰

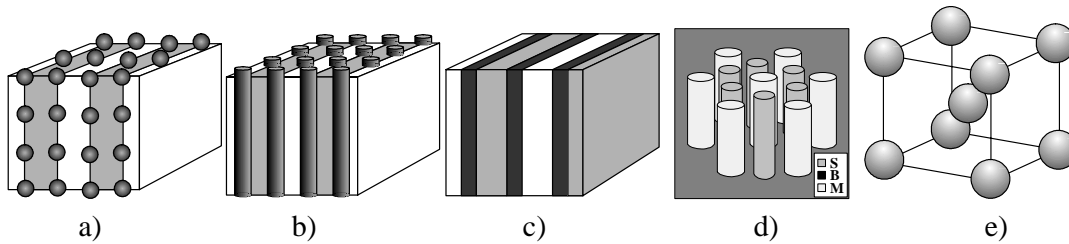


Abbildung 1-6. SBM-Morphologien mit symmetrischen Außenblöcken ($\phi_S = \phi_M$) und von links nach rechts zunehmendem Mittelblockanteil ϕ_B . (Die Farbgebung entspricht bei Schemata – sofern nicht anders angegeben – immer der OsO₄-Kontrastierung: S = grau, B = schwarz, M = weiß) a) l_s = Kugeln in Lamellen ($S_{45}B_6M_{49}^{225}$) (zur Blockcopolymerenomenklatur siehe Kapitel 3.5.1.), b) l_c = Zylinder in Lamellen ($S_{48}B_{17}M_{35}^{238}$), c) Lamellen ($S_{24}B_{38}M_{38}^{245}$), d) Zylinder in B-Matrix ($S_{23}B_{57}M_{20}^{215}$) (Abbildungen aus ⁶⁰), e) (Farbgebung: B = transparent, S und M = grau) Kugeln (gemischt aus M und S) in B-Matrix ($S_{11}B_{84}M_5^{97}$)

Erklärt werden die Morphologien mit direktem S-M-Kontakt durch die schwächere Unverträglichkeit der Außenblöcke S und M untereinander verglichen mit der hohen Unverträglichkeit beider Außenblöcke zum Mittelblock B.⁵⁶

Reduziert man ausgehend von der lamellaren Morphologie eines symmetrischen SBMs den Volumenbruch eines Außenblocks, so kann dieser keine geschlossene Lamelle mehr ausbilden. Die Unterschußphase bildet ondulierte Lamellen,⁶¹ bei weiterer Anteilsreduzierung perforierte Lamellen und schließlich Kugeln in der Lamelle des B-Mittelblocks:⁶⁰

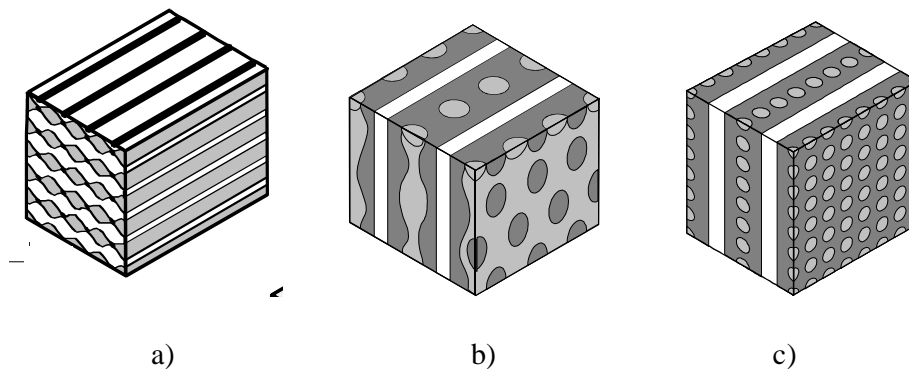


Abbildung 1-7. SBM-Morphologien mit asymmetrischen Außenblöcken (Abbildungen aus ⁶⁰): Von links nach rechts sinkt der Polystyrol-Volumenbruch ϕ_S : a) ondulierte Lamellen ($S_{13}B_{27}M_{60}^{60}$), b) perforierte S-Lamelle ($S_{17}(1,4-B)_{52}M_{31}^{35}$), c) S-Kugeln in B-Lamelle ($S_8B_{58}M_{34}^{64}$).

Erhöht man die Asymmetrie der Außenblöcke weiter, so bildet der im Überschuß vorliegende Außenblock eine Matrix, von der die beiden anderen Phasen umschlossen sind. Je nach Volumenbruch bildet der andere Außenblock Zylinder oder Kugeln⁵⁹ und ist von der B-Phase vollkommen (core-shell) oder teilweise bedeckt.^{61,62,63}

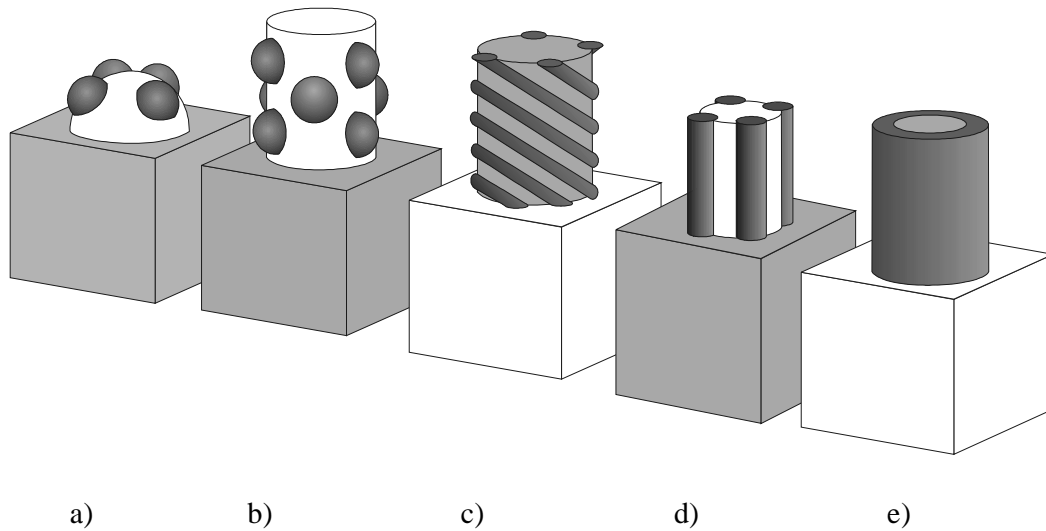


Abbildung 1-8. Morphologien mit einem Außenblock (abwechselnd M und S) als Matrix: a) Kugeln auf Kugeln ($S_{78}B_7M_{15}^{88}$), b) Kugeln auf Zylindern ($S_{72}B_4M_{24}^{140}$), c) Helix auf Zylindern ($S_{26}B_9M_{66}^{188}$), d) Zylinder auf Zylindern ($S_{65}B_{15}M_{21}^{129}$), e) core-shell-Zylinder ($S_{26}B_{10}M_{64}^{47}$).

Von Stadler und Mitarbeitern werden außerdem Strukturen von SEBM Dreiblockcopolymeren (EB steht für den hydrierten Polybutadienblock \equiv Poly(ethylen-co-butylen)) beschrieben, die von den Morphologien korrespondierender SBM-Polymere abweichen:^{56,64,65}

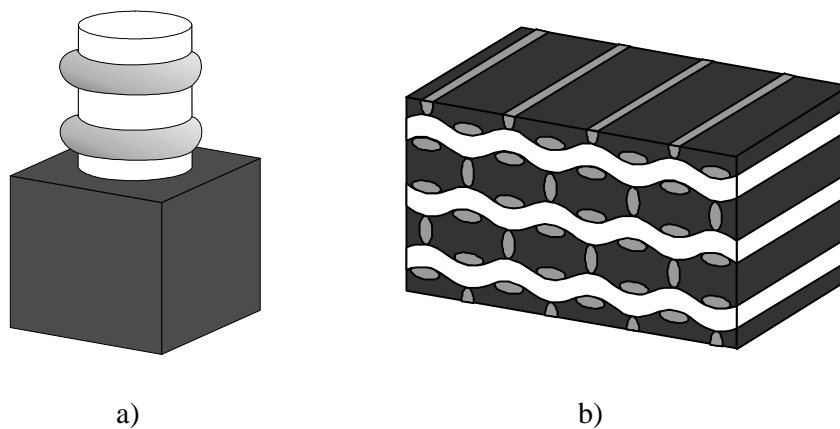


Abbildung 1-9. Strukturen hydrierter SBM-Polymere: (Farbgebung entspricht RuO_4 -Kontrastierung: S = schwarz, EB = grau, M = weiß) a) EB-Ringe um M -Zylinder ($S_{35}EB_{10}M_{47}^{126}$) (unhydriert: B -Zylinder bzw. Kugeln zwischen S - und M -Lamellen, Abbildung 1-6 b)), b) knitting pattern-Morphologie ($S_{35}EB_{27}M_{38}^{122}$) (unhydriert: drei Lamellen Abbildung 1-6 c)).

Neben der Sequenz SBM wird auch die Blockabfolge BSM untersucht.⁶⁶ Hier sind die Grenzflächenspannungen stark asymmetrisch: $\gamma_{BS} > \gamma_{SM}$. Daraus resultiert eine starke Tendenz zur Bildung von Core-shell-Strukturen, bei denen die innere B-S-Grenzfläche kleiner ist als die äußere zwischen S und M . Statt des Aufreißens der Hülle zu Zylindern

oder Kugeln, wie in Abbildung 1-8 bleibt die Hülle auch bei kleinen Mittelblock-Anteilen geschlossen, um den noch ungünstigeren B-M-Kontakt zu vermeiden. Auf eine co-kontinuierliche Morphologie, die bei einem leichten S-Überschuß bei $B_{24}S_{46}M_{30}$ ¹²⁴ beobachtet wird, wird in Kapitel 4.2.3. näher eingegangen.

1.3.2. Theoretische Beschreibung der Morphologien in ABC-Dreiblockcopolymeren

Aufgrund der Vielzahl der für die Strukturbildung relevanten Parameter und der daraus resultierenden Zahl unterschiedlicher Morphologien ist die Beschreibung mit theoretischen Modellen schwierig. In den meisten dazu existierenden Arbeiten wird eine bestehende Theorie für Zweiblockcopolymerer entsprechend erweitert und modifiziert.

Der erste Ansatz, der allerdings nur die lamellare ABC-Morphologie beschreibt, stammt von Spontak et al.⁶⁷ Ursprünglich erweiterten sie ein Zwei-Parameter-Modell für $(AB)_n$ -Multiblockcopolymerer um einen weiteren Parameter, so daß die Minimierung der freien Energie im ABC-System gelingt. In einer weiteren Arbeit⁶⁸ verwenden sie die Theorie von Semenov über AB-Zweiblockcopolymerer, indem er die Endblöcke und ihre Grenzflächen zum Mittelblock direkt als Zweiblockketten auffaßt. Der Mittelblock wird als einheitlich gestreckte Kette beschrieben, für deren Abweichung von der Gauß'schen Knäulkonformation ein ähnliches Skalenverhalten gilt. Folglich ergibt sich für die Langperiode D des ABC-Dreiblockcopolymerers:

$$D \sim N^{2/3} \quad (1-5)$$

Mogi et al. leiten ebenfalls von der Semenov-Theorie das gleiche Skalenverhalten ab und belegen es durch Röntgenkleinwinkelstreuung an lamellarem Polyisopren-block-polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin) (ISP) mit unterschiedlichen Molekulargewichten.⁶⁹

Ohta und Nakazawa⁷⁰ verwenden das Ohta-Kawasaki-Modell (siehe Kapitel 1.2.2.) zur Beschreibung von ABC-Morphologien mit $\phi_A = \phi_C$ und einem Überschuß der Mittelblock-Komponente B. Das von ihnen für ISP-Dreiblockcopolymerer berechnete Phasendiagramm entspricht qualitativ den experimentellen Befunden von Matsushita und Mitarbeitern.⁴⁸⁻⁵⁰ Die Lamellenabstände skalieren ebenfalls mit $N^{2/3}$. In einem weiten Bereich soll den Autoren zufolge die OBDD-Struktur stabil sein.

In einer neueren Arbeit kommen Phan und Fredrickson⁷¹ an dem gleichen ABC-System zu dem Ergebnis, daß weder Gyroid noch OBDD gegenüber Lamellen, Zylindern und Kugeln stabil sind. Von beiden co-kontinuierlichen Strukturen hat aber der Gyroid die kleinere

freie Energie. Sie beschreiben die gekrümmten Oberflächen dabei nach Milner³⁴ (siehe Kapitel 1.2.2.).

Stadler und Mitarbeiter wenden die Semenov-Theorie auf ABC-Dreiblockcopolymeren an, wobei sie neben ABC-Lamellen auch andere Morphologien einbeziehen.^{56,72} Der Mittelblockanteil ϕ_B sowie die Grenzflächenspannungen zwischen den Außenblöcken und dem Mittelblock $\gamma_{AB} = \gamma_{CB}$ sowie der Außenblöcke untereinander γ_{AC} werden als strukturbestimmende Parameter verwendet. Für symmetrische Außenblöcke $\phi_A = \phi_C$ ergibt sich das in Abbildung 1-10 gezeigte Phasendiagramm.

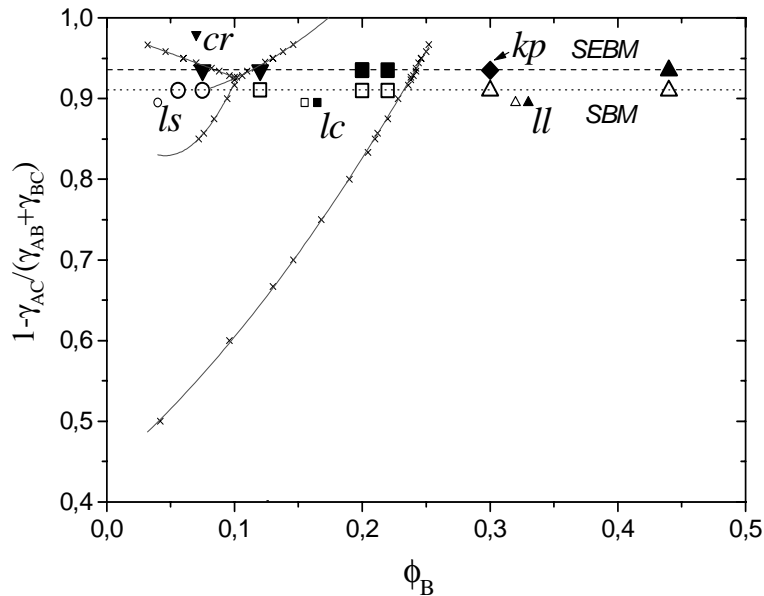


Abbildung 1-10. Phasendiagramm von ABC mit $\phi_A = \phi_C$. Die markierten Punkte entsprechen den in Kapitel 1.3.1. beschriebenen experimentellen Strukturen, nämlich Kugeln (*ls*), Zylinder (*lc*), Lamellen (*ll*) und Ringe (*cr*) des Mittelblocks sowie der knitting pattern-Morphologie (*kp*). Die weißen Symbole stehen für SBM-Dreiblockcopolymeren, die schwarzen für ihre hydrierten Analoga SEBM.

Wie Ohta und Nakazawa (s.o.) gehen auch Zheng und Wang⁷³ von der AB-Zweiblockcopolymer-Theorie von Ohta und Kawasaki (siehe Kapitel 1.2.2.) aus. Sie berechnen ABC-Dreiblockcopolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Grenzflächenspannungen und leiten unter anderem ähnliche Phasenübergänge ab wie Stadler und Mitarbeiter.⁵⁶

Während sich die bisher beschriebenen Arbeiten mit ABC-Dreiblockcopolymeren im strong segregation limit beschäftigen, untersuchten sowohl Erukhimovich et al.⁷⁴ als auch Werner und Fredrickson⁷⁵ ausgehend von der Leibler-Theorie das weak segregation limit. Sie berechnen den Unordnungs-Ordnungs-Übergang (ODT) bei verschiedenen Zusammensetzungen bzw. Unverträglichkeiten.

1.4. Blockcopolymere als Blendkomponenten

1.4.1. Mischungen aus Blockcopolymeren mit Homopolymeren

Schon seit längerem ist bekannt, daß die Zugabe von Homopolymer A den Lamellenabstand einer AB-Zweiblockcopolymer-Struktur aufweiten kann.⁷⁶ Mitte der 80er Jahre untersuchten Roe und Mitarbeiter⁷⁷ die Mischbarkeit von Polystyrol-block-polybutadien-Zweiblockcopolymer SB mit Homopolystyrol S_{homo} . Ist der Volumenbruch des Homopolymers im Blend nicht zu hoch und dessen Molekulargewicht kleiner als das des Polystyrolblocks S_{block} im SB, so bilden beide Komponenten eine gemeinsame Mischphase mit verschiedenen Morphologien (die nicht näher identifiziert werden). Mit zunehmendem Molekulargewicht von S_{homo} nimmt die Mischbarkeit ab und es kommt zur Bildung einer makroskopischen S_{homo} -Phase (Makrophasentrennung).

Systematische Untersuchungen folgen Anfang der 90er Jahre von Hashimoto und Mitarbeitern⁷⁸ und von Winey et al.⁷⁹ Sie beschreiben die Morphologieübergänge bei Steigerung des Homopolymeranteils (und damit des Brutto-Volumenbruchs der einen Kettensorte) in der von reinen AB-Zweiblockcopolymeren bekannten Reihenfolge. Die Blendmorphologien entsprechen dabei denen der reinen Zweiblockcopolymeren mit gleicher Bruttozusammensetzung. Daher wird zur Untersuchung von Strukturen nahe bei Grenzen der Stabilitätsbereiche (insbesondere der co-kontinuierlichen Morphologie zwischen Zylindern und Lamellen) oft die Zusammensetzung durch Homopolymer-Beimischung variiert.⁸⁰⁻⁸²

In der Mischung AB + A kann die gemischte A-Phase aus A_{homo} und A_{block} auf verschiedene Weise gebildet werden. Die A_{block} -Ketten des Zweiblockcopolymeren werden dabei oft als Haare einer Bürste oder eines Pinsels aufgefaßt (brush), da sie mit einem Ende an der Phasengrenze fixiert sind. Je kürzer die A_{homo} -Ketten relativ zu denen von A_{block} sind, desto mehr dringen sie in die Schicht der "Bürstenhaare" ein und umspülen die A_{block} -Ketten (*wet brush*). Dies ist der Fall bei den oben geschilderten Änderungen der Morphologie. Die Quellung bewirkt dabei eine Krümmung der A-B-Grenzfläche.

Dagegen sinkt das Eindringen der Homopolymere in die Schicht der A_{block} -Ketten mit steigender A_{homo} -Kettenlänge, bis beide Kettensorten keine Mischphase mehr bilden (*dry brush*). Die A_{block} -B-Grenzfläche wird dann nicht mehr gekrümmt. Kommt es dennoch zur Mischphase zum Beispiel mit einem lamellaren AB, dann befindet sich A_{homo} in der Mitte der A-Schicht und der Lamellenabstand vergrößert sich.⁸³

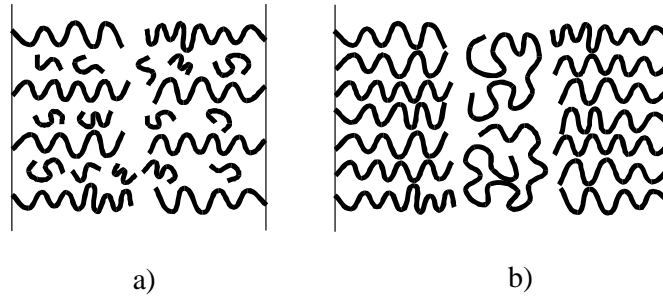


Abbildung 1-11. a) "wet brush"-Situation: Kurze Homopolymerketten penetrieren in die gesamte Schicht aus Block-Ketten. b) "dry brush"-Situation: Lange Homopolymerketten dringen nicht in die Block-Kettenschicht ein.

Neben den einfachen AB + A-Mischungen wurden auch Mischungen aus Homopolymeren mit komplizierteren Blockcopolymeren wie ABA⁸⁴, (AB)_n⁸⁵ oder Sternblockcopolymeren⁸⁶ untersucht.

Theoretisch wurden AB + A-Mischungen sowohl im WSL⁸⁷ als auch im SSL⁸⁸ untersucht. Die meisten Modelle sagen neben den "klassischen" Lamellen-, Zylinder-, und Kugelmorphologien auch Stabilitätsbereiche für Gyroid, OBDD (oder allgemein co-kontinuierliche Strukturen) und für perforierte Lamellen voraus.

Thomas und Mitarbeiter⁵³ mischten, wie bereits in Kapitel 1.3.1. erwähnt, ein ABC-Dreiblockcopolymer mit A-Homopolymeren verschiedener Kettenlänge, nämlich Polystyrol-block-polyisopren-block-poly(2-vinylpyridin) (SIP) core-shell-Zylinder mit Homopolystyrol. Das S_{homo} mit einem kleineren Molekulargewicht als S_{block} bewirkt keine signifikante Änderung der Struktur. Es dringt in die Korona der S_{block}-Ketten ein (wet brush). Dagegen penetriert das S_{homo} mit größerem Molekulargewicht als S_{block} nicht die Zylinderkorona aus S_{block} (dry brush), sondern füllt bevorzugt die Zwickel zwischen je drei Zylindern. Daher nehmen die vormals verzerrten Zylinder im Blend einen kreisrunden Querschnitt an.

1.4.2. Mischungen aus Zweiblockcopolymeren mit gleichen Blockkomponenten

Mehr noch als Zweiblockcopolymeren gemischt mit Homopolymeren (AB + A) wurden Blends aus zwei Zweiblockcopolymeren (bzw. ABA) mit gleichen Blockkomponenten A und B aber unterschiedlichen Zusammensetzungen und Molekulargewichten untersucht.

So mischten Skoulios und Mitarbeiter⁸⁹ bereits 1982 Blockcopolymeren SIS, ISI, und die entsprechenden Zweiblockcopolymeren SI. Sie finden die "klassischen" AB-Morphologien,

deren Auftreten vom Bruttovolumenbruch ϕ_A abhängt, nicht aber von der chemischen Verknüpfung der Blockcopolymeren.

Hashimoto et al.⁹⁰ untersuchten Mischungen aus zwei verschiedenen SI-Zweiblockcopolymeren. Sie finden verschiedene Kriterien für die Ausbildung einer einheitlichen Mischphase. Dabei ist der Bereich der Blendzusammensetzung, bei der keine Makrophasentrennung auftritt, umso größer, je ähnlicher sich die Blockcopolymeren in Zusammensetzung und Molekulargewicht sind. Zum Beispiel tolerieren symmetrische SI-Polymeren einen bis zu fünffachen Molekulargewichtsunterschied. Bei größerem Unterschied kommt es zur makroskopischen Entmischung. Die Autoren deuten die Mikrophasenseparation, also die Bildung der unterschiedlich großen Lamellen als treibende Kraft für diese Makrophasentrennung.

Falls der Blend einheitlich gemischt bleibt, lassen sich verschieden zusammengesetzte (a-)symmetrische Zweiblockcopolymeren zu gemeinsamen Morphologien kombinieren, die keiner der beiden Ausgangsmorphologien entsprechen. So mischen sowohl Hashimoto et al.^{90c} als auch Vilesov et al.⁹¹ zu einander inverse Zylinderstrukturen (A-Zylinder in B und B-Zylinder in A) und erhalten Lamellen.

Wie bei Mischungen vom Typ AB + A wird das Auftreten von molekular gemischten Morphologien auch hier häufig zur Feinabstimmung der Bruttozusammensetzungen genutzt. So untersuchen Bates und Mitarbeiter⁹² durch Mischen von lamellaren und zylindrischen Zweiblockcopolymeren den Übergang der hexagonalen Zylinder in die kubische Gyroidmorphologie. Sie identifizieren dabei hexagonal perforierte Lamellen. Spontak et al.⁹³ geben zu einem lamellaren AB-Polymer sukzessive ein stark asymmetrisches AB, das für sich eine Kugelmorphologie bildet. Während zunächst Lamellen und Zylinder koexistieren, entsteht dann ein geordnetes co-kontinuierliches Gyroidnetzwerk. Dieses geht bei weiterer Zugabe des asymmetrischen Polymers in Zylinder und schließlich in ein ungeordnetes Netzwerk über. Sakurai et al.⁹⁴ beschreiben den irreversiblen Ordnungs-Ordnungs-Übergang von Lamellen zur Gyroidstruktur bei hoher Temperatur, den sie in einem Blend aus zwei antisymmetrischen SI-Zweiblockcopolymeren finden. Sie erklären den Übergang durch die Anordnung der unterschiedlich langen Ketten, die im Gyroidnetzwerk vorteilhafter ist.

Durch Neutronenreflexion wurden von Russell und Mitarbeitern⁹⁵ und von Bates und Mitarbeitern⁹⁶ Lamellen untersucht, bei denen von der gleichen Phasengrenze verschieden lange A-Ketten in die A-Schicht gehen. Während sich die kürzeren Ketten nahe der Phasengrenze aufhalten, sind die längeren stärker zur Lamellenmitte hin gestreckt.

Solche Mischungen verschieden langer Ketten an gemeinsamen Grenzflächen sind auch Gegenstand einer Serie theoretischer Arbeiten von Birshtein und Mitarbeitern,⁹⁷ in denen

je nach Kettenlängen und Zusammensetzung verschiedene Zylindermorphologien oder Lamellen vorhergesagt werden.

Vollständige Phasendiagramme für binäre AB-Zweiblockcopolymer-Mischungen wurden von Noolandi und Mitarbeitern⁹⁸ und von Matsen et al.⁹⁹ berechnet. Dabei werden Stabilitätsbereiche verschiedener Morphologien sowie zweiphasige Bereiche unter Berücksichtigung der Zusammensetzung beider Polymere als auch ihres Mischungsverhältnisses erstellt.

1.4.3. Mischungen aus Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Blockkomponenten

Über Mischungen aus chemisch verschiedenen Blockcopolymeren ist in der Literatur nur wenig bekannt. Es gibt lediglich einige Arbeiten über den Typ AB + AC.

Die erste Untersuchung solcher Polymerblends stammt von Meier und Mitarbeitern,¹⁰⁰ in der die Autoren verschiedene Zweiblockcopolymere mischen, die jeweils einen Polystyrolblock als gemeinsame Komponente enthalten. Sie finden in allen Fällen Makrophasenseparation, was sie auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Komponenten mit dem zur Probenpräparation verwendeten Lösungsmittel erklären.

1989 veröffentlichten Ishizu et al.¹⁰¹ Untersuchungen über Blends aus Polystyrol-block-polyisopren (SI) und Polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin) (SP). Zwei Blockcopolymere dieser Art, bei denen beide einen starken S-Überschuß haben, bilden eine Mischstruktur aus I- und P-Kugeln. Beide Kugelsorten sind dabei unregelmäßig in einer S-Matrix angeordnet. Desweiteren werden symmetrische Blockcopolymere kombiniert. Die von den Autoren behauptete lamellare Überstruktur mit der Schichtperiode S-I-S-P kann anhand der präsentierten Ergebnisse nicht nachvollzogen werden. Vielmehr ist von einer makroskopischen Entmischung auszugehen.

1994 untersuchen Saito et al.¹⁰² Blends mit vernetzten Mizellen eines stark asymmetrischen Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin) (S(4VP)). Diese erhielten sie aus einer Kugelmorphologie des S(4VP), bei dem die 4VP-Kugeln chemisch fixiert wurden. In Mischungen dieser Mizellen mit Polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin) (SP) werden die Hüllen aus S jeweils getrennt durch P-Schichten. Offensichtlich wird die S-Hülle aus der Mizell-Korona und den Zweiblock-S-Ketten gebildet. Verwenden sie statt SP ein SI-Zweiblockcopolymer, so kommt es ebenfalls zur S-Mischphase, während die I-Ketten statt durchgehender Schichten kleine Kugeln zwischen den Mizellen bilden.

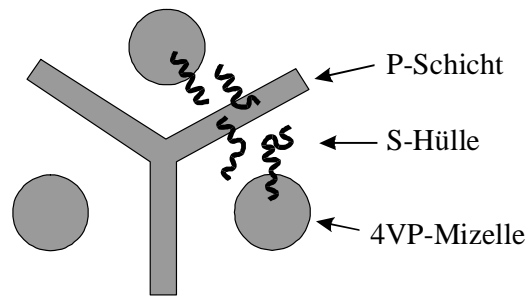


Abbildung 1-12. Schema der Überstruktur aus Mizellen mit 4-VP-Kern und S-Hülle gemischt mit SP-Zweiblockcopolymer. Querschnitt durch Kugeln und in geraden Flächen aneinander stoßende S-Hüllen.

Kürzlich präsentierten Hudson und Mitarbeiter¹⁰³ eine Arbeit über Mischungen aus einem symmetrischem SI-Zweiblockcopolymer und dem hydrierten SI, Polystyrol-block-poly(ethylen-alt-propylen) (S(EP)). Sie finden bei allen Zusammensetzungen makroskopische Entmischung in die beiden reinen lamellaren Phasen. Aufgrund der größeren Unverträglichkeit zwischen S und EP setzt bei der Probenpräparation aus Lösung (Toluol) die Mikrophasenseparation im S(EP) schon vor der makroskopischen Trennung von SI ein. Daher richtet sich die Form der Domänen beider Blockcopolymer nach dem Lamellenverlauf im S(EP). Entsprechend resultieren für die S(EP)-Domänen runde, zwiebelartige Formen, die nach einem Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus entstehen. Dagegen füllen die SI-Lamellen die übrigen Bereiche, die oft spitz zulaufende Ecken und Kanten haben. Die Domänengrenzen werden von gemeinsamen S-Lamellen gebildet, auf deren einer Seite EP und auf der anderen I folgt. Darüber hinaus werden kleine Mengen SI in die S(EP)-Schichten eingebaut.

Hashimoto und Mitarbeiter¹⁰⁴ verwendeten ebenfalls lamellares S(EP) und solche von SI abgeleiteten Zweiblockcopolymer, bei denen I nur zu bestimmten Graden teilhydriert ist (S(HI)). Werden SI bzw. S(HI) mit nur 30% hydriertem Anteil mit S(EP) gemischt, so erhalten sie wie Hudson eine makroskopische Entmischung, gezeichnet durch den Verlauf der Lamellen. Dabei finden sie auch Domänengrenzen senkrecht zu den Schichten, bei denen die S-Lamellen durchgehen, während I- und EP-Schicht aneinander stoßen. Sie erklären dies durch einen Zwei-Schritt-Mechanismus der Phasenseparation (Abbildung 1-13): Im ersten Schritt findet Mikrophasenseparation in S-Lamellen und gemischte EP/I-Lamellen statt. Der zweite Schritt ist die Makrophasenseparation entlang der Lamellen, bei der die Domänen mit reinem EP und reinem I in den Schichten entstehen. Bei geringerem Unterschied der unterschiedlichen Blöcke EP und HI (Hydrierungsgrade 40 und 60 % finden sich innerhalb der teilhydrierten Lamellen Bereiche, in denen sich das hydrierte Material ansammelt. Hier reicht die Unverträglichkeit zwischen EP und HI nicht aus für eine makroskopische Entmischung, sondern nur noch für eine Separation innerhalb der

Lamellen. Das zu S stärker unverträgliche EP bildet dabei unterbrochene oder durchgehende Schichten in der Lamellenmitte.

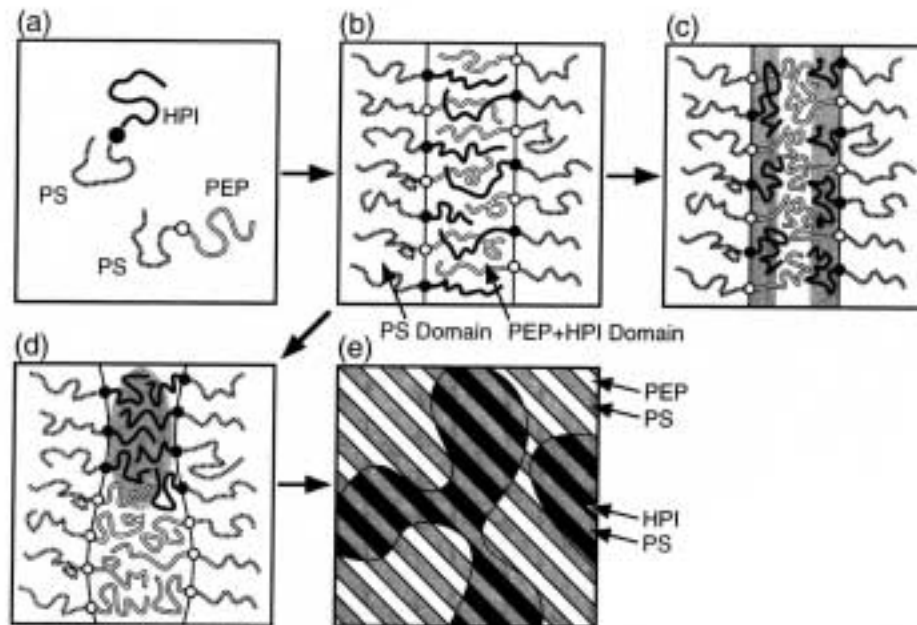


Abbildung 1-13. Strukturbildung bei der Lösungspräparation nach Hashimoto: Im ersten Schritt kommt es zur Mikrophasenseparation zwischen S-Ketten (hier PS) und den beiden anderen Ketten (b). Bei nur geringer Unverträglichkeit von EP (hier PEP) und HI (hier HPI) kommt es in der folgenden Mikrophasenentmischung durch unterschiedliche Streckung der Ketten (c), während stärkere Unverträglichkeit zur makroskopischen Entmischung parallel zu den Schichten führt (d), (e).

In der Dissertation von Ulrike Breiner⁶¹ wurden Blends aus einem lamellaren SBM ($S_{30}B_{38}M_{32}^{46}$) und einem ebenfalls lamellaren SM ($S_{46}M_{54}^{54}$) in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit TEM untersucht. Dies dient als Vorstudie zum speziellen Strukturziel dieser Arbeit, nämlich der Präparation einer nicht-zentrosymmetrischen Schichtstruktur mit der Sequenz ABCABC. Die Sequenz im reinen ABC-Dreiblockcopolymer ist dagegen zentrosymmetrisch: ABC CBA ABC (Zur Symmetrie von Schichtsequenzen siehe unten). Das Ziel ist eine Überstruktur aus Zweiblock- und Dreiblockcopolymer-Lamellen, bei der sich alternierend je eine Lage SBM und eine Lage SM abwechseln: SBM MS SBM MS...

Die Blends wurden aus $CHCl_3$ präpariert und zeigten alle makroskopische Entmischung. Dies wird erklärt mit der unterschiedlichen Verträglichkeit der Komponenten mit dem Lösungsmittel. Während die Wechselwirkungen von $CHCl_3$ mit S, B und M im Fall reiner SBM-Dreiblockcopolymeren hinreichend ähnlich (d. h. unselektiv) sind, um Gleichgewichtsmorphologien zu gewährleisten, bewirkt hier die geringfügig schlechtere Verträglichkeit von B mit $CHCl_3$, daß das SBM bei kleineren Konzentrationen (also früher bei der Präparation) mikrophasensepariert und sich von noch ungeordneten Bereichen des SM

entmischt. Bereiche zwischen den reinen Domänen zeigen aber interessante Defektstrukturen beider Lamellensorten:

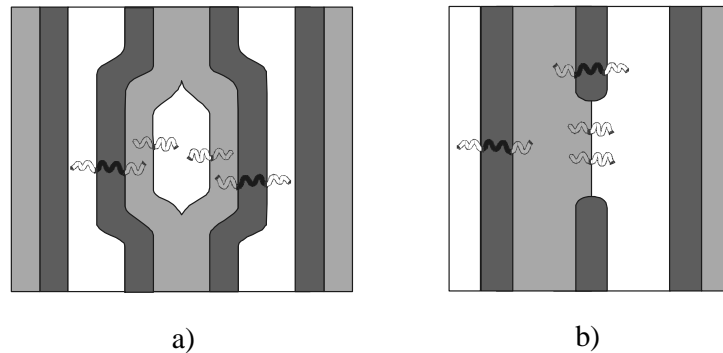


Abbildung 1-14. a) Zentrosymmetrischer Defekt mit einer Doppelschicht SM (hier willkürlich in der S-Lamelle). b) Nicht-zentrosymmetrischer Defekt, bei dem eine SM-Schicht die SBM-Schicht ersetzt. Die fehlende B-Schicht bewirkt den Symmetrieverlust.

Der Defekt in Abbildung 1-14 b) entspricht einem Ausschnitt der Zielmorphologie. Er ist aber viel seltener als der zentrosymmetrische Defekt in Abbildung 1-14 a), der doch in einer gewissen Regelmäßigkeit im Grenzbereich beider reinen Domänen erscheint. Hier scheint wie bei Hashimoto die Mikrophasenseparation schon vor der Makrophasenseparation einzusetzen.

1.5. Problemstellung und Lösungsansatz

Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung der Morphologien in Mischungen aus unterschiedlich zusammengesetzten Blockcopolymeren. Dabei soll allgemein durch verschiedene Kombinationen von Zweiblock- und Dreiblockcopolymeren die Bildung von Überstrukturen untersucht werden. Ein spezielles Ziel ist die Präparation einer nicht-zentrosymmetrischen Schichtstruktur, die im Folgenden kurz erläutert werden soll.

Reine symmetrische AB-Zweiblock- und ABC-Dreiblockcopolymere haben lamellare Morphologien mit der Schichtabfolge ABAB bzw. BCBABCBA. Die Blockcopolymer-Moleküle stehen in "Kopf-Kopf"-, bzw. "Schwanz-Schwanz"-Anordnung zu einander: AB BA AB BA bzw. ABC CBA ABC CBA. Beide Sequenzen enthalten Spiegelebenen parallel zu den Grenzflächen und sind daher zentrosymmetrisch. Ihre Schichtabfolge ist in beiden Richtungen gleich (Abbildung 1-15 a).

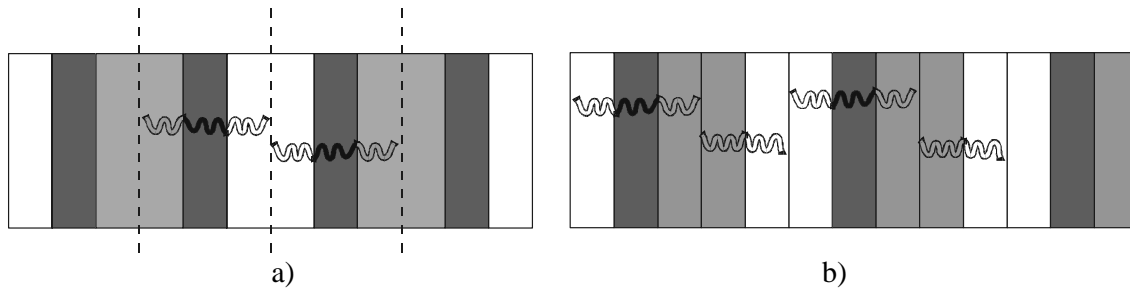


Abbildung 1-15. a) Lamellare Morphologie eines reinen ABC-Dreiblockcopolymeren (A = grau, B = schwarz, C = weiß). Die Spiegelebenen sind als gestrichelte Linien dargestellt. b) Theoretische nicht-zentrosymmetrische Schichtsequenz durch alternierende Abfolge von AB und CBA. Es gibt keine Spiegelebenen parallel zu den Schichten.

Zur Lösung sowohl der allgemeinen Fragestellungen als auch zur Verwirklichung der Zielstruktur werden mittels lebender anionischer Polymerisation verschiedene Blockcopolymerere synthetisiert (Kapitel 3). Dabei wird von dem gut bekannten System aus Polystyrol (S), Polybutadien (B) und Polymethylmethacrylat (M) ausgegangen. Erweiternd wird Poly(tert-butylmethacrylat) (T) verwendet. Zunächst werden diese Ausgangspolymerere in reiner Form morphologisch charakterisiert (Kapitel 4). Dazu wird Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und ergänzend Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verwendet. In einigen Fällen ist es darüber hinaus von Interesse, die eventuelle Mischung verschiedener Polymerphasen zu untersuchen. Insbesondere sagen die verfügbaren Löslichkeitsparameter eine nur geringe Unverträglichkeit zwischen Polybutadien und Poly(tert-butylmethacrylat) voraus. Der Grad der Durchmischung der Mikrophasen wird daher mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt.

Es werden hauptsächlich symmetrische Blockcopolymerere mit vergleichbarer Blocklänge verwendet, da sie untereinander austauschbar und theoretisch leichter zu beschreiben sind. Als Standardmolekulargewicht sind 50 000 g/mol für jeden Block vorgesehen. Dieses Molekulargewicht garantiert für die meisten Komponenten die starke Mikrophasentrennung (SSL). Die nicht-zentrosymmetrische lamellare Überstruktur gemäß Abbildung 1-15 b) soll ausgehend von den geleisteten Vorarbeiten⁶¹ erreicht werden. Hier werden daher zusätzlich SBM- und SM-Blockcopolymerere mit kleineren Molekulargewichten synthetisiert und untersucht (Kapitel 8). Neben diesen symmetrischen werden auch bewußt ungleich zusammengesetzte Blockcopolymerere eingesetzt, um den Einfluß der Polymerzusammensetzung auf die Strukturbildung in Blends zu untersuchen. Da von den reinen SBM Dreiblockcopolymereren ein großer Lösungsmiteleinfluß auf die Struktur lösungspräparierter Proben bekannt ist, sind verschiedene Präparationsmethoden vorgesehen (Diskussion des Lösungsmiteleinflusses in Kapitel 4). Die Blendstrukturen werden wie die der reinen Ausgangsverbindungen mit TEM, SAXS und DMA untersucht.

Neben den experimentellen Untersuchungen sollen theoretische Arbeiten zu diesen Fragestellungen stattfinden. Dazu wird ein enger Austausch mit Ludwik Leibler (Paris), Igor Erukhimovich (Moskau) und Tatiana Birshstein (St. Petersburg) angestrebt.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ Paul, D.R.; Barlow, J.W. in Cooper, S.C.; Estes, G.M. (Hrsg.) '*Multiphase Polymers*' *Adv. Cem. Ser.* 176, S. 315, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1979)
- ² Szwarc, M. *Nature*, 178, 1168 (1956)
- ³ Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956)
- ⁴ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. '*Anionic Polymerisation*' Marcel Dekker, New York, 1996
- ⁵ Bates, F.S. *Science* 251, 898 (1991)
- ⁶ Riess, G.; Bahadur, P. in Mark, H.F.; Kroschwitz, J.I. (Hrsg.) '*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*' Vol. 2, (2. Aufl.) S. 324 Wiley and Sons, New York (1985)
- ⁷ E. L. Thomas, persönliche Mitteilung, 1999
- ⁸ R. Stadler, persönliche Mitteilung, 1997
- ⁹ Flory, P.J. *J. Chem. Phys.* 10, 51 (1942)
- ¹⁰ Huggins, M. *J. Phys. Chem.* 46, 151 (1942)
Huggins, M. *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1712 (1942)
- ¹¹ Hajduk, D.A.; Harper, P.E.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 27, 4063 (1994)
- ¹² Schoen, A.H. *NASA Technical Note* TN D-5541 (1970)
- ¹³ Luzzati, V.; Spegt, P.A. *Nature* 215, 701 (1967)
- ¹⁴ Grosse-Brauckmann, K. *J. Colloid Interface Sci.* 187, 418 (1997)
- ¹⁵ Aggerwal, S.L. *Polymer* 17, 938 (1976)
- ¹⁶ Alward, D.B.; Kinnig, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 19, 215 (1986)
- ¹⁷ Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Kinning, K.J.; Martin, D.C.; Handlin, D.L., Jr.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 19, 2197 (1986)
- ¹⁸ Thomas, E.L.; Anderson, D.M.; Henkee, C.J.; Hoffman, D. *Nature* 334, 598 (1988)
- ¹⁹ Hashimoto, T. et al. *Macromolecules* 25, 1433 (1992)
- ²⁰ Disko, M.M.; Liang, K.S.; Behal, S.K.; Roe, R.J.; Jeon, K.J. *Macromolecules* 26, 2983 (1993)
- ²¹ Hamley, I.W.; Koppi, K.A.; Rosedale, J.H.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortsen, K. *Macromolecules* 26, 5959 (1993)
- ²² Förster, S.; Khandpur, A.K.; Zhao, J.; Bates, F.S.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Bras, W. *Macromolecules* 27, 6922 (1994)
- ²³ Khandpur, A.K.; Förster, S.; Bates, F.S.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortsen, K. *Macromolecules* 28, 8796 (1995)

- ²⁴ Quirk, R.P. Kinning, D.J.; Fetters, L.J. in Aggarwal, S.L. (Hrsg.) '*Comprehensive Polymer Science*' Vol. 7, S. 1, Pergamon Press, Elmsford (1989)
- ²⁵ Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525 (1990)
- ²⁶ Bates, F.S. *Science* 251, 898 (1991)
- ²⁷ Meier, D.J. *J. Polym. Sci., Part C* 26, 81 (1969)
- ²⁸ Helfand, E. *Macromolecules* 8, 552 (1975)
- ²⁹ Helfand, E.; Wasserman, Z.R. *Macromolecules* 9, 879 (1976)
- ³⁰ Helfand, E.; Wasserman, Z.R. *Macromolecules* 11, 960 (1978)
- ³¹ Helfand, E.; Wasserman, Z.R. *Macromolecules* 13, 994 (1980)
- ³² Semenov, A.N. *Sov. Phys. JETP* 61, 733 (1985)
- ³³ Ohta, T.; Kawasaki, K. *Macromolecules* 19, 2621 (1986)
- ³⁴ Milner, S.T. *Macromolecules* 27, 2333 (1994)
- ³⁵ Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Efstratiadis, V.; Avgeropoulos, A. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A33(10), 1447 (1996)
- ³⁶ Leibler, L. *Macromolecules* 13, 1602 (1980)
- ³⁷ Fredrickson, G.H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* 87, 697 (1987)
- ³⁸ Schulz, M.F.; Bates, F.S. Almdal, K.; Mortensen, K. *Phys. Rev. Lett.* 73, 86 (1994)
- ³⁹ Olmsted, P.D.; Milner, S.T. *Phys. Rev. Lett.* 72, 936 (1994)
- ⁴⁰ Matsen, M.W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* 72, 2660 (1994)
- ⁴¹ Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* 29, 1091 (1996)
- ⁴² Matsen, M.W.; Bates, F.S. *J. Chem. Phys.* 106, 2436 (1997)
- ⁴³ Brandrup, J.; Immergut, E.H. (Hrsg.) '*Polymer Handbook*' (4.Aufl.) Wiley & Sons, New York (1999)
- ⁴⁴ Riess, G.; Schlienger, M.; Marti, S. *J. Macromol. Sci. Phys.* B17(2), 355 (1980)
- ⁴⁵ Matsushita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M. *Macromolecules* 13, 1053 (1980)
weitere Untersuchungen bei: Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* 15, 274 (1982)
- ⁴⁶ Arai, K.; Kotaka, T.; Kitano, Y.; Yoshimura, K. *Macromolecules* 13, 457 (1980)
Arai, K.; Kotaka, T.; Kitano, Y.; Yoshimura, K. *Macromolecules* 13, 1670 (1980)
weitere Untersuchungen bei: Kudose, I.; Kotaka, Z. *Macromolecules* 17, 2325 (1984)
- ⁴⁷ Matsushita, Y.; Yamada, K.; Hattori, T.; Fujimoto, T.; Sawada, Y.; Nagasawa, M.; Matsui, C. *Macromolecules* 16, 10 (1983)
- ⁴⁸ Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* 25, 5408 (1992)
- ⁴⁹ Mogi, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* 25, 5412 (1992)
- ⁵⁰ Matsushita, Y.; Tamura, M.; Noda, I. *Macromolecules* 27, 3680 (1994)
- ⁵¹ Gido, S.P.; Schwark, D.W.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 26, 2636 (1993)

-
- 52 Lyatskawa, Y.V.; Birshtein, T.M. *Polymer* 36, 975 (1995)
- 53 Lescanec, R.L.; Fetters, L.J.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 31, 1680 (1998)
- 54 Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules*, 26, 2171 (1993)
- 55 Beckmann, J.; Auschra, C.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* 15, 67 (1994)
- 56 Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* 28, 3080 (1995)
- 57 Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I.-G. *Macromolecules* 28, 4458 (1995)
- 58 Brinkmann, S.; Stadler, R.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 31, 6566 (1998)
- 59 Breiner, U.; Krappe, U.; Jakob, T.; Abetz, V.; Stadler, R. *Polym. Bull.* 40, 219 (1998)
- 60 Brinkmann, S. 'Dissertation', Mainz (1997)
- 61 Breiner, U. 'Dissertation', Mainz (1996)
- 62 Krappe, U. 'Dissertation' Mainz (1995)
- 63 Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 1051 (1997)
- 64 Breiner, U.; Krappe, U.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 567 (1996)
- 65 Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E.L.; Stadler, R. *Macromolecules* 31, 135 (1998)
- 66 Jung, K. 'Dissertation' Mainz (1996)
- 67 Spontak, R.J.; Zielinski, J.M. *Macromolecules* 25, 663 (1992)
- 68 Spontak, R.J.; Kane, L. *Macromolecules* 27, 1267 (1994)
- 69 Mogi, Y.; Mori, K.; Kotsuji, H.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Han, C.C. *Macromolecules* 26, 5169 (1993)
- 70 Nakazawa, H.; Ohta, T. *Macromolecules* 26, 5503 (1993)
- 71 Phan, S.; Fredrickson, G.H. *Macromolecules* 31, 59 (1998)
- 72 Abetz, V.; Stadler, R.; Leibler, L. *Polym. Bull.* 37, 135 (1996)
- 73 Zheng, W.; Wang, Z.-G. *Macromolecules* 28, 7215 (1995)
- 74 Erukhimovich, I.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromolecules* 30, 7435 (1997)
- 75 Werner, A.; Fredrickson, G.H. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 35, 849 (1997)
- 76 Ptaszynski, B.; Terrisse, J.; Skoulios, A.; *Macromol. Chem.* 176, 3483 (1975)
- 77 Zin, W.-C.; Roe, R.-R. *Macromolecules* 17, 183
Zin, W.-C.; Roe, R.-R. *Macromolecules* 17, 189
- 78 Tanaka, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules*, 24, 240 (1991)
Tanaka, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules*, 23, 4378 (1990)
- 79 Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 24, 6188 (1991)
Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 25, 2645 (1992)
Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *J. Chem. Phys.* 95, 9367 (1991)
- 80 Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 25, 422 (1992)
- 81 Disko, M.M.; Liang, K.S.; Behal, S.K.; Roe, R.J.; Jeon, K.J. *Macromolecules* 26, 2983 (1993)

- ⁸² Spontak, R.J.; Smith, S.D.; Ashraf, A. *Macromolecules* 26, 956 (1993)
- ⁸³ Torikai, N.; Takabayashi, N.; Noda, I.; Koizumi, S.; Morii, Y.; Matsushita, Y. *Macromolecules* 30, 5698 (1997)
- ⁸⁴ Kimishima, K.; Hashimoto, T.; Han, C.D. *Macromolecules* 28, 3842 (1995)
- ⁸⁵ Laurer, J.H.; Hajduk, D.A.; Dreckötter, S.; Smith, S.D.; Spontak, R.J. *Macromolecules* 31, 7546 (1998)
- ⁸⁶ Hashimoto, T.; Kimishima, K.; Hasegawa, H. *Macromolecules* 24, 5704 (1991)
- ⁸⁷ Matsen, M.W. *Phys. Rev. Lett.* 74, 4225 (1995)
Matsen, M.W. *Macromolecules* 28, 5765 (1995)
Whitmore, M.D.; Noolandi, J. *Macromolecules* 18, (2486 (1985)
- ⁸⁸ Semenov, A.N. *Macromolecules* 26, 2273 (1993)
Xi, H.; Milner, S.T. *Macromolecules* 29, 2404 (1996)
Kikhtman, A.E.; Semenov, A.N. *Macromolecules* 30, 7273 (1997)
- ⁸⁹ Hadziioanou, G.; Skoulios, A. *Macromolecules* 15, 258 (1982)
- ⁹⁰ Hashimoto, T.; Yamasaki, K.; Koizumi, S.; Hasegawa, H. *Macromolecules* 26, 2895, (1993)
Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H. *Macromolecules* 27, 1562 (1994)
Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H. *Macromolecules* 27, 4371 (1994)
- ⁹¹ Vilesov, A.D.; Floudas, G.; Pakula, T. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 2317 (1994)
- ⁹² Schulz, M.F.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Phys. Rev. Lett.* 73, 86 (1994)
Zhao, J.; Majumdar, B.; Schulz, M.F.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D.A.; Gruner, S.M. *Macromolecules* 29, 1204 (1996)
- ⁹³ Spontak, R.J.; Fung, J.C.; Braunfeld, M.B.; Sedat, J.W.; Agard, D.A.; Kane, L.; Smith, S.D.; Satkowski, M.M.; Ashraf, A.; Hajduk, D.A.; Gruner, S.M. *Macromolecules* 29, 4494 (1996)
- ⁹⁴ Sakurai, S.; Irie, H.; Umeda, H.; Nomura, S.; Lee, H.H.; Kim, J.K. *Macromolecules* 31, 336 (1998)
- ⁹⁵ Mayes, A.M.; Russell, T.P.; Deline, V.R.; Satija, S.K.; Majkrzak, C.F. *Macromolecules* 27, 7447 (1994)
- ⁹⁶ Koneripalli, N.; Levicky, R.; Bates, F.S.; Satija, S.K.; Ankner, J.; Kaiser, J. *Macromolecules* 31, 3498 (1998)
- ⁹⁷ Zhulina, E.B.; Birshtein, T.M. *Polymer* 32, 1299 (1991)
Zhulina, E.B.; Lyatskaya, Y.V.; Birshtein, T.M. *Polymer* 33, 332 (1992)
Lyatskaya, Y.V.; Zhulina, E.B.; Birshtein, T.M. *Polymer* 33, 343 (1992)
- ⁹⁸ Shi, A.-C.; Noolandi, J. *Macromolecules* 28, 3103 (1995)
- ⁹⁹ Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* 28, 7298 (1995)
Matsen, M.W. *J. Chem. Phys.* 103, 3268 (1995)

- ¹⁰⁰ Nagamura, T.; Meier, D.J. in Šolc, K. (Hrsg.) *'Polymer Compatibility and Incompatibility'* S. 139, Michigan Macromolecular Institute Symposium Series, Haarwood Academic Publishers, Chur (1982)
- ¹⁰¹ Ishizu, K.; Omote, A.; Fukutomi T. *Polymer* 31, 2135 (1990)
- ¹⁰² Saito, R.; Kotsubo, H.; Ishizu, K. *Polymer* 35, 1580 (1984)
Saito, R.; Kotsubo, H.; Ishizu, K. *Polymer* 35, 2296 (1984)
- ¹⁰³ Jeon, H.G.; Hudson, S.D.; Ishida, H.; Smith, S.D. *Macromolecules* 32, 1803 (1999)
- ¹⁰⁴ Kimishima, K.; Jinnai, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 32, 2585 (1999)

2. Methoden zur Strukturaufklärung

2.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ¹⁻⁴

2.1.1. Grundlagen

Seit Ernst Ruska (Nobelpreis für Physik 1986) in den frühen 30er Jahren in seiner Diplomarbeit die erste elektromagnetische Linse konstruierte und daraus das Transmissionselektronenmikroskop entwickelte,⁵ hat sich dieses Gerät zu einem sehr wertvollen Instrument der Strukturaufklärung entwickelt. Es vermag Objekte abzubilden, deren Dimensionen um Größenordnungen unter denen der klassischen Lichtmikroskopie liegen. Dabei folgen die Prinzipien denen der optischen Mikroskopie. So kann man den Elektronen nach der Beziehung von de Broglie eine Wellenlänge zuordnen:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2-1)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, h die Planksche Konstante, m die Masse und v die Geschwindigkeit der Elektronen. Die anliegende Beschleunigungsspannung bestimmt die Geschwindigkeit und damit auch die Wellenlänge der Elektronen. Nach der Gleichung von Abbe (2-2) hängt das Auflösungsvermögen g eines Mikroskops von der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung ab:

$$g = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2-2)$$

α ist die Apertur, also der halbe Öffnungswinkel der Hauptvergrößerungslinse, n ist der Brechungsindex. Die Größe $n \sin \alpha$ nennt man numerische Apertur. Sie definiert den maximalen Lichtkegel, der ausgehend von einem Punkt der Probe noch von der Linse abgebildet werden kann. Man sieht, daß die Auflösung durch die Wellenlänge limitiert ist. Man kommt also prinzipiell nicht wesentlich unter diesen Wert. Daher ist die klassische optische Mikroskopie ($\lambda \approx 500-1000$ nm) für Blockcopolymerstrukturen nicht anwendbar. Die Wellenlänge der Elektronen beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV 0,0043 nm und die theoretisch erreichbare Auflösung damit 0,21 nm.¹ Morphologien von Blockcopolymeren liegen in der Größenordnung von 10-100 nm und eignen sich ideal zur Untersuchung mittels TEM.

2.1.2. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Ein Transmissionselektronenmikroskop besteht grundsätzlich aus drei Bauteilen, nämlich Strahlungsquelle, Beleuchtungs- und Abbildungssystem. Der in der Strahlungsquelle erzeugte Elektronenstrahl wird im Beleuchtungssystem gebündelt, durch die Probe geleitet und anschließend im Abbildungssystem vergrößert. Dabei stehen alle Bereiche unter Hochvakuum. Zum einen ionisiert der Elektronenstrahl vorhandene Gasmoleküle, was zur Gasentladung (Lichtbogen) führt. Zum anderen wird die Elektronenkanone von Bestandteilen der Luft angegriffen.

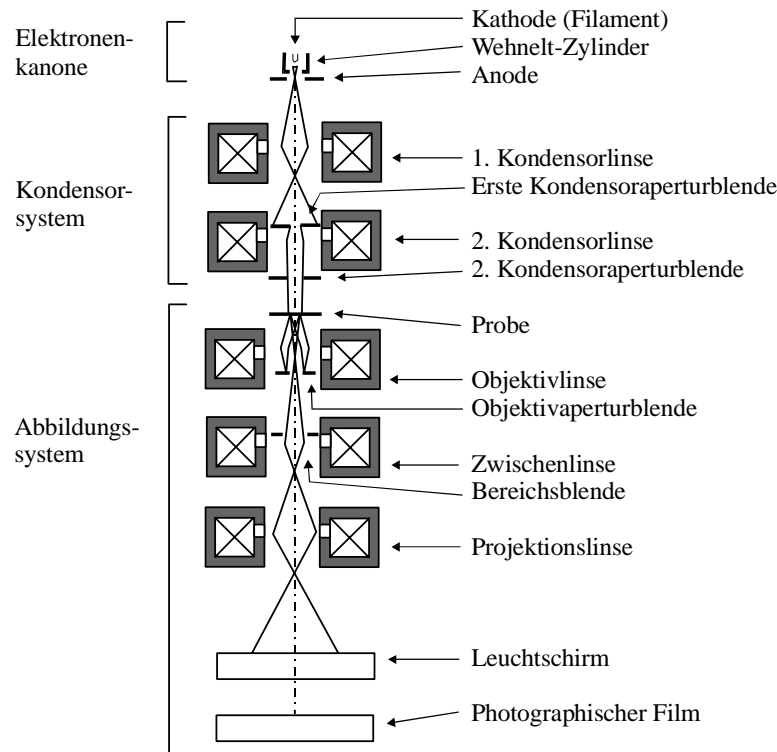


Abbildung 2-1. Schematischer Querschnitt durch ein Elektronenmikroskop.⁶ (Je nach Hersteller sind Abweichungen möglich.)

Strahlungsquelle: Die Elektronen treten von einer Kathode in das Vakuum aus. Im elektrischen Feld, das durch die Hochspannung zwischen Kathode und Anode erzeugt wird, werden sie beschleunigt. Es gibt drei verschiedene Typen von Elektronenkanonen:

- **Wolframfilament:** Durch einen dünnen Wolframfaden fließt ein Heizstrom und erzeugt an dessen Spitze eine Elektronenwolke (Glühemission). Zwischen Filament und der darunter liegenden Anode herrscht eine Beschleunigungsspannung von typischerweise 80 bis 200 kV. Das Wolframfilament ist zudem vom sogenannten Wehnelt-Zylinder umgeben, der negativ – also für die Elektronen abstoßend – geladen ist und den Strahl in einem Punkt bündelt, dem sogenannten 'Crossover'.

- Lanthanhexaborid (LaB_6): Der Aufbau mit Wehnelt-Zylinder entspricht dem der Wolframkathode. Man verwendet jedoch als Elektronenemitter einen erhitzten Einkristall aus Lanthanhexaborid. Dieser erzeugt eine höhere Strahlintensität, bewirkt also eine hellere Abbildung.
- Feldemissionskathode: Sie besteht aus einem angespitzten Wolframkristall, der von einer zusätzlichen Anode umgeben ist. Zwischen beiden liegt eine Spannung von bis zu 2000 V an. An der Spitze der Kathode entsteht ein sehr starkes elektrisches Feld, das den Austritt der Elektronen (Feldemission) bewirkt. Beschleunigt wird dann mit einer zweiten Anode und der entsprechenden Hochspannung. Feldemissionskathoden bieten eine nochmals höhere Strahlintensität. Zudem werden die Elektronen von einem viel kleineren Gebiet aus emittiert, was die Schärfe der Abbildung und damit das Auflösungsvermögen erhöht. Des Weiteren ist die Energieverteilung der Elektronen enger, was ebenfalls zur besseren Auflösung beiträgt.

Kondensorsystem: Der Elektronenstrahl wird durch zwei Kondensorenlinen gebündelt und auf die Probenebene projiziert. Generell verwendet man in der Elektronenmikroskopie Polschuhlinen, in denen stromdurchflossene Spulen als Elektromagneten wirken. Die Spulen umgeben den Elektronenstrahl und erzeugen ein starkes Magnetfeld, in dem die Elektronen wie durch eine Linse abgelenkt werden. Die starke obere Kondensorenlinse arbeitet mit konstantem Strom, während die untere schwächere Linse zum Fokussieren und Variieren der Strahlintensität eine regelbare Linsenstärke hat. Eine darauffolgende Kondensoraperturblende schneidet die Streustrahlung je nach Aufweitung des Strahls ab.

Abbildungssystem: Die Bilderzeugung erfolgt im wesentlichen durch elastische und inelastische Streuung an Atomen mit hoher Ordnungszahl in der Probe. Dabei werden die Elektronen von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Absorption spielt im Gegensatz zur Lichtmikroskopie nur eine untergeordnete Rolle.

Nach dem Probenraum folgt die Hauptvergrößerungslinse, die sogenannte Objektivlinse. Ihr angeschlossen ist die Objektivaperturblende. Sie schneidet die gestreuten Elektronen ab und erzeugt so den Kontrast in der Abbildung. Daher wird sie auch Kontrastblende genannt.

Danach sind eine Zwischenlinse mit schwacher Linsenstärke sowie eine Blende zum Auswählen eines bestimmten Bereichs bei der Elektronenbeugung angeordnet. Zuletzt folgt die Projektivlinse mit starker Vergrößerung. Sie erzeugt das sichtbare Endbild. Ihr Strom kann verändert werden, was die unterschiedlichen Vergrößerungen bewirkt.

Normalerweise arbeitet man im sogenannten *Hellfeldmodus*, d. h. die gestreuten Elektronen werden durch die Objektivaperturblende herausgefiltert und erzeugen dunkle Stellen

im Bild. Umgekehrt kann man auch nur die gestreuten Elektronen in einer *Dunkelfeldabbildung* zur Bilderzeugung verwenden. Das Bild erscheint invertiert: Alle Probenbereiche mit viel Streukontrast erscheinen hell, während schwach streuende Stellen und Löcher in der Probe dunkel wirken.

Die Abbildung wird schließlich zur Betrachtung durch einen mit Zink- Cadmiumsulfid beschichteten Leuchtschirm erzeugt. Die Bildaufzeichnung erfolgt mit einer unter dem Elektronenmikroskop angebrachten Planfilmkamera. Neuere Geräte arbeiten darüber hinaus mit CCD-Kameras. Sie erzeugen die Abbildung direkt in digitaler Form auf einem angeschlossenen Computer.

Bei dieser Arbeit wird ein Zeiss 902 Transmissionselektronenmikroskop mit 80 kV Beschleunigungsspannung und Planfilmkamera verwendet.

2.1.3. Linsenfehler

Wie bei den Glaslinsen der optischen Mikroskopie gibt es auch bei der Elektronenmikroskopie eine Reihe von Linsenfehlern, die die Abbildung verfälschen können. So können Linsen *astigmatisch* sein, d. h. sie weisen unterschiedliche Linsenstärken in den verschiedenen zur optischen Achse senkrechten Richtungen auf. Besonders ein Astigmatismus der Objektivlinse führt zu verzerrten Abbildungen. Korrigiert werden astigmatische Linsen durch eine Anordnung aus acht Stigmatorspulen. Sie sind so um die Säule angeordnet, daß ihr steuerbares Magnetfeld den verzerrten Strahl wieder auf die richtige Bahn lenkt.

Ein weiterer Linsenfehler stellt die *sphärische Aberration* dar. Dies bedeutet, daß die Linse im äußeren Bereich stärker ablenkt als im Inneren. Durch eine geeignete Wahl von Linsenbrennweite, Aperturblende und Beschleunigungsspannung kann die sphärische Aberration minimiert, aber nicht vollständig korrigiert werden. Daher erreicht die Elektronenmikroskopie nicht die nach Abbe (Gleichung 2-2) mögliche theoretische Auflösung.

Außerdem gibt es die *chromatische Aberration*, bei der Elektronen unterschiedlicher Wellenlänge in den Linsen unterschiedlich stark abgelenkt werden. Zur Vermeidung hält man die Beschleunigungsspannung möglichst konstant, bzw. verwendet Elektronenkanonen mit geringer Energieverteilung (LaB₆- oder Feldemissionskanonen).

2.1.4. Präparation dünner Proben

Da TEM eine Transmissionsmethode ist, muß der Elektronenstrahl durch die Probe gelangen können. Das setzt eine hinreichend dünne Probe voraus (ca. 30-60 nm). Bei dicken Proben reduziert zudem Mehrfachstreuung die Auflösung. Nach einer Faustregel von Cosslett¹ kann die Auflösung nicht besser sein als ein Zehntel der Probendicke. Die dünnen Proben werden mit einem Ultramikrotom präpariert und auf Goldnetzchen fixiert. Bei der Untersuchung im TEM werden die Teile des Schnittes durchstrahlt, die die Fenster des Gitters überspannen.

Das Ultramikrotom schneidet mit einem Diamantmesser dünne Scheiben des Probenkörpers ab, die meistens auf Wasser flotiert werden. Ist die Polymerprobe bei Raumtemperatur zu weich, so muß sie bei Temperaturen unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur geschnitten werden. Bei Temperaturen bis -50°C kann man statt Wasser eine Mischung aus Dimethylsulfoxid (DMSO) und Wasser verwenden. Tiefere Temperaturen erfordern Techniken, bei denen die trockenen Schnitte vom Messer abgenommen werden. In dieser Arbeit werden die Polymerproben mit einem Reichert-Jung Ultracut E ausgestattet mit einem Diatome 35°-Diamantmesser entweder bei Raumtemperatur oder ab einem Polybutadiengehalt von ca. 35% bei -50°C auf DMSO/Wasser geschnitten.

2.1.5. Selektive Kontrastierung der Polymermikrophasen

Die Transmissionselektronenmikroskopie verdankt ihre Bedeutung auf dem Gebiet der Polymere der Tatsache, daß man einzelne Phasen aus unterschiedlichem Material selektiv sichtbar machen kann. Das gelingt durch verschiedene Reagenzien, die in der Lage sind, schwere Elemente in den Phasen abzuscheiden.

Das wichtigste Kontrastierungsmittel ist das von Kato⁷ eingeführte Osmiumtetroxid (OsO₄). Es reagiert bevorzugt mit Doppelbindungen, wie sie in Polybutadien oder Polyisopren vorkommen:

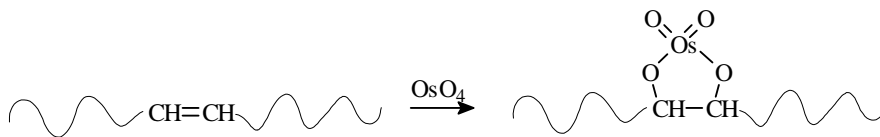


Abbildung 2-2. Reaktion von OsO₄ mit einer Doppelbindung des Polybutadiens. In analoger Weise reagieren die anderen beiden Sauerstoffatome und bewirken eine Vernetzung des Polymers. Daher kann man die OsO₄-Kontrastierung auch vor dem Schneiden zum Härten von weichen Proben verwenden.

Die Kontrastierung erfolgt entweder in wässriger Lösung oder in der Gasphase, da kristallines OsO₄ einen geringen Dampfdruck hat. In dieser Arbeit wird nach der zweiten Methode verfahren. Die auf dem Goldnetzchen fixierten Schnitte werden in einem kleinen Rundkolben zusammen mit einem Kristall OsO₄ kurz mit einer Membranpumpe evakuiert und für 60 s verschlossen gehalten.

Ein weiteres wichtiges Kontrastierungsmittel ist Rutheniumtetroxid (RuO₄)⁸⁻¹². Es ist ein weniger selektives Oxidationsmittel, das sich an allen leicht oxidierbaren Polymerphasen abscheidet. In dieser Arbeit wird mit RuO₄ Polystyrol angefärbt. Seine aromatischen Gruppen werden unter Ringöffnung oxidiert. Bei der Reaktion entsteht Rutheniumdioxid RuO₂, das sich kolloidal abscheidet.

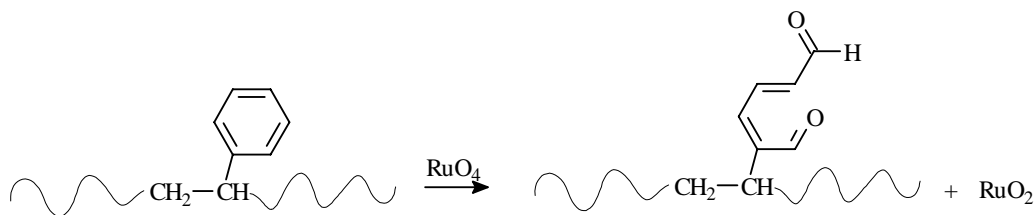


Abbildung 2-3. Reaktion von RuO₄ mit der Phenylgruppe des Polystyrols.

Die Kontrastierung erfolgt wie bei OsO₄ gasförmig. Das RuO₄ wird in situ aus einer wässrigen Natriumhypochloritlösung und Rutheniumtrichlorid-Hydrat erzeugt. Dabei werden ca. 0,5 ml einer 10%igen NaOCl-Lösung (Aldrich) in einer kleinen Petrischale mit einer Spatelspitze festem RuCl₃·3H₂O (Aldrich) versetzt. Entstehende Blasen zeigen die Gasentwicklung an. Die Petrischale wird zusammen mit den zu kontrastierenden Proben für ca. 40 min in einer mit Schliffdeckel verschlossenen Kristallisierschale belassen.



Abbildung 2-4. Erzeugung des RuO₄ aus Natriumhypochlorit und Rutheniumtrichlorid.

Aufgrund der hohen Reaktivität von RuO₄ ist die Kontrastierung nicht sehr selektiv. Oft werden besonders die Grenzflächen zu anderen Phasen stark angefärbt.^{13, 14} Auf eventuelle Schwierigkeiten der RuO₄-Kontrastierung wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2.1.6. Artefakte bei der TEM-Untersuchung von Blockcopolymeren

Drei wesentliche Quellen für die Fehlinterpretation von TEM-Bildern sollen im folgenden erörtert werden. Dabei handelt es sich um Artefakte, die bei der Präparation der Schnitte,

der Kontrastierung und im TEM selbst entstehen können. Im Rahmen dieser Arbeit werden Beispiele für diese Fehlerquellen aufgezeigt.

Bei der Ultramikrotomie können die extrem dünnen Schnitte beim Schneidevorgang verformt werden. Dabei kommt es in erster Linie zu einer Stauchung der Struktur in Schnittrichtung. Deutlich wird dies beim Streifenmuster, welches lamellare Strukturen erzeugen (Abbildung 2-5).

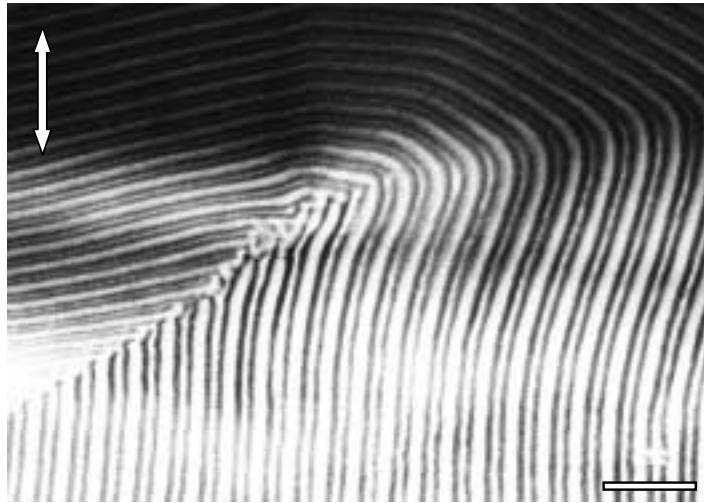


Abbildung 2-5. TEM-Aufnahme von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ ($CHCl_3$) (zur Nomenklatur der Polymere siehe Kapitel 3.5.1). (OsO_4 , Balken = 250 nm). Die Schnittrichtung (Doppelpfeil) ist vertikal. Daher sind die horizontalen Lamellen (senkrecht zur Schnittrichtung) enger zusammengeschoben (Langperiode 39 nm), als die vertikalen (parallel zur Schnittrichtung) (Langperiode 70 nm). Die Langperiode nach SAXS für dieses Polymer beträgt 88 nm (Kapitel 4.2.2.)

Die unterschiedlichen Lamellenabstände dürfen hier nicht als Ausdruck verschiedener Orientierungen der Schichten zur Schnittfläche interpretiert werden. Es ist zwar richtig, daß bei gekippten Lamellen die Abstände scheinbar größer sind. In dem gleichen Maß wie diese scheinbare Abstandsaufweitung werden aber auch die Grenzlinien zwischen den Schichten unscharf (Abbildung 2-6). Bei der scheinbaren Aufweitung auf das Doppelte beginnen die Lamellen auch bei sehr dünnen Schnitten ineinander zu laufen. Je dicker der Schnitt relativ zur Lamellendicke ist, um so kleiner darf der Kippwinkel für eine scharfe Abbildung sein. Typischerweise ist die Schnittdicke größer als die Lamellendicke. Eine scharfe Grenzlinie zwischen den Mikrophasen wie in Abbildung 2-5 ist daher ein guter Indikator für eine parallele Projektion beim Ausmessen der Abstände im TEM-Bild. Dagegen ist es viel schwieriger, den oben beschriebenen Schnittartefakt zu erkennen. Hierzu ist es notwendig, die Schnittrichtung (Messerspuren) zu kennen und auf unterschiedliche Längen parallel und senkrecht dazu zu achten.

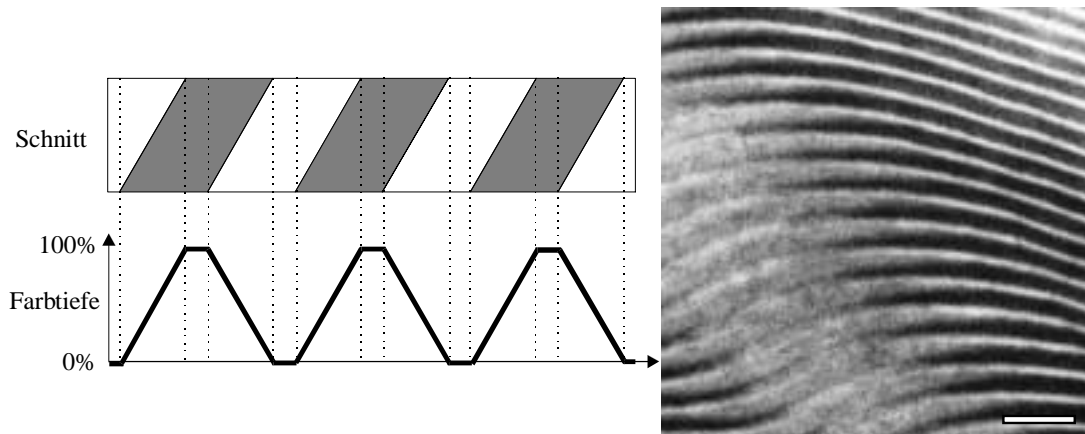


Abbildung 2-6. Rechts: TEM-Aufnahme (OsO_4 , Balken = 100 nm) von $\text{B}_{49}\text{M}_{51}^{87}$ (CHCl_3) mit dem typischen Erscheinungsbild gekippter (links) und gerader (rechts) Lamellen. Links: Schemazeichnung zur Verdeutlichung der Projektion.

Der zweite Aspekt betrifft die Kontrastierung mit RuO_4 . Im Gegensatz zur chemisch definierten Reaktion von OsO_4 mit Doppelbindungen ist die Oxidation von RuO_4 weniger selektiv. Insbesondere scheint die Anwesenheit von Polybutadien zu stören. Oft lassen sich Polystyrol-domänen gar nicht anfärben und es resultiert eine gleichmäßige Graufärbung der gesamten Probe. Darüber hinaus werden oft Grenzflächen von Polystyrol zu anderen Phasen stärker kontrastiert. Es gibt jedoch keine feste Regel, welche der verschiedenen Grenzflächen (zu Polybutadien, PtBMA oder PMMA) bevorzugt mit dem RuO_4 reagiert. Bei der Anwesenheit von Polybutadien und PtBMA wird sogar die Grenzfläche der beiden untereinander angefärbt, kaum jedoch die zu Polystyrol, wie man in Abbildung 2-7 sieht.

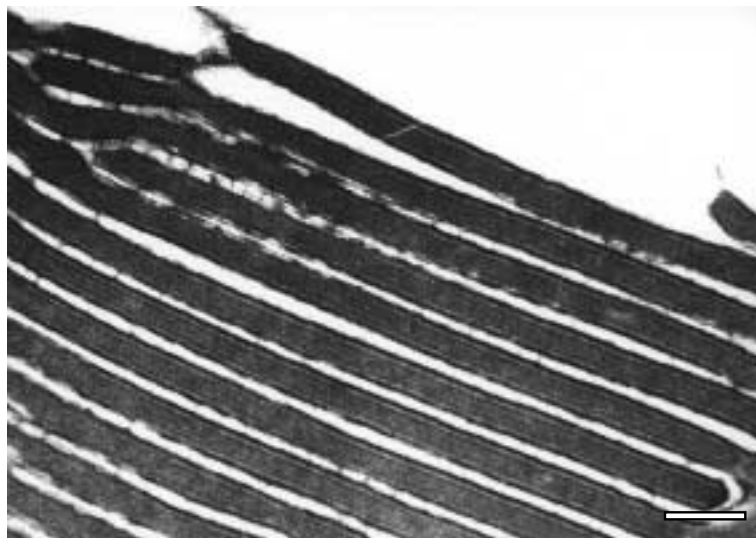


Abbildung 2-7. TEM-Aufnahme von $\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160}$ (CHCl_3) (RuO_4 , Balken = 100 nm). Man sieht, daß das Kontrastierungsmittel RuO_4 neben Polystyrol (dunkelgrau) hauptsächlich die Grenzen zwischen Polybutadien (hellgrau) und PtBMA (weiß) anfärbt. Oben sieht man außerdem, daß die Probe durch Strahlenschaden an den PtBMA-Lamellen aufgerissen ist.

Es wird daher in dieser Arbeit hauptsächlich mit OsO_4 kontrastiert. In den Fällen, in denen eine Kontrastierung mit RuO_4 gelingt, wird die Zuordnung der Phasen im Einzelnen beschrieben.

Ein weiteres Phänomen, das die abgebildeten Abstände einer Polymerstruktur verfälscht, ist der Strahlungsschaden, den vor allem Methacrylat-Polymere im TEM erleiden. Durch Kettenabbau kommt es zum Volumenschwund, der bei dünnen Schnitten mit einem Zusammenziehen der betreffenden Fläche einhergeht. Im schlimmsten Fall reißt der Schnitt. Abhilfe schafft niedrige Strahlintensität. Bei der Photographie müssen zudem kurze Belichtungszeiten (1-2 sec.) gewählt werden, da die Probe sich durch das Zusammenziehen bewegt. PMMA und stärker noch PtBMA zeigen diesen Strahlschaden (Abbildung 2-7), der bei der quantitativen Auswertung von TEM-Bildern korrigiert werden muß. Hierzu werden die Dimensionen der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere sowohl mit TEM als auch durch Röntgenkleinwinkelstreuung (siehe nachstehendes Kapitel) vermessen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3. besprochen.

2.1.7. Simulation von TEM-Abbildungen

Zur Identifizierung verschiedener Gyroidmorphologien wird ein Simulationsprogramm verwendet. Es handelt sich um das von Jim Hoffman entwickelte TEMsim 1.6¹⁵, das auf einer Silicon Graphics Indigo Workstation läuft. Es geht dabei von einem Satz Gyroidflächen aus, die als sogenannte "Level Surfaces" erzeugt wurden. "Level Surfaces"¹⁶ sind Flächen, die sich als Lösungen skalarer Gleichungen mit drei unabhängigen Variablen ergeben. Den durch diese Flächen definierten verschiedenen Teilvolumina wird ein bestimmter Grauton (meistens schwarz und weiß) zugeordnet. Dann erzeugt man einen Schnitt bestimmter Dicke von der Struktur in definierter Orientierung und Höhe. Mit einem ray-tracing-Algorithmus wird die Projektion berechnet.¹⁷ Das Programm benutzt als Parameter Miller'sche Indizes (siehe Kapitel 2.2.2), läßt für diese entgegen der strengen Definition aber gebrochene Werte zu.

2.2. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

TEM und SAXS (Small Ange X-ray Scattering) stellen zueinander komplementäre Methoden der Strukturaufklärung dar. Während TEM die detaillierte lokale Information liefert, nämlich ein direktes Abbild des betrachteten Ausschnitts, gibt SAXS aufgrund des großen Streuvolumens im Bereich von $0,5 - 1 \text{ mm}^3$ Auskunft über das der Struktur zugrunde liegende Gitter, also eine über große Bereiche gemittelte Information. Beide Methoden ergänzen sich daher und werden beide im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt.

Da SAXS auf der Beugung an Ebenen eines Gitters beruht, werden zunächst einige Grundbegriffe der Kristallographie erläutert. Zwar sind die Strukturen in Blockcopolymeren viel größer als die des Kristallgitters einer niedermolekularen Verbindung und weisen nicht dessen hohes Maß an Ordnung auf. Dennoch können durch Anwendung der gleichen Prinzipien generell regelmäßige Strukturen identifiziert werden.

Die Beschreibung von Ebenen in solchen Gittern durch die Miller'schen Indizes ist darüber hinaus auch bei der späteren Diskussion von Projektionen in TEM-Aufnahmen und Simulationen wichtig.

2.2.1. Kristallgitter ¹⁸

Die Definition eines Raumgitters besagt, daß es aus Punkten im Raum besteht, die alle in gleicher Weise von ihren Nachbarn umgeben sind. Diese Gleichheit wird durch die Translationssymmetrie ausgedrückt. Danach kommt ein Punkt, der um einen bestimmten Betrag in eine bestimmte Richtung verschoben wird, auf einem gleichwertigen Punkt des Gitters zu liegen. Drei Raumrichtungen, die diese Translationssymmetrie aufweisen, bilden als *kristallographische Achsen* ein Koordinatensystem. Die Vektoren in Richtung dieser Achsen, deren Länge den Translationssymmetrien entsprechen, spannen die *Elementarzelle* auf. Das gesamte Gitter besteht also aus einer Aneinanderreihung solcher Elementarzellen. Zur Beschreibung des Gitters genügt demnach eine Beschreibung der Elementarzelle.

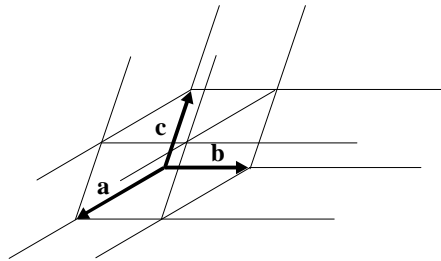


Abbildung 2-8. Elementarzelle aus den Vektoren *a*, *b*, *c*, die in die kristallographischen Achsen *a*, *b* und *c* weisen.

Bei primitiven Gittern (P) liegen die Gitterpunkte auf den Ecken geometrischer Körper, die den Raum lückenlos füllen. Es gibt sieben solcher Körper und daher auch sieben P-Gitter.

Weitere Kristallgitter sind möglich, wenn Punktlagen auf den Flächen oder im Inneren der Elementarzelle dazukommen. Liegen Gitterpunkte auf allen Flächen so, spricht man von einem flächenzentrierten (F-) Gitter. Hat nur die Fläche senkrecht zur *c*-Richtung einen Gitterpunkt, spricht man von einem C-Gitter. Ein innenzentriertes (I-) Gitter trägt

schließlich einen Gitterpunkt in der Mitte der Elementarzelle. Insgesamt sind 14 solche Gitter möglich, die sogenannten Translations- oder *Bravais-Gitter*.

Tabelle 2-1. Die sieben Kristallklassen und ihre Bestimmungsgrößen. (*a*, *b* und *c* sind dabei die Beträge der Vektoren *a*, *b*, *c*, ihre Winkel sind $\alpha \wedge b = \gamma$, $\alpha \wedge c = \beta$, $b \wedge c = \alpha$.) Anstelle des rhomboedrischen und hexagonalen kann auch ein trigonales und ein hexagonales Kristallsystem definiert werden.

Kristallklasse	Achsenabschnitte	Winkel	Zentrierung
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	P C
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I C F
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I F

Sind die Gitterpunkte durch Bausteine besetzt, so müssen diese mindestens die gleiche Symmetrie aufweisen wie die Symmetrie des Gitters. Es kommen aber weitere Punktsymmetrieelemente hinzu. Man erhält so 32 *Punktgruppen*. Kombiniert man diese Punktsymmetrieelemente mit der Translation, so entstehen als zusätzliche Symmetrieelemente Gleitspiegelebene und Schraubenachse. Mit ihnen ergeben sich 230 *Raumgruppen*. Ihre sämtlichen Symmetrien und ausgezeichneten Punktlagen sind in den 'International Tables for Crystallography' verzeichnet.¹⁹

2.2.2. Gitterpunkte, -geraden und -ebenen

Punkte im Gitter werden durch die Koordinaten des Vektors τ im Koordinatensystem der Basisvektoren *a*, *b*, und *c* beschrieben.

$$\tau = ua + vb + wc \tag{2-3}$$

Da für alle kristallographischen Betrachtungen nur Positionen relativ zu den Basisvektoren wichtig sind, wird der Punkt τ durch das Zahlentripel uvw angegeben. Negative Zahlen werden mit einem Querstrich überhalb der Zahl gekennzeichnet.

Ebenso wird die Richtung einer *Gittergeraden* als Vektor durch den Ursprung angegeben. Man schreibt das Zahlentripel der Gittergeraden in eckige Klammern $[uvw]$.

Zur eindeutigen Beschreibung einer *Gitterebene* (besser gesagt: einer unendlichen Schar paralleler Gitterebenen) sind drei Punkte notwendig, die auf ihr liegen. Es werden die Achsenabschnitte der kristallographischen Achsen genommen (a-Achse: $m00$, b-Achse: $0n0$, c-Achse: $00p$). Die Ebene wird charakterisiert durch die *kleinsten ganzzahligen Vielfachen hkl der reziproken Achsenabschnitte*, die man auch *Miller'sche Indizes* nennt:

$$h \sim 1/m, \quad k \sim 1/n, \quad l \sim 1/p \quad (2-4)$$

Gitterebenen werden durch das Tripel (hkl) in runden Klammern beschrieben.

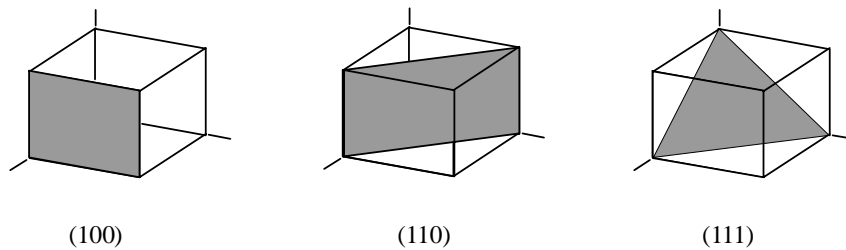


Abbildung 2-9. Die drei wichtigsten Ebenen im kubischen Gitter.

2.2.3. Das reziproke Gitter

Zur Beschreibung der Streuung an periodischen Strukturen, also der *Beugung* ist es hilfreich, ein reziprokes Gitter zu definieren. Man kann jedem Kristallgitter ein reziprokes Gitter mit den Basisvektoren \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* zuordnen. Dabei steht \mathbf{a}^* senkrecht auf der von \mathbf{b} und \mathbf{c} aufgespannten Ebene (\mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* entsprechend zyklisch). Mathematisch definiert man:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{c}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{c})} \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})} \quad (2-5)$$

Der Ausdruck im Nenner ist in allen verschiedenen Permutationen gleich und entspricht dem Volumen der von \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} aufgespannten Einheitszelle.

Wie in Gleichung (2-5) kann auch im reziproken Gitter jeder Vektor \mathbf{g} durch die Basisvektoren beschrieben werden:

$$\mathbf{g} = u\mathbf{a}^* + v\mathbf{b}^* + w\mathbf{c}^* \quad (2-6)$$

u , v und w sind dabei per Definition ganzzahlig.

2.2.4. Beugung²⁰

Wechselwirkt ein Strahl (hier ein Röntgenstrahl) mit den Elektronen von Materie, so wird er gestreut. (Hier wird nur die elastische Streuung berücksichtigt, bei der es keinen Energieverlust gibt.) Sind die Streuzentren in Ebenen (hkl) mit Abstand d_{hkl} angeordnet, so führt die Interferenz, also die Überlagerung der an verschiedenen Ebenen gestreuten Strahlen, zu Beugung.

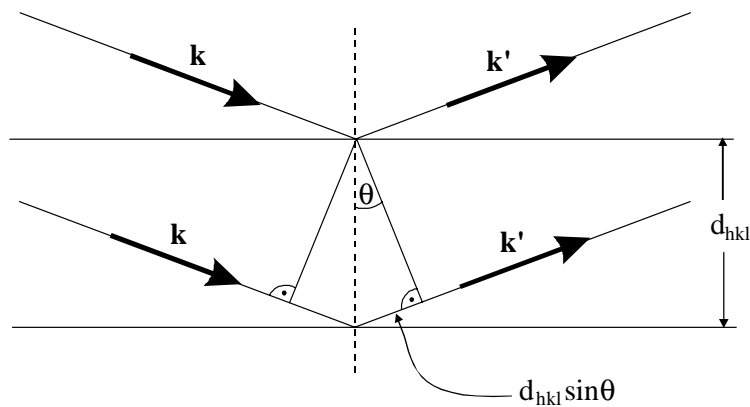


Abbildung 2-10. Streuung von Strahlung an verschiedenen Gitterebenen mit Abstand d_{hkl} . \mathbf{k} und \mathbf{k}' sind die Wellenvektoren von einfallender und gestreuter Strahlung. Die Differenz der Weglängen beträgt $2 d_{hkl} \sin\theta$.

Die unterschiedlichen Wegstrecken bestimmen den Phasenunterschied der gestreuten Wellen. Positive Interferenz (also Beugungsmaxima oder Reflexe) erhält man bei ganzen Vielfachen n der Wellenlänge λ . Die natürliche Zahl n nennt man die Ordnung des Reflexes. Die Maxima werden mit zunehmender Ordnung in der Regel schwächer. Wie man aus Abbildung 2-10 entnehmen kann, resultiert das Bragg'sche Gesetz:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2-7)$$

Für eine vektorielle Beschreibung der Beugung definiert man den Streuvektor \mathbf{q} als Differenz der Wellenvektoren des gestreuten Strahls \mathbf{k}' und des einfallenden Strahls \mathbf{k} :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (2-8)$$

Der Betrag des Streuvektors ergibt sich aus:

$$q = |\mathbf{q}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2-9)$$

Wie alle Wellenvektoren trägt er die Einheit einer reziproken Länge. Bei bekannter Wellenlänge kann man die Streuintensität entweder als Funktion von q oder von 2θ auftragen (2θ ist der Winkel zwischen Primär- und Streurichtung). Meistens werden die Werte der Beugungsmaxima auf den ersten Reflex bezogen. Es ergeben sich für jedes Gitter charakteristische Verhältnisse, die unabhängig von der tatsächlichen Gitterdimension sind.

Abstände von 2 bis 100 nm lassen sich mit SAXS untersuchen, weshalb sie eine wichtige Methode darstellt, um Blockcopolymerstrukturen zu charakterisieren. Damit es zur Beugung kommt, müssen die Elektronendichten der entmischten Polymerphasen hinreichend unterschiedlich sein. Die Elektronendichte ρ_e entspricht der Zahl der Elektronen pro Volumen. Sie errechnet sich aus der Ordnungszahl der im Polymer vertretenen Atome und der entsprechenden Massendichte ρ (aufgeführt in Kapitel 3.5.4):

$$\rho_e(\text{B}) = 0,532 \text{ mol/cm}^3$$

$$\rho_e(\text{T}) = 0,561 \text{ mol/cm}^3$$

$$\rho_e(\text{S}) = 0,566 \text{ mol/cm}^3$$

$$\rho_e(\text{M}) = 0,620 \text{ mol/cm}^3$$

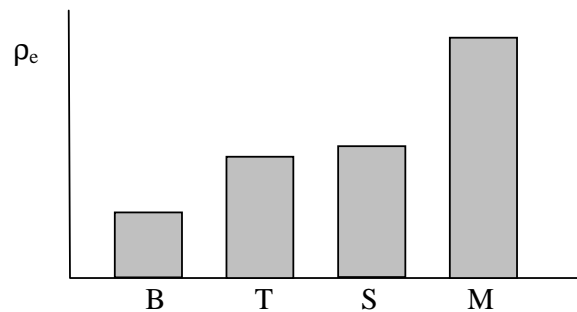


Abbildung 2-11. Darstellung der Elektronendichten in den verschiedenen Polymerphasen. B = Polybutadien, T = Poly(*tert*-butylmethacrylat), S = Polystyrol, M = Polymethylmethacrylat.

Der geringe Elektronendichte-Unterschied zwischen T und S reicht nicht aus, um diese Phasen mittels SAXS zu unterscheiden. Alle anderen Phasen haben untereinander ausreichenden Streukontrast.

Wichtige Blockcopolymerstrukturen sind Lamellen, hexagonal gepackte Zylinder und kubisch-innenzentrierte Kugeln (bcc). Ihre Reflexe sind in Tabelle 2-2 dargestellt

Tabelle 2-2. Beugungsmaxima für wichtige Blockcopolymerstrukturen. Die d_{hkl} -Werte, normiert auf den ersten auftretenden Reflex, entsprechen den Kehrwerten der Verhältnisse der relativen Positionen. Die relativen Positionen (relat. Pos.) sind die Lagen der Reflexe relativ zueinander bei einer Auftragung gegen q

Morphologie	Raumgruppe	erlaubte Reflexe					
Lamellen	pm	(hkl)	(100)	(200)	(300)	(400)	(500)
		d_{hkl}/d_{100}	1	0,5	0,333	0,25	0,2
		relat. Pos.	1	2	3	4	5
Gyroid ²¹	Ia $\bar{3}$ d	(hkl)	(211)	(220)	(321)	(400)	(420)
		d_{hkl}/d_{211}	1	0,866	0,655	0,612	0,548
		relat. Pos.	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$
hex. Zylinder	p6mm	(hkl)	(100)	(110)	(200)	(210)	(300)
		d_{hkl}/d_{100}	1	0,577	0,5	0,378	0,333
		relat. Pos.	1	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{9}$
bcc-Kugeln	Im $\bar{3}$ m	(hkl)	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
		d_{hkl}/d_{110}	1	0,707	0,577	0,5	0,447
		relat. Pos.	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$

Zwischen den Langperioden der zugrunde liegenden Struktur L und den Abständen der Gitterebenen d_{hkl} bestehen einfache geometrische Zusammenhänge. Bei Lamellen entspricht der Abstand zwischen den Schichten gerade d_{hkl} ($L = d_{hkl}$). Bei den anderen Strukturen können beide Größen in einander umgerechnet werden. So ergibt sich etwa bei Zylindern d_{100} aus dem Zylinderabstand L nach:

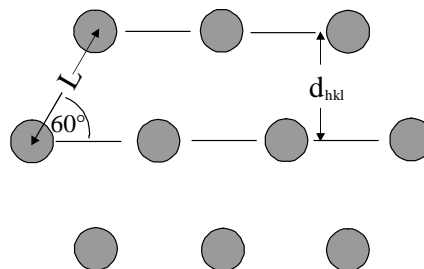


Abbildung 2-12. Beziehung zwischen Langperiode der Zylinder L und Abstand d_{100} der (100)-Ebenen. Der Wert ist $L = d_{100} / \sin 60^\circ = 2 d_{100} / \sqrt{3}$.

Allgemeiner als mit dem Bragg'schen Gesetz läßt sich die Intensität des in einem bestimmten Winkel gestreuten Strahls durch die *Streuungsfunktion* S als Funktion des Streuvektors \mathbf{q} beschreiben.²² Sie entspricht der Intensität der gestreuten Strahlung und ist proportional dem mittleren Betragsquadrat der Streuamplitude $C(\mathbf{q})$. Diese ist gegeben durch Volumenintegral des Produkts aus Phasenfaktor $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ (denn $\mathbf{q}\mathbf{r}$ ist die Phase der gestreuten Welle) und Streuzentrendichteverteilung ($c_m(\mathbf{r}) - \langle c_m \rangle$). Die Streuzentrendichteverteilung ist die Differenz von Monomerkonzentration^a $c_m(\mathbf{r})$ (z. B. der Sorte A) am Ort \mathbf{r} und der mittleren Monomerkonzentration $\langle c_m \rangle$.

$$C(\mathbf{q}) = \int_V \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) (c_m(\mathbf{r}) - \langle c_m \rangle) d^3\mathbf{r} \quad (2-10)$$

Die Streuzentrendichteverteilung läßt sich als Überlagerung unabhängiger Wellenfunktionen mit Amplitude C_g beschreiben.

$$c_m(\mathbf{r}) - \langle c_m \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{g}} C_g \exp(-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}) \quad (2-11)$$

Dabei sind \mathbf{g} die Wellenvektoren. Sie entsprechen gerade den in Gleichung (2-6) definierten reziproken Gittervektoren. Für das mittlere Betragsquadrat der Amplitude ergibt sich:

$$\langle |C(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \langle C_g C_{g'} \rangle \int_V \int_V \exp(i(\mathbf{q} - \mathbf{g})\cdot\mathbf{r}) \exp(-i(\mathbf{q} - \mathbf{g}')\cdot\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2-12)$$

$$\langle |C(\mathbf{q})|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{g}} \langle |C_g|^2 \rangle (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} = \mathbf{g}) \sim S(\mathbf{q}) \quad (2-13)$$

Die Streufunktion $S(\mathbf{q})$, die der Streuintensität entspricht, ist also proportional einer δ -Funktion die die Beugungsbedingung (2-14) ausdrückt:

$$\mathbf{q} = \mathbf{g} \quad (2-14)$$

Darin liegt die Bedeutung des reziproken Gitters. Beugungsreflexe treten auf, wenn der Streuvektor \mathbf{q} dem reziproken Gittervektor \mathbf{g} von (2-6) entspricht. Die ganzzahligen Koordinaten von \mathbf{g} sind dabei die Miller'schen Indizes der Gitterebene im realen Raum, an dem die Beugung stattfindet. Eine geometrische Darstellung der Streubedingung ist die Ewaldkonstruktion. Eine Kugel mit Radius $|\mathbf{k}|$ schneidet im reziproken Gitter die Punkte,

^a Streng genommen handelt es sich nicht um Monomere sondern um Wiederholungseinheiten.

die Maxima in der Beugung entsprechen. Ihre Koordinaten sind die Miller'schen Indizes der betreffenden Gitterebenen.

Die tatsächlich beobachtbare Intensität des gebeugten Strahls ist das Produkt aus Streufunktion $S(\mathbf{q})$ und einem Kontrastfaktor K , in den die tatsächlichen Unterschiede der Elektronendichte der verschiedenen Komponenten eingehen.

$$I(\mathbf{q}) = K S(\mathbf{q}) \quad (2-15)$$

Neben dem Abstand der Gitterebenen hängt die Streuung noch von den Streueigenschaften der Objekte selbst ab, die das Gitter bilden. Man kann sie durch den *Formfaktor* beschreiben. Er enthält die Information über die räumliche Gestalt der Streuzentren. Als Funktion des Streuvektors \mathbf{q} kann der Formfaktor bei q -Werten Nullstellen haben, bei denen man nach dem zugrundeliegenden Gitter eigentlich Reflexe erwartet. Dadurch kommt es zur Auslöschung bestimmter Beugungsmaxima. Die Formfaktoren einfacher Streuzentren-Geometrien wie Zylinder oder Kugeln werden durch Bessel-Funktionen beschrieben.²³

Die SAXS-Messungen dieser Arbeit werden mit einem Bruker AXS 2D-SAXS Nanostar Gerät mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Auftragung der Streukurven erfolgt nach Abzug der Untergrundmessung logarithmisch in willkürlichen Intensitätseinheiten, d.h. ohne Normierung auf Meßzeit und Probendicke.

2.3. Dynamisch-mechanische Analyse²⁴⁻²⁶

Die Blockcopolymerstrukturen, die in dieser Arbeit untersucht werden, entstehen durch Entmischung der Polymerkomponenten. Während TEM und SAXS Aussagen darüber zulassen, welche Form eine Struktur hat, liefern sie keine Informationen darüber, wie stark die Phasen tatsächlich entmischt sind. Insbesondere ist bei PtBMA zunächst nicht klar, ob es wirklich von Polybutadien entmischt, da beide einen ähnlichen Löslichkeitsparameter haben. (Löslichkeitsparameter sind, obwohl sie zur Beschreibung der Verträglichkeit von Polymeren mit Lösungsmitteln eingeführt wurden, auch ein Maß dafür, wie verträglich Polymere untereinander sind. So kann man zeigen, daß der Betrag ihrer Differenz proportional der Grenzflächenspannung zwischen beiden Polymeren ist.²⁷) Zudem gibt es sehr wenige Untersuchungen über Blockcopolymere mit PtBMA. Auch bei den anderen verwendeten Komponenten kann es zur Mischung kommen, wenn die Molekulargewichte hinreichend niedrig sind. Die Kenntnis über eventuell auftretende partielle Mischphasen kann helfen, die Bildung der durch TEM und SAXS ermittelten Strukturen zu erklären.

In der dynamisch-mechanischen Analyse untersucht man zeitabhängig das mechanische Verhalten einer Probe. Man gibt als Anregung eine periodische Deformation vor, z. B. eine uniaxiale Streckung γ und mißt die Antwortfunktion, in diesem Fall die auftretende Spannung σ . Dabei sind zwei Grenzfälle möglich: Zum einen gibt es die Hooke'sche Feder, bei der die Spannung σ proportional der Verformung γ ist (*Elastizität*). Die Proportionalitätskonstante ist bei Zugspannung der Young-Modul E , bei Scherung der Schermodul G . Die Energie der Verformung wird reversibel gespeichert. Der andere Grenzfall ist die Newton'sche Flüssigkeit. Die Spannung ist hier proportional der Verformungsgeschwindigkeit (Scherrate). Die Konstante ist die *Viskosität* der Flüssigkeit. Die mechanische Energie dissipiert durch das Fließen in Wärmeenergie.

$$\text{Hooke'sche Feder} \quad \sigma = E \gamma \quad (2-16)$$

$$\text{Newton'sche Flüssigkeit} \quad \sigma = \eta \, d\gamma/dt \quad (2-17)$$

Polymere liegen je nach Kettenlänge und Temperatur zwischen diesen Grenzfällen. Ihr Fließverhalten ist stark eingeschränkt und so reagieren sie mit einer gewissen Trägheit auf die Verformung. Ihr Verhalten ist *viskoelastisch*.

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird nun eine zeitabhängig sinusoidale Verformung mit der Frequenz ω auf die Probe ausgeübt. Dabei muß die Verformung im linear viskoelastischen Bereich bleiben, d. h. es muß einen linearen Zusammenhang zwischen Verformung und Spannung geben. Die Verformung ist:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (2-18)$$

Die Antwortfunktion wird beschrieben durch einen aus zwei Teilen bestehenden Modul E . Der erste Teil E' ist in Phase mit der Anregungsfunktion. Er wird Speichermodul genannt, da er ein Maß für die elastische Speicherung der Energie ist. Der zweite Teil ist der um 90° phasenversetzte Verlustmodul E'' . Er beschreibt die in Wärme dissipierte Energie.

$$E = E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t \quad (2-19)$$

Das Verhältnis von Verlust- und Speichermodul stellt einen Dämpfungsfaktor für die schwingende Deformation dar und wird als $\tan \delta$ ausgedrückt:

$$\tan \delta = \text{Error!} \quad (2-20)$$

Am Glasübergang werden die Polymerketten beweglicher und dissipieren in hohem Maße Energie (α -Relaxation). Dies äußert sich in einem Abfallen des Speichermoduls E' , während der Verlustmodul E'' und $\tan \delta$ Maxima durchlaufen.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g werden die Polymerketten ab einer bestimmten Kettenlänge (sog. "entanglement"-Molekulargewicht) von Verschlaufungen zusammengehalten und reagieren auf Verformungen wie ein vernetzter Gummi. Ihr Verhalten liegt zwischen viskoelastisch und viskos. Der Speichermodul E' bleibt bis zum Erreichen des terminalen Fließens bei einem konstanten *Plateau-Modul*.

Blockcopolymerer können mehrere Glasübergänge zeigen, wenn ihre Komponenten entmischt sind. Liegt dagegen eine teilweise Mischung zweier Phasen vor, so verschieben sich ihre T_g -Werte zueinander. Bei einer total gemischten Phase erscheint nur noch ein Glasübergang. Man kann also mittels DMA den Grad der Durchmischung feststellen.

Durchführung: Die Messungen werden entweder mit einem Rheometric Scientific DMTA IV in 'rectangular tension/compression'-Geometrie oder mit einem Rheometric Scientific ARES in 8 mm 'Platte-Platte'-Geometrie durchgeführt. Die Proben werden wie auch für die TEM- und SAXS-Untersuchungen aus Lösung (CHCl_3) präpariert (als Stäbchen in Teflonformen mit 5mm x 1mm x 25 mm) und entsprechend getempert. Mit einer Deformationsfrequenz von 10rad/sec und einer Aufheizrate von 2K/min wird in einem Temperaturintervall von -20 bis 150°C gemessen. Als Glasübergangstemperatur T_g wird die Temperatur bestimmt, bei der der Verlustmodul ein Maximum durchläuft. Oft ist dieses nur schwach ausgeprägt und daher die T_g nur mit einem Fehler von ca. 5°C genau bestimmbar.

Literatur

- ¹ Flegler, S. L.; Heckman, Jr. J. W.; Klomparens, K. L. *'Elektronenmikroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen'* Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995)
- ² Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.; *'Polymer Microscopy'*, Chapman and Hall, London (1987)
- ³ Tsuji, M. in *'Comprehensive Polymer Science'*, Vol. 1, Booth, C.; Price, C. (Hrsg.), S. 785, Pergamon Press, Elmsford (1989)
- ⁴ Chescoe, D.; Goodhew, P.J. *'The operation of transmission and scanning electron microscopes'* Oxford University Press, Oxford (1990)
- ⁵ Ruska, E. *Z. Physik* 87, 580 (1934)
- ⁶ Thomas, E.L. in *'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering'*, 2. ed., Vol. 5, Mark, H.F.; Kroschwitz, J.I. (Hrsg.), Wiley and Sons, New York (1986)
- ⁷ Kato, K. *Polymer Letters* 4, 35 (1966)
- ⁸ Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R.; *Macromolecules* 16, 589 (1983)
- ⁹ Trent, J.S.; Couchman, P. R.; Scheinbeim, J. I. *Polymer Sci. Tech.* 22, 205 (1983)

- ¹⁰ Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R. *J. Polymer Sci., Polymer Letters* 19, 315 (1981)
- ¹¹ Vitali, R.; Montani, E. *Polymer* 21, 1220 (1980)
- ¹² Montezinos, D.; Gail Wells, B.; Burns, J. L.; *J. Polym. Sci., Polymer Letters* 23, 421 (1985)
- ¹³ Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules* 26, 2171 (1993)
- ¹⁴ Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules* 26, 6364 (1993)
- ¹⁵ <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/software/temsim/index.html>
- ¹⁶ <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/level/index.html>
- ¹⁷ Anderson, D.; Bellare, J.; Hoffman, J.; Hoffman, D.; Gunther, J.; Thomas, E.L. *J. Colloid Interface Sci.* 148, 398 (1992)
- ¹⁸ Borchardt-Ott, W. *'Kristallographie'* 4. Ausgabe, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- ¹⁹ Hahn, T. (Hrsg.) *'International Tables for Crystallography'*, 4. ed., Vol. A. International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994)
- ²⁰ Kittel, C. *'Einführung in die Festkörperphysik'*, 9. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München (1991)
- ²¹ Hajduk, D.A.; Harper, P.E.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 27, 4063 (1993)
- ²² Strobl, G. *'The Physics of Polymers'*, Springer Verlag, Berlin (1996)
- ²³ Brinkmann, S. *Dissertation*, Mainz (1997)
- ²⁴ Ward, I.M; Hadley, D.W. *'An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers'* Wiley, New York (1993)
- ²⁵ Yanovsky, Y.G. *'Polymer Rheology - Theory and Practice'* Chapman and Hall, London (1993)
- ²⁶ Gradin, T.; Howgate, P.G.; Seldén, R. in Aggarwal, S.L. (Hrsg.) *'Comprehensive Polymer Science'* Vol. 2, S. 533 Pergamon Press, Elmsford (1989)
- ²⁷ Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L *Macromolecules* 28, 3080 (1995)

3. Synthese und Charakterisierung

3.1. Anionische Polymerisation

Zur Synthese wohldefinierter Blockcopolymere ist eine lebende Polymerisationsreaktion notwendig. Was darunter zu verstehen ist und welche Voraussetzungen dazu erfüllt sein müssen, soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Obwohl schon von Ziegler in den dreißiger Jahren der anionische Polymerisationsmechanismus ohne Abbruchreaktion formuliert wurde¹, wurde der Begriff der *lebenden Polymerisation* ab 1956 durch Szwarc et al. geprägt.^{2,3} Sie wiesen nach, daß sich Styrol in THF anionisch polymerisieren läßt und nach Aufbrauchen des Monomers die Kettenenden aktiv bleiben. So ließ sich durch Zugabe eines weiteren Monomers (Isopren) ein Blockcopolymer herstellen. Seitdem ist die anionische lebende Polymerisation die Methode der Wahl, wenn es um den Aufbau definierter Polymerstrukturen geht.

Voraussetzung für das Ergebnis von Szwarc ist die Abwesenheit von Abbruchs- und Übertragungsreaktionen. Dies stellt daher das Hauptmerkmal für den lebenden Charakter der Polymerisation dar.⁴ Abbruch ist möglich mit protischen oder elektrophilen Verunreinigungen, die mit dem extrem basischen – in der Regel carbanionischen - Kettenende reagieren. Zur Übertragung, d. h. zum Wachsen einer neuen Polymerkette von einem anderen Molekül aus, kommt es, wenn ein durch Abbruch entstandenes Reaktionsprodukt in der Lage ist, eine neue Polymerkette zu starten. Lebende anionische Polymerisation setzt daher gründliche Reinigung aller am Prozeß beteiligten Substanzen voraus.

Werden eine Reihe weiterer Bedingungen erfüllt, resultiert eine verglichen mit anderen Polymerisationsarten sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Sie entspricht einer Poisson-Verteilung.⁵ Unter diesen Umständen spricht man von einer *kontrollierten Polymerisation*.⁶

Dazu müssen alle Polymerketten gleichzeitig starten, d.h. die Reaktion des Initiators mit dem ersten Monomer muß schneller sein als der Wachstumsschritt. Darüber hinaus müssen auch alle Kettenenden die gleiche Wachstumswahrscheinlichkeit aufweisen. Für beide Bedingungen ist eine effektive Durchmischung der Reaktanden (z.B. Initiator und Monomer) notwendig. Schließlich muß die Rückreaktion vernachlässigbar langsam sein, da die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Ketten sonst zur Schulz-Flory-Verteilung equilibriert.

Die Bedingung der gleichen Wachstumswahrscheinlichkeit wird von den meisten anionischen Polymerisationsreaktionen nicht erfüllt. Die aktiven Kettenenden können

vielmehr in Form verschiedener Spezies vorliegen, die je nach herrschenden Bedingungen miteinander im Gleichgewicht stehen.⁷

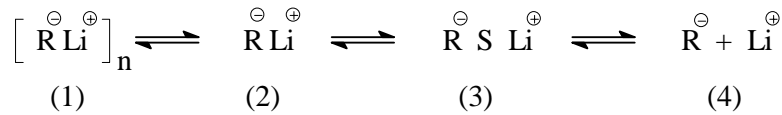


Abbildung 3-1. Gleichgewicht der verschiedenen anionischen Spezies, in deren Form das Kettenende vorliegen kann.

Während in unpolaren Lösungsmitteln Assoziate (1) und nicht assoziierte Kontaktionenpaare (2) vorliegen, treten in polarer Umgebung neben Kontaktionenpaaren hauptsächlich solvensgetrennte Ionenpaare (3) auf, bei denen die Kationen von einer Solvathülle umgeben sind. Die Konzentration an freien Ionen ist in reinen Etherlösungen gering.⁴ Ihr Beitrag zur Polymerisation ist aber nicht zu vernachlässigen, da sie von allen Spezies am schnellsten mit dem Monomer reagieren. Um trotz der verschiedenen wachsenden Spezies eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erzielen, müssen die Austauschreaktionen deutlich schneller sein, als die Wachstumsschritte der einzelnen Formen.^{8,9}

Durch die lebende anionische Polymerisation lassen sich kontrollierte Synthesen verschiedener Zielstrukturen durchführen.^{4,10,11}

- *Molekulargewicht:* Da im Idealfall pro monofunktionellem Initiator-molekül eine Polymerkette entsteht und das Monomer vollständig eingebaut wird, ergibt sich das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n aus der molaren Initiator-menge $n(I)$ und Monomermasse $m(M)$:

$$M_n = \text{Error!} \quad (3-1)$$

- *Molekulargewichtsverteilung:* Wie bereits erwähnt, lassen sich enge Molekulargewichtsverteilungen erzielen. Für den Grenzfall der Poisson-Verteilung hängt der Polydispersitätsindex M_w/M_n wie folgt vom zahlenmittleren Polymerisationsgrad P_n ab:

$$\begin{aligned}
 \text{Error!} &= 1 + \text{Error!} \approx 1 \\
 &+ \frac{1}{P_n} \quad (\text{für große } P_n) \quad (3-2)
 \end{aligned}$$

- *Blockcopolymere:* Wie schon Szwarc et al. in ihren frühen Experimenten zeigten, kann man mit lebender Polymerisation durch sequentielle Zugabe und vollständigen Umsatz verschiedener Monomere Blockcopolymere synthetisieren. Dabei muß die Reihenfolge so gewählt werden, daß die Basizität der jeweiligen Kettenenden während der Sequenz konstant bleibt oder abnimmt.

- *Kettenendenfunktionalisierte Polymere:*¹² Da das Kettenende nach der Polymerisation aktiv bleibt, kann es als starkes Nukleophil mit geeigneten Abbruchreagenzien umgesetzt werden (ω -Funktionalisierung). Alternativ kann auch ein Initiator verwendet werden, der die gewünschte funktionelle Gruppe in geschützter Form trägt (α -Funktionalisierung).
- *Verschiedene Molekülarchitekturen:*¹³ Mit entsprechenden Kopplungsreagenzien können mehrere Polymerketten zu Sternpolymeren verbunden werden. Darüber hinaus sind kompliziertere Topologien mit mehreren Verzweigungen zugänglich.
- *Mikrostruktur und Taktizität:*¹⁴ Je nach Reaktionsbedingungen erlaubt die anionische Polymerisation eine Kontrolle über die Stereochemie des Monomereinbaus. So können Butadien und Isopren beispielsweise in unterschiedlichen Verknüpfungen (1,2 bzw. 1,4) und Konfigurationen (cis und trans) eingebaut werden. Gegenion, Lösungsmittel, eventuelle Zusätze, Temperatur und Konzentration haben starken Einfluß darauf. Diese Faktoren wirken sich auch auf die Taktizität von Vinylpolymeren aus.

Die anionische Polymerisation beginnt, wie in Abbildung 3-2 für Vinylmonomere dargestellt, mit dem nucleophilen Angriff des Initiators auf die Monomerdoppelbindung (1). Die negative Ladung befindet sich an der jeweils zuletzt eingebauten Monomereinheit und stellt das aktive Kettenende dar (2). Nach Beendigung der Polymerisation wird zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen (etwa mit Luftsauerstoff oder CO₂) kontrolliert mit einer protischen Verbindung abgebrochen (meistens ein Alkohol) (3).

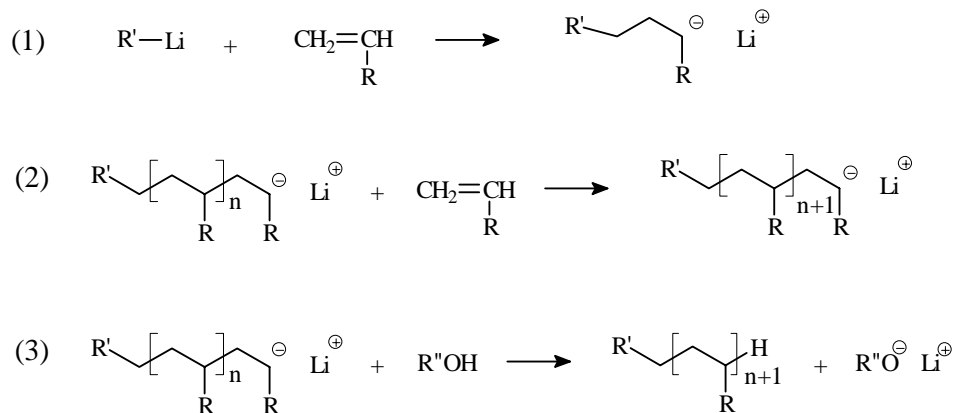


Abbildung 3-2. Die Teilreaktionen der anionischen Polymerisation: (1) Initiierung, (2) Wachstum, (3) Abbruch

Initiatoren für lebende anionische Polymerisation sind starke Basen wie Alkylverbindungen von Alkalimetallen und Alkoholate. Der mit Abstand wichtigste Initiator ist

sec-Butyllithium, da es auch in unpolaren Medien löslich ist und schnell mit dem Monomer reagiert (schneller Start). Die Alkylolithiumverbindungen liegen wie die entsprechenden anionischen Kettenenden besonders im Unpolaren als Assoziate vor, typischerweise als Di- Tetra- oder Hexamer, was die Reaktivität herabsetzt. Es zeigt sich, daß von allen Butylisomeren der Sekundärbutylrest am schnellsten initiiert.¹⁵ Die früher eingesetzten Alkalimetalle sind dagegen heute nur noch von historischem Interesse (Buna).⁴

Anionisch polymerisierbare Monomere lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Heterozyclische Ringverbindungen und solche mit Doppelbindung, die elektronenziehende (bzw. allgemein die negative Ladung stabilisierende) Gruppen als Substituenten tragen. Im ersten Fall wird der Ring bei der Polymerisation nucleophil geöffnet. Es handelt sich vor allem um Oxirane, Glycolide, cyclische Siloxane, Lactone und Lactame (z. B. ϵ -Caprolactam). Zur zweiten Gruppe gehören 1,3-Diene (Butadien, Isopren), Acrylverbindungen, vinylsubstituierte Aromaten (Styrol, Vinylpyridin...) und Heterodoppelbindungen wie Aldehyde und Ketone.¹⁶

3.1.1. Die anionische Polymerisation von Styrol

Von allen anionischen Polymerisationen ist die von Styrol die mit Abstand am besten untersuchte. In unpolaren Medien ist Polystyryllithium, das aus der Initiierung mit Alkylolithiumverbindungen herrührt, auch oberhalb Raumtemperatur für Tage stabil.⁴ Dagegen liegt es in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur hauptsächlich als solvensgetrenntes Ionenpaar vor, das eine hohe Reaktivität aufweist. So reagiert es hier schon merklich mit THF in einer Reaktion analog der von sec-Butyllithium mit THF.¹⁷ Um dies zu vermeiden, wird Styrol in THF bei tiefen Temperaturen polymerisiert (ca. -70°C).

Die anionische Styrolpolymerisation in THF bei tiefen Temperaturen ist wenig stereospezifisch. Es werden hauptsächlich hetero- und syndiotaktische Triaden gebildet, unabhängig vom Gegenion.¹⁴

Die Reinheit der Monomere ist bei der anionischen Polymerisation von größter Wichtigkeit. Daher werden für jedes Monomer Reinigungsreagenzien mit größtmöglicher Reaktivität verwendet. Das bedeutet, daß deren Basizität knapp unter dem Maß liegt, welches zur Initiierung der Polymerisation notwendig ist. Im Falle der unpolaren Monomere wie Styrol hat sich Dibutylmagnesium als Standard etabliert.¹⁸ Zur Vorreinigung wird synthesesereines Styrol (Fluka, BASF) zweimal über Calciumhydrid vakuumdestilliert (hierbei wird u.a. der Stabilisator, ein Phenolderivat, entfernt), das zweite Mal auf trockenes Dibutylmagnesium (1M in Heptan, Aldrich, ca. 30 ml für 500 ml Styrol). Die trockene Lösung von Dibutylmagnesium in Styrol erkennt man an einer

Gelbfärbung. Die Lösung wird über Nacht gerührt und nach mehrmaligem Entgasen im Hochvakuum umkondensiert. Das Entgasen erfolgt durch Einfrieren, Evakuieren, erneutem Auftauen und Belüften mit Reinststickstoff. Bis zur Verwendung wird das gereinigte Styrol in Stahlampullen in flüssigem Stickstoff gelagert.

3.1.2. Die anionische Polymerisation von Butadien

Anders als Styrol kann Butadien wie auch Isopren aufgrund der zwei Doppelbindungen in verschiedenen Konfigurationen in die Polymerkette eingebaut werden.

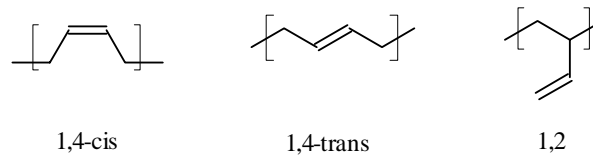


Abbildung 3-3. Die verschiedenen Verknüpfungen der Butadieneinheit im Polybutadien.

Die gewählten Polymerisationsbedingungen haben einen großen Einfluß auf die relativen Anteile der gebildeten Konfiguration.^{4,14} So erhält man in unpolaren Medien hauptsächlich beide 1,4-Verknüpfungen. Dabei nimmt Lithium als Gegenion eine doppelte Sonderrolle ein. Zum einen lassen sich mit ihm über 90% 1,4-Anteil erzeugen. Mit den anderen Alkaliionen besteht ungefähr die Hälfte der Einheiten aus 1,2-Verknüpfungen. Zum anderen hat unter den 1,4-Einheiten ein großer Teil cis-Konfiguration (bei Isopren ausgeprägter als bei Butadien). Erklärt wird dies mit der Struktur des Kettenendes. So entsteht zunächst das cis-Kettenende. Dieses steht mit dem stabileren trans-Ende im Gleichgewicht.

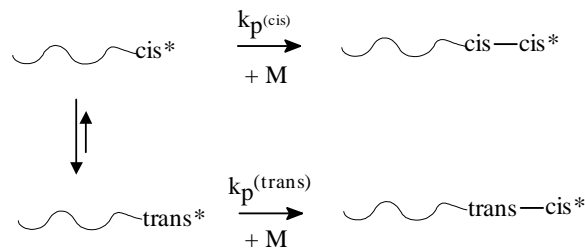


Abbildung 3-4. Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Kettenende bei der Butadienpolymerisation.

Beide Formen können ein weiteres Monomer anlagern, wobei die cis-Form schneller reagiert ($k_p^{(cis)} > k_p^{(trans)}$). In beiden Fällen entsteht wieder ein cis-Kettenende. Ist nun die Isomerisierung langsam verglichen mit dem Kettenwachstum, so entsteht kinetisch kontrolliert hauptsächlich cis-Polybutadien. Haben dagegen die Kettenenden genügend Zeit, um zur trans-Form zu isomerisieren, so entsteht thermodynamisch kontrolliert trans-

Polybutadien. Man findet daher eine ausgeprägte Abhängigkeit der vorwiegenden Verknüpfungsart von der Monomerkonzentration.^{4,14}

In polaren Medien wie THF entsteht zu 80 bis 90% 1,2-Polybutadien. Eine mögliche Erklärung liefern NMR-Untersuchungen an Modellverbindungen von Bywater.¹⁹ Sie zeigen, daß in THF die negative Ladungsdichte am γ -Kohlenstoff, der die 1,2-Verknüpfung eingeht, deutlich höher ist als im Unpolaren. Darüber hinaus wird eine sterische Abschirmung der α -Position durch das solvatisierte Kation vorgeschlagen, das sich hauptsächlich dort befindet.²⁰

Die Polymerisation von Butadien läßt sich in reinem THF nur bei Temperaturen unter -40°C abbruchfrei durchführen.²¹ Es hat sich aber gezeigt, daß die Butadienyllithium-Kettenenden durch die Präsenz von Alkoholaten stabilisiert werden, so daß die Polymerisation schon bei höheren Temperaturen möglich ist (-10°C).²² Die Alkoxide werden aus der Reaktion von sec-Butyllithium mit THF erzeugt (siehe Kapitel 3.2.)

Vorgereinigt wird das unter Normalbedingungen gasförmige Monomer (Messer-Griesheim) zuerst durch Reinigungssäulen aus Molekularsieb (4\AA) und basischem Aluminiumoxid. Die Feinreinigung erfolgt wie bei Styrol durch Dibutylmagnesium, auf das es kondensiert wird. Bis zur Verwendung wird es verflüssigt in Druckreaktoren mit dem gelösten Dibutylmagnesium aufbewahrt (mindestens 2 Tage).²³ Die notwendige Reinheit zeigt sich wie bei Styrol durch einen gelbfarbigen Komplex. Für die Polymerisation wird das Butadien im Vakuum in die Bürette kondensiert (zum Aufbau der Syntheseapparatur siehe Kapitel 3.2.).

3.1.3. Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat und tert-Butylmethacrylat

Während die anionische Polymerisation von Styrol oder Butadien über ein Carbanion verläuft, liegt das aktive Kettenende bei der Methacrylatpolymerisation mesomer als Carbanion und als Esterenolat-Anion vor.⁷ Es ist daher weniger basisch, kann also nicht als Initiator der ersteren Monomere dienen.²⁴

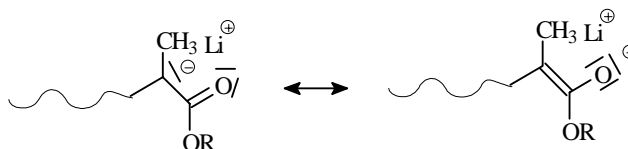


Abbildung 3-5. Das aktive Kettenende der Methacrylatpolymerisation liegt mesomer als Carbanion und als Esterenolat vor.

Im Gegensatz zu den vorherigen, unpolaren Monomeren gibt es bei Methacrylaten unerwünschte Nebenreaktionen, die die Estergruppe der Monomereinheit selbst betreffen. Sie können also auch durch entsprechende Reinheit der Reaktionslösung nicht vermieden werden. Dies ist prinzipiell bei allen Methacrylaten der Fall. Die tert-Butylestergruppe des tert-Butylmethacrylats (tBMA) ist aber hier aufgrund der sterischen Abschirmung viel reaktionsträger als die Methylestergruppe des Methylmethacrylats (MMA).⁷ Die wichtigste Nebenreaktion ist der nucleophile Angriff von Initiator oder Kettenende auf die Carbonylgruppe der Monomereinheit. Diese kann noch als Monomer vorliegen (a), schon in eine andere Kette eingebaut sein oder sich in der eigenen Kette befinden (b). Im letzten Fall spricht man von der sogenannten "backbiting" Reaktion:²⁵

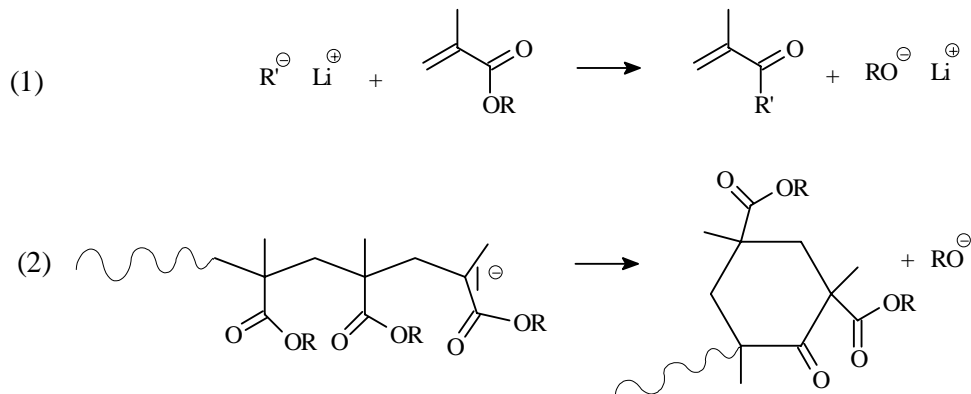


Abbildung 3-6. Nebenreaktionen bei der Methacrylatpolymerisation: (1) Nucleophiler Angriff auf die Carbonylgruppe des Esters. (2) "Backbiting" Reaktion.

Unter normalen Bedingungen ist die Basizität des bei diesen Nebenreaktionen entstehenden Alkoholats ist nicht mehr in der Lage, eine neue Kette zu starten. Es handelt sich daher, wie bei den meisten anionischen Nebenreaktionen, um Abbruchreaktionen. Um abbruchfrei polymerisieren zu können, arbeitet man in polaren Lösungsmitteln, wie THF, bei möglichst tiefen Temperaturen (ca. -75°C) und nutzt zusätzlich den stabilisierenden Effekt von Lithiumalkoxiden (erzeugt wie für Butadien aus sec-Butyllithium und THF) auf das Methacrylat-Kettenende.^{7,26} Seit einigen Jahren gibt es außerdem verschiedene Additive und Techniken, die die industriell wichtige Synthese in unpolaren Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen und sogar bei Raumtemperatur erlauben.^{27,28}

Zur Initiierung verwendet man Carbanionen mit abgeschwächter Reaktivität verglichen mit sec-Butyllithium, da sonst ein Großteil der Carbanionen die oben geschilderten Nebenreaktionen eingingen und die Initiatoraktivität reduziert wäre. So werden reaktive Carbanionen wie sec-Butyllithium oder den Polystyryl- bzw. Polybutadienylkettenenden

mit 1,1-Diphenylethylen umgesetzt. Das entstehende Diphenylalkylanion ist mesomer und kinetisch stabilisiert und weist die gewünschte Reaktivität auf.

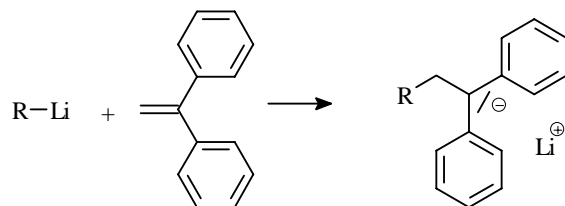


Abbildung 3-7. Alkyl lithiumverbindungen werden in ihrer nucleophilen Reaktivität durch Verkappen mit 1,1-Diphenylethylen reduziert.

Zur Reinigung von Methacrylaten hat sich die Methode von McGrath etabliert.^{29,30} Sie basiert auf Triethylaluminium, das als starke Base mit den möglichen Verunreinigungen reagiert, nicht jedoch mit dem Monomer. Dibutylmagnesium kann nicht verwendet werden, da es als Initiator für Methacrylate wirkt.

Das synthesesreine MMA bzw. tBMA (beide von BASF) wird über Calciumhydrid vorgereinigt und im Hochvakuum abkondensiert. Zu dem gründlich (wie bei Styrol beschrieben) entgasten und abkondensierten Methacrylat wird bis zur Gelbfärbung Triethylaluminiumlösung (1M in Hexan, Aldrich) getropft. MMA wird mit AlEt₃ 3 h unter Lichtausschluß gerührt und anschließend abkondensiert. Bei tBMA wird bereits nach ca. 5 min eingefroren und umkondensiert, da es bzgl. der radikalischen Initiierung empfindlicher ist (ausgelöst durch homolytischen AlEt₃-Zerfall). Wie Styrol wird das gereinigte MMA bis zur Verwendung in Stahlampullen in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. tBMA wird vor jeder Polymerisation frisch gereinigt.

Das so hergestellte Polymethacrylat ist überwiegend syndiotaktisch, wobei der syndiotaktische Anteil bei MMA ausgeprägter ist als bei tBMA. Er steigt mit der Polarität des Lösungsmittels.^{14, 31}

3.2. Synthese der Polystyrol-block-polybutadien-block-poly-methylmethacrylat- und Polystyrol-block-polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat)-Dreiblockcopolymere (SBM, SBT) sowie entsprechender Zweiblockcopolymere (SB, SM, ...)

Da die oben beschriebenen Vorgehensweisen der Homopolymerisation im gleichen Reaktionsmedium stattfinden, ist es möglich, Blockcopolymere durch sequentielle

Polymerisation der Komponenten zu synthetisieren. Hierfür ist es notwendig, daß die Reaktivität der anionischen Spezies abnimmt. Nur so kann das anionische Kettenende des fertigen Blocks die nächste Monomersorte hinreichend schnell starten, um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu gewährleisten (siehe Kapitel 3.1).

Durchgeführt wird die Synthese in einem 3 l Buechi-Rührautoklav, der über Stahlkapillaren mit Reinststickstoff, den verschiedenen Monomeren und Lösungsmitteln versorgt wird und an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist (Abbildung 3-8).^{23,32,33}:

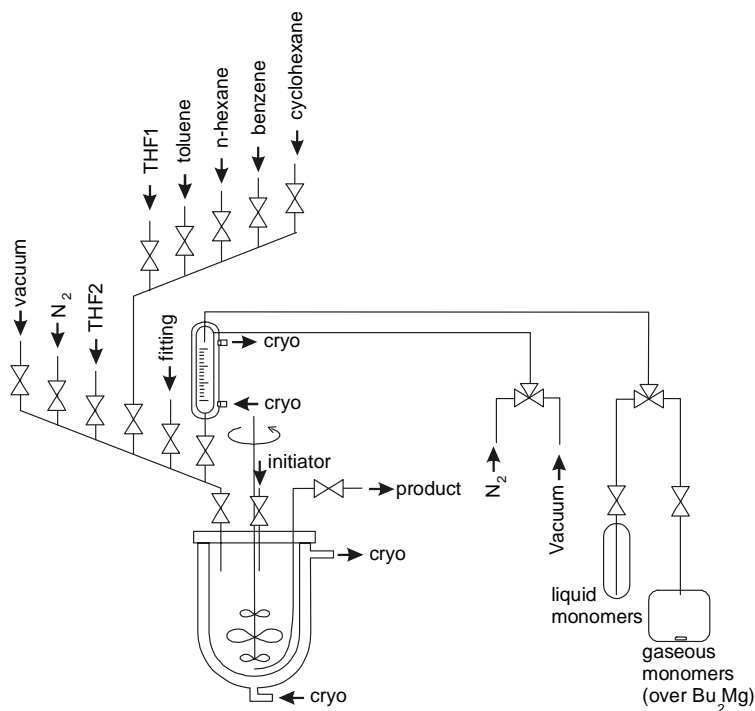


Abbildung 3-8. Schematische Darstellung der Syntheseanlage. Der temperierbare (cryo) Reaktor ist ausgestattet mit einem Steigrohr zur Entnahme von Proben oder Produkt (product), einem Zugang für die Zugabe von kleinen flüssigen Mengen (initiator) sowie links einem Mehrfachverteiler mit verschiedenen Anschlüssen. Dieser ist von links nach rechts angeschlossen an eine Vakuumleitung (vacuum), Reinststickstoff (N₂), einer Lösungsmittelleitung (THF2), einem Mehrfach-Lösungsmittelzulauf, einer Anschlußstelle für Glasampullen mit 25mm-Kugelflansch (fitting) und einer temperierbaren (cryo) Bürette zum Dosieren der Monomermenge. Die Monomere (rechts) kommen entweder aus Stahlpullen (liquid monomers) oder aus einem Glas-Reinigungsreaktor (gaseous monomers), in dem sie mit Dibutylmagnesium gereinigt werden.

Die Polymerisation wird in THF (Merck, p.a.) durchgeführt, das zuerst über Calciumhydrid, dann über Kalium gereinigt wurde. Die benötigten Alkoxide werden durch Reaktion (Raumtemperatur, über Nacht) von sec-Butyllithium (1,3 M in Hexan/Cyclohexan, Aldrich, 10 ml pro l THF) mit dem als Lösungsmittel dienenden THF erzeugt. Gleichzeitig werden dabei eventuelle Reste störender Substanzen entfernt.^{4,34}

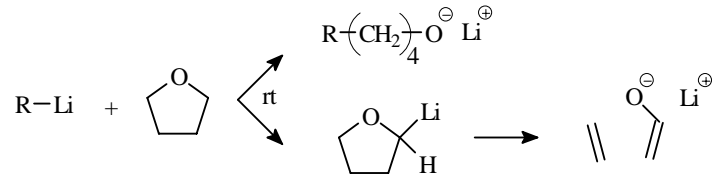


Abbildung 3-9. Mögliche Reaktionen von Lithiumalkylverbindungen mit THF bei Raumtemperatur.

Nachfolgend wird die Synthese der beiden Dreiblockcopolymeren SBM und SBT beschrieben. Alle synthetisierten Zweiblockcopolymeren stellen Ausschnitte aus deren Blocksequenzen dar und werden unter Weglassung der entsprechenden Komponente nach dem gleichen Verfahren synthetisiert.

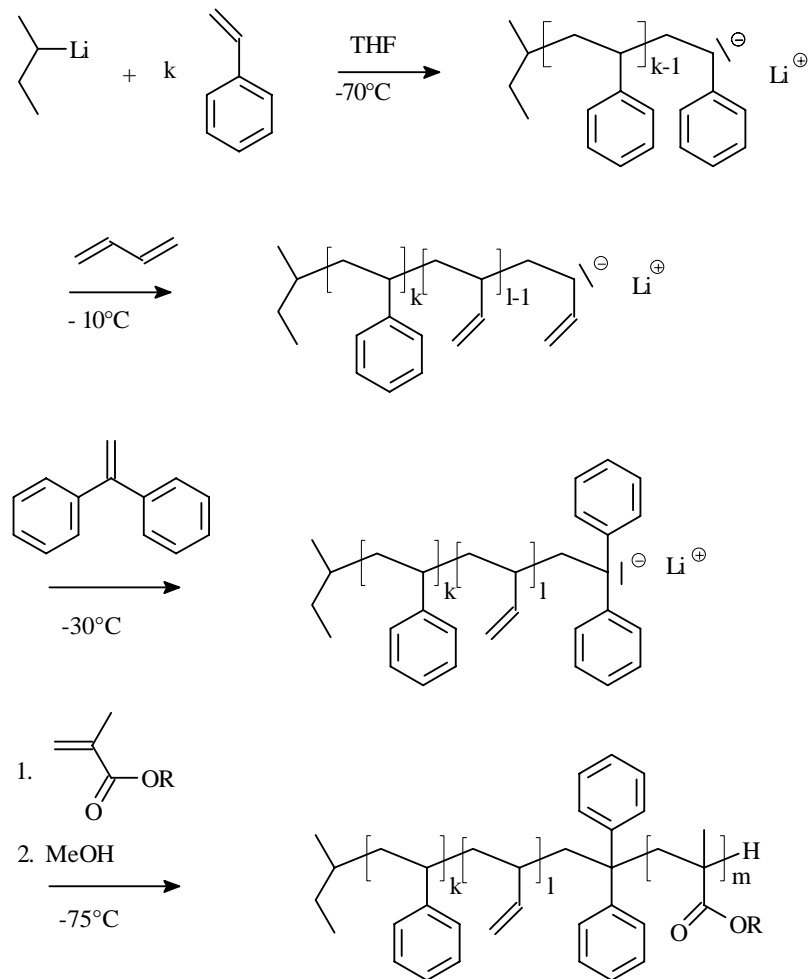


Abbildung 3-10. Syntheschema eines SBM bzw. SBT Dreiblockcopolymeren.

Polymersiert werden Ansätze von 50 bis 100 g in ca. 1 bis 1,5 l THF. Die Initiierung erfolgt bei -70°C (hier sind Alkylolithiumverbindungen in THF hinreichend stabil) durch

sec-Butyllithium, das vorgelegt wird und zu dem langsam Styrol gegeben wird. Es entsteht das orangerote Styrylanion. Nach einer Reaktionsdauer von 1h wird auf -30°C temperiert und das in der Monomerbürette bei -20°C verflüssigte Butadien eingetragen. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich schlagartig nach blaßgelb (Butadienylanionen). Nach 5h bei -10°C wird auf -30°C gekühlt und der fünffache molare Überschuß 1,1-Diphenylethylen (gereinigt durch Destillation von sec-Butyllithium und kurz vor der Verwendung nochmal damit zur Orangefärbung titriert) zugegeben. Es erfolgt ein Farbumschlag nach tiefrot. Nach 30 min bei -30°C wird das Methacrylat aufpolymerisiert, bei dessen Zugabe die Farbe schlagartig verschwindet. MMA wird bei ca. -75°C zugegeben und bei der gleichen Temperatur 1h polymerisiert. tBMA wird bei ca. -60°C zugegeben und nach 30 min für weitere 30 min bei -40°C umgesetzt. Abgebrochen wird in beiden Fällen mit 5 ml p.a. Methanol (zuvor entgast). Nach ca. 10 min wird die Lösung ausgepumpt und in Wasser gefällt. Nach Trocknung wird das Polymer in der zehnfachen Menge THF gelöst und in der hundertfachen Menge Isopropanol (Methanol im Fall von PtBMA) gefällt.

3.3. Synthese von Polybutadien-block-polystyrol-block-polymethylmethacrylat-Dreiblockcopolymeren (BSM)

Wie bereits erwähnt, bedarf es einer schnellen Startreaktion bei dem Wechsel von einem Block zum nächsten. Die Reaktion von Polystyrylanionen mit Butadien im oberen Fall erfüllt diese Bedingung. Dagegen ist die Reaktion von Polybutadienylanionen mit Styrol verhältnismäßig langsam. Daher ist eine breite Verteilung der Styrolblocks zu erwarten. Um dies so weit wie möglich zu verhindern, wird in einer von Karsten Jung beschriebenen Technik³⁵ Styrol in zwei Portionen zugegeben. Zunächst wird wie oben beschrieben Butadien bei -30°C initiiert und bei -10°C polymerisiert. Dann wird ein kleiner Teil (ca. 10-20 %) der Styrolmenge bei -30°C zugegeben. Bei dieser Temperatur ist das entstehende Polystyrylanion noch hinreichend stabil, der Wechselschritt aber deutlich schneller als bei tieferen Temperaturen. Jedes Kettenende sollte dabei möglichst mit Styrol verkappt werden. Man erkennt das Aufwachsen von Styrol an der Farbänderung von blaßgelb nach orange. Nach 30 min bei -30°C wird auf -70°C gekühlt und die Hauptmenge Styrol eingetragen. Es wird, wie oben beschrieben, 1 h polymerisiert, mit 1,1-Diphenylethylen verkappt und MMA aufpolymerisiert. Dennoch ist das erhaltene Polymer gemessen an den SBM-Polymeren mit einer Polydispersität von $M_w/M_n = 1,1$ relativ breit verteilt. Dies sollte bei der Diskussion der Strukturen berücksichtigt werden.

3.4. Hydrierung der Dreiblockcopolymere

Die Hydrierung der C=C-Bindung im Polybutadienblock muß unter Bedingungen erfolgen, bei denen die Carbonylgruppe des Methacrylatblocks nicht mit hydriert wird. Ein ähnliches Problem stellt sich im Nitrilkautschuk (Poly(budadien-co-acrylnitril)), von dem bekannt ist, daß der Wilkinson-Katalysator Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid selektiv die Butadieneinheiten zu hydrieren vermag, ohne die CN Gruppen anzugreifen.^{36, 37} Basierend darauf wird die Hydrierung der SBM Dreiblockcopolymere nach einer Vorschrift von Clemens Auschra^{32,38} in Butanon bei 50°C und ca. 90 bar H₂-Druck durchgeführt (Reaktionszeiten 3 d). Zur Vermeidung von radikalischen Nebenreaktionen (Kettenkopplung und Vernetzung) wird 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol zur Stabilisierung verwendet.

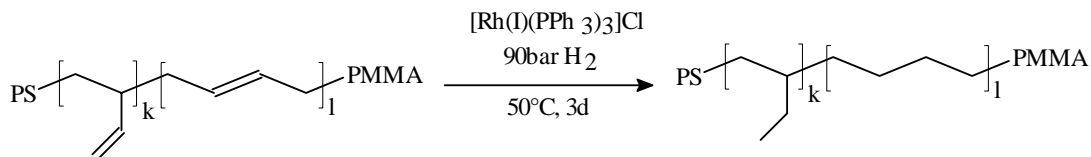


Abbildung 3-11. Hydrierungsreaktion mit Wilkinson-Katalysator.

Das aus Methanol gefällte Rohprodukt wird in Toluol gelöst und durch eine Schicht basischen Aluminiumoxids filtriert, um die Überreste der Katalysators zu entfernen. Der Nachweis des vollständigen Umsatzes erfolgt mit ¹H-NMR Spektroskopie.

3.5. Charakterisierung der Blockcopolymere

3.5.1. Verwendete Nomenklatur der Blockcopolymere

Die einzelnen Blöcke werden wie folgt mit Buchstaben abgekürzt:

S	=	Polystyrol
B	=	Poly(1,2-butadien)
EB	=	Poly(ethylen-co-butylen), das hydrierte Polybutadien
M	=	Polymethylmethacrylat
T	=	Poly(tert-butylmethacrylat)

Das gesamte Blockcopolymer wird mit A_uB_vC_w^x benannt (Zweiblockcopolymere entsprechend A_uB_v^x). Die tiefgestellten Zahlen u, v und w bezeichnen den Gewichtsbruch der Komponenten A, B und C in Prozent, die hochgestellte Zahl x gibt das zahlenmittlere Molekulargewicht in kg/mol an.

3.5.2. Gelpermeations-Chromatographie

Die Charakterisierung mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) dient zum Ermitteln der Polydispersität und zur Identifizierung eventueller Abbruch- oder Kopplungsprodukte. Darüber hinaus liefert die Eichung mit Polystyrolstandards die genauen Molekulargewichte M_n und M_w von Homopolystyrol, das bei den meisten sequentiellen Synthesen als erstes Precursormolekül vorkommt. Wenn die nachfolgenden Polymerisationen abbruchfrei verlaufen, läßt sich das gesamte Molekulargewicht M_n bei bekannter Zusammensetzung ($^1\text{H-NMR}$) des Blockcopolymers hochrechnen.³² Daher wird bei der Polymerisation vor der Zugabe des jeweils nächsten Monomers eine Probe gezogen (direkt aus dem Reaktor in entgastes Methanol gepumpt, das gleichzeitig Abbruch- und Fällungsmittel ist). Neben der Ermittlung des Gesamtmolekulargewichts kann im Falle unerwünschter Nebenreaktionen rekonstruiert werden, bei welchem Arbeitsgang die Verunreinigung dazu kam.

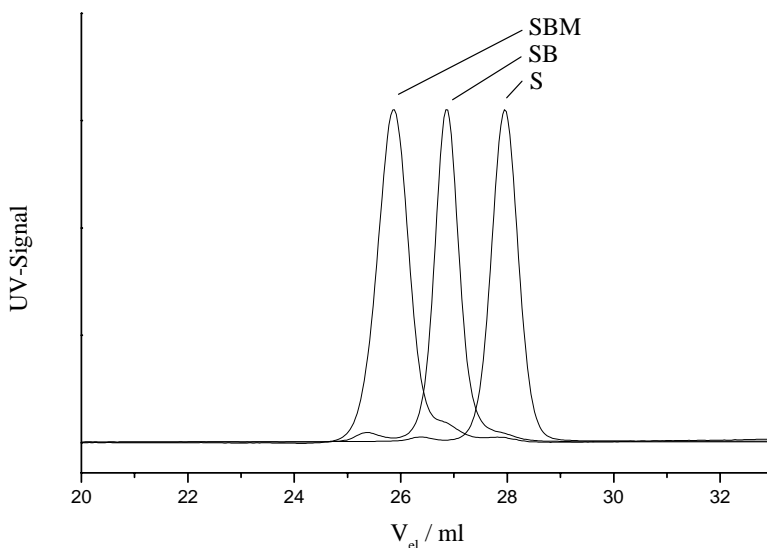


Abbildung 3-12. GPC-Eluogramm von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ und der beiden Precursorpolymere (V_{el} = Elutionsvolumen).

Lösungsmittel ist THF, die Detektion erfolgt durch UV- und RI-Detektor. Der UV-Detektor mißt die Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm, bei der die Phenylgruppen von Polystyrol absorbieren. Dagegen ermittelt der RI-Detektor den Brechungsindex, der alle Komponenten entsprechend ihres Brechungsinkrements anzeigt.

3.5.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die Bestimmung der Bruttozusammensetzung eines Blockcopolymeren erfolgt NMR-spektroskopisch (250 MHz in CDCl_3). Im ^1H -Spektrum kann man S, B und M jeweils

charakteristische Signale zuordnen, über deren Integration man ihr Verhältnis berechnen kann.

Die fünf aromatischen Protonen der Styroleinheit haben zwei breite Signale zwischen 6,3 und 7,2 ppm. Die beiden Signale um 5 ppm gehören zu den Butadieneinheiten. Dabei läßt sich der Peak zwischen 5,2 und 5,6 ppm sowohl den beiden Protonen an der Doppelbindung der 1,4-Einheit als auch dem nicht-endständigen, vinylischen Proton der 1,2-Einheit zuordnen. Die entsprechenden endständigen Protonen der 1,2-Butadieneinheit erscheinen zwischen 4,7 und 5,1 ppm. Aus den beiden Butadiensignalen läßt sich auch das Verhältnis der 1,2- zur 1,4-Verknüpfung ermitteln. Es zeigt sich, daß bei allen Polymeren der 1,2-Gehalt bei ungefähr 85%, liegt, wie man es für die Polymerisation in THF in Gegenwart von Alkoxiden erwartet. Die hydrierten Polymere zeichnen sich durch die Abwesenheit der beiden Butadiensignale aus. Das Signal der Methoxygruppe des Methylmethacrylats liegt als scharfes Singulett bei 3,6 ppm.

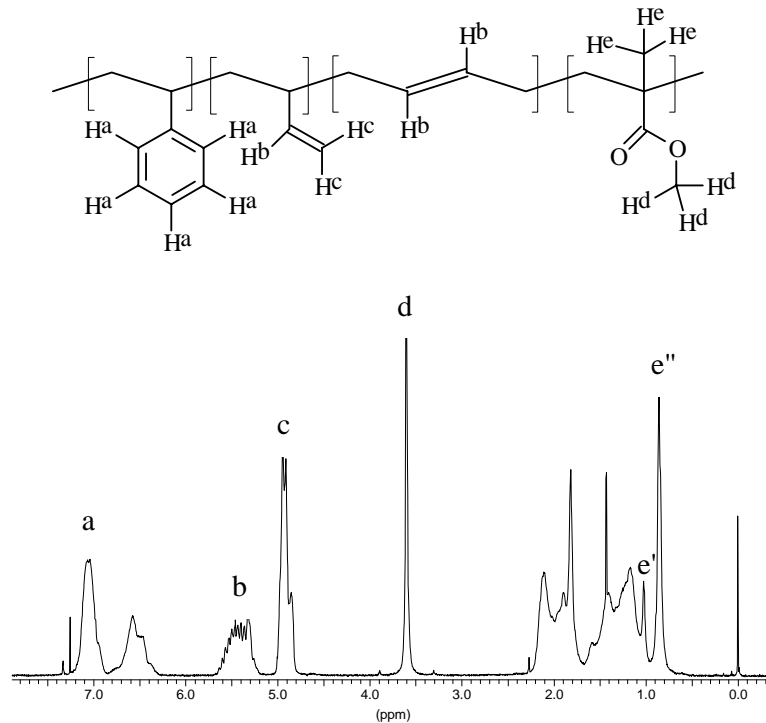


Abbildung 3-13. ¹H-NMR Spektrum von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ in $CDCl_3$. Alle nicht zugeordneten Protonen des Polymerrückgrats liegen im Bereich von 0,7 bis 2,3 ppm (e' = heterotaktische Triade, e'' = syndiotaktische Triade).

Die tert-Butylgruppe des PtBMA erscheint im Spektrum bei 1,4 ppm und ist überlagert von den aliphatischen Signalen des Polymerrückgrats. Daher kann es nicht sauber integriert werden. Da aber die gesamte PtBMA-Einheit mit 14 Protonen in dieser Peakgruppe vertreten ist, läßt sich sein Anteil durch Differenzbildung hinreichend genau bestimmen.

3.5.4. Übersicht über die synthetisierten Blockcopolymere

Die Tabelle 3-1 stellt alle in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere dar. Die Volumenbrüche ϕ_x werden nach folgenden Werten für die einzelnen Polymerdichten berechnet:

$$\rho_S = 1,052 \text{ g/cm}^3 \text{ nach}^{39}$$

$$\rho_B = 0,96 \text{ g/cm}^3 \text{ nach}^{39}$$

$$\rho_M = 1,15 \text{ g/cm}^3 \text{ nach}^{39}$$

$$\rho_T = 1,022 \text{ g/cm}^3 \text{ nach}^{40}$$

Tabelle 3-1. Zusammenstellung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymerer. w_X ist der Gewichtsbruch, ϕ_X der Volumenbruch der Komponente X. Die tiefgestellten Ziffern A, B und C beziehen sich jeweils auf den ersten, zweiten und dritten Block des Polymers. Bei Zweiblockcopolymeren entfällt die dritte Komponente C.

Polymer	$M_n^a)$	M_w/M_n	w_A	ϕ_A	w_B	ϕ_B	w_C	ϕ_C
$S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$	54	1,04	0,34	0,34	0,34	0,37	0,32	0,29
$S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$	162	1,02	0,34	0,33	0,44	0,47	0,23	0,20
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$	153	1,04	0,33	0,33	0,34	0,37	0,33	0,30
$S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$	102	1,04	0,43	0,44	0,14	0,16	0,43	0,40
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160\text{ b)}$	160	1,04	0,33	0,32	0,33	0,35	0,33	0,33
$S_{46}B_7T_{47}^{126\text{ b)}$	126	1,09	0,46	0,45	0,07	0,08	0,47	0,47
$B_{33}S_{35}M_{33}^{196}$	196	1,12	0,32	0,35	0,35	0,35	0,33	0,30
$S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$	153	1,04	0,33	0,33	0,34	0,37	0,33	0,30
$S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$	102	1,04	0,43	0,44	0,14	0,16	0,43	0,40
$S_{33}EB_{33}T_{33}^{160}$	160	1,04	0,33	0,32	0,33	0,35	0,33	0,33
$S_{49}M_{51}^{20}$	20	1,07	0,49	0,51	0,51	0,49	-	-
$S_{50}M_{50}^{38}$	38	1,08	0,50	0,52	0,50	0,48	-	-
$S_{50}M_{50}^{52}$	52	1,10	0,50	0,52	0,50	0,48	-	-
$S_{49}M_{51}^{116}$	116	1,04	0,49	0,51	0,51	0,49	-	-
$S_{71}M_{29}^{72}$	72	1,02	0,71	0,73	0,29	0,27	-	-
$S_{47}T_{53}^{103}$	103	1,03	0,47	0,46	0,53	0,54	-	-
$S_{42}T_{58}^{61}$	61	1,03	0,42	0,41	0,58	0,59	-	-
$S_{49}B_{51}^{87}$	87	1,01	0,49	0,47	0,51	0,53	-	-
$S_{69}B_{31}^{71}$	71	1,01	0,69	0,67	0,31	0,33	-	-
$B_{53}M_{47}^{94}$	94	1,03	0,53	0,57	0,47	0,43	-	-
$B_{50}T_{50}^{107}$	107	1,02	0,50	0,52	0,50	0,48	-	-
hT	93 ^{c)}	1,03	1	1	-	-	-	-

a) M_n wird hochgerechnet aus den GPC-Werten der Styrolprecursor und den Zusammensetzungen nach $^1\text{H-NMR}$. Bei Polymeren mit B als ersten Block wird M_n mittels Membranosmose bestimmt.

b) Während der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit synthetisiert.⁴¹

c) Das Molekulargewicht von hT wird durch GPC mittels universeller Kalibrierung bestimmt. Als Mark-Houwink-Konstanten werden die Werte $K(S) = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, $a(S) = 0,66$, $K(T) = 13,63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, $a(T) = 0,714$ verwendet.³⁹

Literatur

- ¹ Ziegler, K. *Angew. Chem.* 49, 499 (1936)
- ² Szwarc, M. *Nature*, 178, 1168 (1956)
- ³ Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956)
- ⁴ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. 'Anionic Polymerisation' Marcel Dekker, New York, 1996
- ⁵ Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1561 (1949)
- ⁶ Matyjaszewski, K.; Müller, A.H.E. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 38(1), 6 (1997)
- ⁷ Müller, A. H. E. in Eastmond, G.C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. (Hrsg.) 'Comprehensive Polymer Science' Vol. 3, S. 387 Pergamon Press, Elmsford (1989)
- ⁸ Figini, R.V. *Makromol. Chem.* 71, 193 (1964)
Figini, R.V. *Makromol. Chem.* 107, 170 (1967)
- ⁹ Litvinenko, G.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* 30, 1253 (1997)
- ¹⁰ Morton, M. 'Anionic Polymerization: Principles and Practice' Academic Press, New York, 1983
- ¹¹ Webster, O. W. *Science*, 252, 887 (1991)
- ¹² Eisenbach, C.D.; Schnecko, H.; Kern, W. *Makromol. Chem.* 176, 1587 (1975)
- ¹³ Bywater, S. *Adv. Polym. Sci.* 30, 89 (1979)
- ¹⁴ Bywater, S. in Eastmond, G.C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. (Hrsg.) 'Comprehensive Polymer Science' Vol. 3, S. 433, Pergamon Press, Elmsford (1989) (1989)
- ¹⁵ Bywater, S. in Mark, H.F.; Kroschwitz, J.I. (Hrsg.) 'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering' Vol. 2, (2. Aufl.), S. 1 Wiley and Sons, New York (1985)
- ¹⁶ H.-G. Elias, 'Polymere' Hüthig & Wepf Verlag, Zug, (1996)
- ¹⁷ Roovers, J. E. L.; Bywater, S. *Trans. Faraday Soc.* 62, 1876 (1966)
- ¹⁸ Fetters, L. J.; Morton, M. *Macromol. Synth.* 4, 77 (1972)
- ¹⁹ Bywater, S.; Worsfold, D. J. *J. Organometal. Chem.* 159, 229 (1978)
- ²⁰ Bywater, S. in J. E. McGrath (Hrsg.) 'Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms and Synthesis' ACS Symposium Series 166, S. 71, American Chemical Society, Washington, D.C. (1981)
- ²¹ Gourdenne, A.; Sigwalt, P. *Europ. Polym. J.* 3, 481 (1967)
- ²² Garton, A.; Bywater, S. *Macromolecules* 8, 694 und 697 (1975)
- ²³ Krappe, U. *Dissertation*, Mainz (1995)
- ²⁴ Graham, R. K.; Dunkelberger, D. L.; Goode, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 400 (1960)
- ²⁵ Schreiber, H. *Makromol. Chem.* 36, 86 (1960)
- ²⁶ Lochmann, L.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem.* 191, 1657 (1990)

- ²⁷ Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; Masuda, E.; Shinozaki, T. *Polym. Prepr.* 29 (2), 54 (1988)
Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakaoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K. *Makromol. Chem. Suppl.* 15, 16 (1989)
Ballard, D. G. H.; Bowles, R. J.; Haddleton, D. M.; Richards, S. N.; Sellers, R.; Twose, D. L. *Macromolecules* 25, 5907 (1992)
Schlaad, H.; Schmitt, B.; Müller, A.H.E. *Angew. Chem, Int. Ed.* 37, 1389 (1998)
- ²⁸ Nugay, N.; Nugay, T.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 35, 361 (1997)
Nugay, N.; Nugay, T.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 35, 1543 (1997)
Vuillemin, B.; Navarro, C. *Polym. Prepr.* 37(2), 628 (1996)
Maurer, A.; Marcarian, X.; Müller, A.H.E.; Navarro, C.; Vuillemin, B. *Polym. Prepr.* 38(1), 467 (1997)
Antoun, S.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* 30, 1556 (1997)
Creutz, S.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* 30, 5546 (1997)
Zundel, T.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* 31, 2433 (1998)
Zundel, T.; Zune, C.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* 31, 4089 (1998)
- ²⁹ Allen, R. D.; McGrath, J. E. *Polym. Prepr.* 25 (2), 9 (1984)
- ³⁰ Allen, R. D.; Long, T. E.; McGrath, J. E. *Polym. Bull.* 15, 127 (1986)
- ³¹ Long, T. E.; Subramanian, R.; Ward, T. C.; McGrath, J. E. *Polym. Prepr.* 27 (2), 258 (1986)
- ³² Auschra, C.; Stadler, R. *Polym. Bull.* 30, 257 (1993)
- ³³ Neumann, C. *Dissertation*, Mainz (1996)
- ³⁴ Rembaum, A.; Siao, S. P.; Indictor, N. *J. Polym. Sci.* 56, 17 (1962)
- ³⁵ Jung, K. *Dissertation*, Mainz (1996)
- ³⁶ Buding, H.; Thoermer, J.; Oppenheimer-Stix, J.; Liebrandt, F. *EP* 471,250 (1992); *CA* 116: 1960005
- ³⁷ McManus, N. T.; Rempel, G. L. *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* C35(2), 239 (1995)
- ³⁸ Auschra, C. *Dissertation*, Mainz, (1992)
- ³⁹ Brandrup, J.; Immergut, G. H. (Hrsg) *'Polymer Handbook'* (4. Aufl.) Wiley & Sons, New York (1999)
- ⁴⁰ Kaya, I.; Oezdemir, E. *Macromol. Rep.* A32(3), 369 (1995)
- ⁴¹ Goldacker, T. *Diplomarbeit*, Mainz (1997)

4. Reine Zweiblock- und ABC-Dreiblockcopolymere

Alle in dieser Arbeit synthetisierten und als Blendkomponente eingesetzten Blockcopolymere werden zuerst in reiner Form morphologisch untersucht. Dies dient später zur eindeutigen Identifizierung der gebildeten Überstrukturen und erleichtert die Interpretation der Strukturbildung.

Zunächst müssen geeignete Lösungsmittel zur Probenpräparation aus Lösung gefunden werden. Idealerweise ist das Lösungsmittel nicht-selektiv, verhält sich also in der Wechselwirkung mit allen Polymerblöcken gleich. In diesem Fall entmischen die Mikrophasen bei der gleichen Konzentration von einander und enthalten alle den gleichen Volumenanteil Lösungsmittel. Die nachfolgende Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt in allen Phasen gleichermaßen, so daß die Volumenbrüche konstant bleiben. Dadurch entsteht eine Gleichgewichtsmorphologie mit hohem Maß an langreichweitiger Ordnung, da während der Strukturbildung noch eine große Molekülbeweglichkeit herrscht. Da die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, die das geeignetste Maß für die Verträglichkeit von Lösungsmitteln und Polymeren darstellen, für die meisten Kombinationen nicht verfügbar sind, werden die von Hildebrand eingeführten *Löslichkeitsparameter* δ verwendet. Sie stellen für jedes Lösungsmittel und Polymer individuelle Größen dar, die Tabellenwerken entnommen werden können. Physikalisch lassen sie sich aus der kohäsiven Energiedichte ϵ ableiten.

$$\epsilon = \text{Error!} \quad (4-1)$$

Dabei ist U die molare Verdampfungsenergie und V das molare Volumen. Der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter ist definiert als:

$$\delta = \sqrt{\epsilon} = \left(\frac{-U}{V}\right)^{1/2} \quad (4-2)$$

Diese Löslichkeitsparameter der Komponenten A und B stehen über die van Laar-Hildebrand-Gleichung (4-3) in Zusammenhang mit den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern χ :¹

$$\chi_{AB} = \frac{V}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (4-3)$$

Das molare Volumen V ist hier das Bezugsvolumen des χ -Parameters. Meistens wird das mittlere molare Volumen der Segmente V_{AB} verwendet. Je unterschiedlicher die δ -Parameter sind, desto größer ist χ , d. h. umso unverträglicher sind die Segmente beider

Komponenten. Das gilt sowohl für zwei Polymere als auch für Polymer und Lösungsmittel. Im Gegensatz zu den Lösungsmitteln variieren die Werte der δ -Parameter der Polymere in den verschiedenen Veröffentlichungen und Nachschlagwerken stark. Daher sind vor allem die aus ihnen berechneten χ -Parameter stark fehlerbehaftet und können nur als ungefähre Anhalt verwendet werden.

Tabelle 4-1. Löslichkeitsparameter nach Hildebrand δ in steigender Reihenfolge und berechnete Segmentvolumina V für die verwendeten Polymerkomponenten und Lösungsmittel.

Polymer	$\delta^a) / (\text{MPa})^{1/2}$	$V^b) / \text{cm}^3/\text{mol}$	Lsgs.mittel	$\delta^c) / (\text{MPa})^{1/2}$
T	17,0	56,36	Toluol	18,2
B	17,5	139,14	MEK ^{d)}	18,5
S	18,5	99,00	CHCl ₃ ^{e)}	19,0
M	19,0	87,06		

a) δ -Werte aus ¹. In älteren Veröffentlichungen finden sich die δ -Parameter noch in der Einheit $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 2,046 \text{ MPa}^{1/2}$. b) Die molaren Segmentvolumina errechnen sich aus den Molekulargewichten der Wiederholungseinheiten und den Polymerdichten (Kapitel 3.5.4). c) δ -Werte aus ⁸, d) MEK = Methyläthylketon = Butanon, e) CHCl₃ = Chloroform.

Von T finden sich nur theoretisch berechnete δ -Werte. Um die Löslichkeit und andere Eigenschaften von PtBMA zu testen, wird anionisch ein Homopoly(tert-butylmethacrylat) (hT) synthetisiert. Obwohl der niedrige δ -Parameter von PtBMA ($17,0 \text{ MPa}^{1/2}$) eine schlechte Löslichkeit voraussagt, löst sich hT außer in den gängigen Polymerlösungsmitteln wie den oben aufgeführten auch in typischen Fällungsmitteln wie Isopropanol ($\delta = 23,5 \text{ MPa}^{1/2}$) und Ethanol ($\delta = 26,0 \text{ MPa}^{1/2}$) als klare Lösung, in Methanol ($\delta = 29,7 \text{ MPa}^{1/2}$) und n-Hexan ($\delta = 14,9 \text{ MPa}^{1/2}$) bildet sich eine leicht trübe Lösung. Lediglich in Wasser ist hT unlöslich. Offensichtlich ist T sowohl in unpolaren als auch in polaren Medien besser löslich als die anderen Komponenten. Das zeigt die bedingte Verwendbarkeit der Löslichkeitsparameter.

Wie schwierig es ist, mit den eindimensionalen δ -Parametern die Löslichkeitseigenschaften richtig zu beschreiben, zeigen auch die Beispiele Chloroform und MEK. Den Werten in Tabelle 4-1 zufolge sollte MEK mit dem gleichen δ -Wert wie S, der zwischen denen von B und M liegt, ein ausgewogenes Lösungsmittel für SBM-Dreiblockcopolymer sein. Dagegen sollte Chloroform mit seinem δ -Wert, der der M-Phase entspricht, ein selektives Lösungsmittel sein, das die M-Phase insbesondere gegenüber B bevorzugt. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall. Chloroform ist ein unselektives Lösungsmittel,

das bei den meisten Untersuchungen über SBM-Dreiblockcopolymere zur Präparation von Gleichgewichtsstrukturen verwendet wird.² Dagegen ist MEK ein ausgesprochen schlechtes Lösungsmittel für die B-Phase. Dies liegt an der größeren Polarität des MEK gegenüber Chloroform, die in den eindimensionalen Hildebrand-Parametern nicht berücksichtigt wird.³ In dieser Arbeit wird Chloroform daher als unselektives Lösungsmittel zur Präparation von Strukturen verwendet, die nahe des thermodynamischen Gleichgewichts liegen. Trotzdem sind kinetisch bedingte Strukturen nicht ausgeschlossen. Toluol dient als selektiv gutes Lösungsmittel für B und schlechtes für M, MEK dagegen umgekehrt als gutes für M und schlechtes für B.

Nach Gleichung 4-3 wird mit den Werten aus Tabelle 4-1 der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} der verwendeten Polymerkomponenten berechnet. Als mittleres Segmentvolumen V_{AB} wird das arithmetische Mittel beider molarer Volumina verwendet. Dabei wird von $\phi_A = \phi_B$ ausgegangen, eine eventuelle Asymmetrie der Zusammensetzung bleibt unberücksichtigt. T entspricht der Temperatur, bei der die Strukturbildung erfolgt. Hier wird die jeweils höhere Glasübergangstemperatur T_g genommen, da sich die entsprechende Phasengrenze nach dem Tempern beim Abkühlen unter die höheren T_g nicht mehr verändern kann. Die verwendeten Werte sind: $T_g(S) = 398 \text{ K}$, $T_g(M) = T_g(T) = 418 \text{ K}$.

Tabelle 4-2. Mittlere molare Segmentvolumina V_{AB} für symmetrische Zweiblockcopolymere und aus Tabelle 4-1 mit Gleichung 4-3 berechnete Wechselwirkungsparameter χ_{AB} .

Polymerkombination	V_{AB} / cm^3	χ_{AB} (berechnet) a)	χ_{AB} (Literatur)
S-B	77,68	(0,053)	0,061 ⁴
S-M	93,03	(0,006)	0,030 ⁴
S-T	119,07	(0,034)	0,025 ⁵
B-M	71,71	0,083	-
B-T	97,75	0,007 ⁶	-
M-T	113,10	0,073	-

a) Bezugsvolumen ist V_{AB} .

Da für χ_{SB} (mit 90% 1,2 im B), χ_{SM} und χ_{ST} experimentell bestimmte Werte existieren, werden diese statt der berechneten verwendet. Während die Übereinstimmung bei χ_{SB} und χ_{ST} relativ gut ist, zeigt sich bei χ_{SM} eine deutliche Abweichung. Offensichtlich ist die

Berechnung der Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsparametern, wie schon vermutet, stark fehlerbehaftet.

Es fällt auf, daß T anders als M unverträglicher mit S ist als mit B ($\chi_{ST} > \chi_{BT}$, dagegen $\chi_{SM} < \chi_{BM}$).⁶ Daher ist zu erwarten, daß B ein viel stärkeres Bestreben hat, S und T von einander zu trennen als S und M. Dort kommt es zu den bekannten SBM-Morphologien mit S-M-Grenzfläche (lc, ls), obwohl keine entsprechende Blockverknüpfung gegeben ist. Diese sind im Fall von SBT-Dreiblockcopolymeren nicht oder bei anderen Zusammensetzungen zu erwarten.

Die Präparation der Proben aus Lösung erfolgt durch langsames Eintrocknen einer 15 %igen Lösung über einen Zeitraum von ca. 2 Wochen. Bei der Präparation von Blendproben werden beide Polymere gemeinsam eingewogen und gelöst. Um die Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten, wird die Lösung vor dem langsamen Eintrocknen über Nacht gerührt. Bei der Anwesenheit von Polybutadien in der Probe wird zum Verhindern von radikalischer Vernetzung 1 wt% bzgl. der Polymermasse 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Stabilisator der Lösung beigefügt. Die trockenen Proben werden in vac. getempert, wobei letzte Lösungsmittelreste verdampfen und die Phasentrennung der Mikrophasen vervollständigt wird (zur Diskussion des Einflusses des Temperns auf die Morphologie siehe unten). Proben mit S, B und M werden nach einem etablierten Verfahren⁷ 6 h bei 180°C getempert. Unter diesen Bedingungen tritt weder Abbau noch Vernetzung auf. Nicht bekannt ist dagegen, welchen Temperaturen die T-haltigen Proben ausgesetzt werden können. Hier besteht die Gefahr, daß die Estergruppe thermisch Isobutylene und Wasser eliminieren kann. Dabei entsteht das Anhydrid:

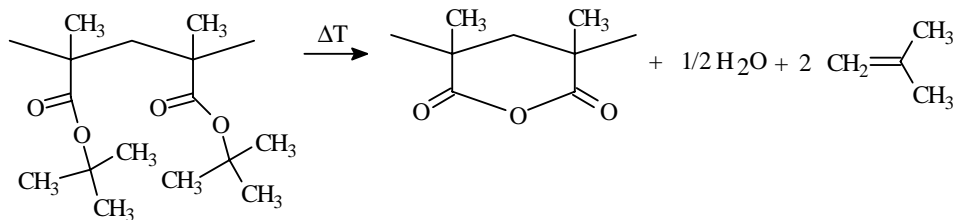


Abbildung 4-1. Thermische Eliminierung von Isobutylene und Wasser aus der tert. Butylestergruppe des PtBMA.

Um die genaue Temperatur zu ermitteln, bei der diese Reaktion einsetzt, wird hT in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht.

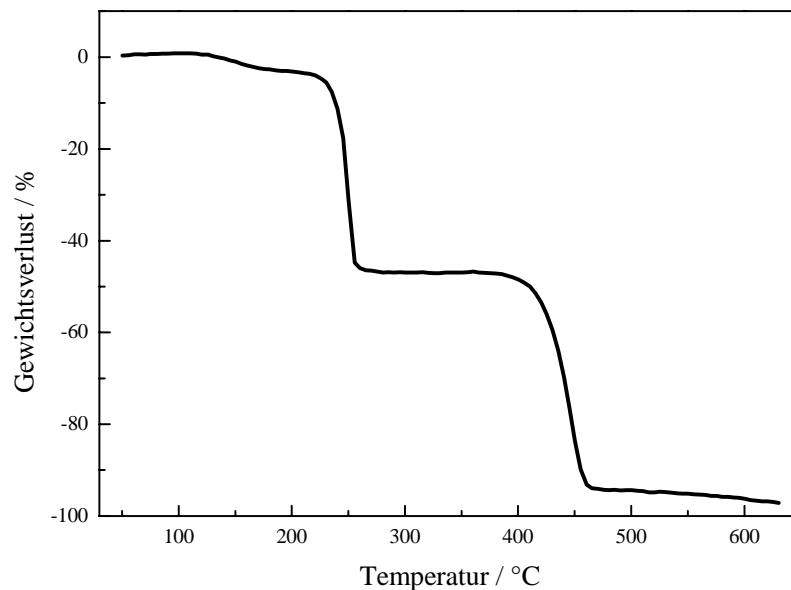


Abbildung 4-2. Thermogravimetrische Abbaukurve von hT (N_2 , Heizrate $10\text{ }^\circ\text{C/min}$).

Man sieht in der TGA-Kurve einen ersten breiten Gewichtsverlust um 3 % bei ca 120°C . Da das hT nur in Wasser zu fällen war, werden organische Verunreinigungen wie Restmonomere oder DPE aus dem Polymer bei dessen Aufarbeitung nicht quantitativ entfernt. Sie verursachen zusammen mit dem trotz Trocknung in vac. noch verbliebenem Wasser diesen Massenverlust von ca. 3 %. Bei 200°C setzt die Isobutylen-Eliminierung ein. Der Gewichtsverlust von 45,3 % stimmt sehr gut mit dem theoretisch erwarteten Wert von 45,8 % überein. Das entstandene Polymethacrylsäureanhydrid zersetzt sich fast vollständig ab 380°C .

Der Glasübergang für syndiotaktisches Poly(tert-butylmethacrylat) wird in der Literatur mit 114°C , der von ataktischen mit 118°C angegeben.⁸ Da unter den gewählten Synthesebedingungen neben heterotaktischen hauptsächlich syndiotaktische Triaden entstehen (siehe Kapitel 3.1.3), wird der T_g der reinen T-Blöcke zwischen diesen Werten liegen. Das Polymer hT erwies sich als so spröde, daß es rheologisch nicht gemessen werden kann. Bei $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$, $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ und $B_{50}T_{50}^{107}$ werden die Werte 122°C , 114°C und 113°C gemessen (siehe unten).

Um die Eliminierungsreaktion zu vermeiden, die bei intermolekularer Reaktion neben der chemischen Veränderung auch eine Vernetzung bewirkt, werden Proben mit Poly(tert-butylmethacrylat) nur bei 150°C für 12 h getempert. Bei dieser Temperatur wird der T_g von T noch deutlich überschritten.

Neben der Probenpräparation aus Lösung werden sowohl Mischungen als auch die reinen Blockcopolymeren durch Schmelzpressen präpariert. Das geschieht in allen Fällen bei 150°C für 45 min. Um zu vermeiden, daß das Material schon vor dem Schmelzpressen eine langreichweitige Ordnung aufweist, wird nur ausgefälltes Polymer verwendet, nicht jedoch zuvor lösungspräparierte Proben. Bei Blends werden die beiden Polymere vorher gemeinsam in THF gelöst und in Isopropanol (oder Methanol bei Blockcopolymeren mit T) gefällt und getrocknet. Diese Mischungen werden wie die reinen Polymere schmelzgepreßt. Zwar kann auch der Fällungsprozeß nicht verhindern, daß sich die Mikrophasen teilweise trennen, doch weisen sie vermutlich nach dem Fällen keine Fernordnung auf. Für den ähnlich schnell ablaufenden spin casting-Prozeß wiesen Russell und Mitarbeiter⁹ bei einem SM-Zweiblockcopolymer eine Phasenseparation ohne Fernordnung nach. Geordnete Mikrophasen ließen sich in diesen dünnen Filmen durch Tempern erzielen.

4.1. Reine Zweiblockcopolymeren

4.1.1. Polystyrol-block-polymethylmethacrylat-Zweiblockcopolymeren (SM)

Es wurden vier symmetrische und ein unsymmetrisches SM-Zweiblockcopolymer synthetisiert. Zunächst werden die Unverträglichkeiten $\chi_{SM}N_{eff}$ berechnet. Die effektiven Polymerisationsgrade N_{eff} ergeben sich aus den mittleren Segmentvolumina V_{SM} , die dem Flory-Huggins-Parameter χ_{SM} zugrunde liegen. Dazu wird aus dem arithmetischen Mittelwert ρ_{MS} der Dichten ρ_S und ρ_M beider Komponenten und dem Molekulargewicht $M_n(SM)$ das molare Volumen $V_{polym.} = M_n(SM)/\rho_{SM}$ des SM-Zweiblockcopolymeren berechnet. Da die Dichten der vorkommenden Komponenten ähnlich sind, ist der Fehler auch bei asymmetrischen Zweiblockcopolymeren klein.

$$N_{eff} = \frac{V_{polym.}}{V_{SM}} \quad (4-4)$$

Tabelle 4-3. Effektive Polymerisationsgrade N_{eff} , Unverträglichkeiten $\chi_{\text{SM}N_{\text{eff}}}$ und mit TEM und SAXS bestimmte Morphologie der SM-Zweiblockcopolymeren.

Polymer	N_{eff}	$\chi_{\text{SM}N_{\text{eff}}}$	Morphologie
$S_{49}M_{51}^{20}$	195	5,87	homogen
$S_{50}M_{50}^{38}$	371	11,16	Lamellen ^{a)}
$S_{50}M_{50}^{52}$	508	15,29	Lamellen ^{a)}
$S_{49}M_{51}^{116}$	1135	34,09	Lamellen ^{a)}
$S_{69}M_{31}^{72}$	703	21,15	ohne Fernordnung ^{b)}

a) aus CHCl_3 , Toluol und MEK

b) "ohne Fernordnung" bedeutet hier wie im Folgenden, daß die Phasen zwar mikrophasensepariert sind, aber keine regelmäßige Geometrie und Periodizität aufweisen.

Die berechneten Unverträglichkeiten der symmetrischen SM-Blockcopolymeren liegen bis auf $S_{49}M_{51}^{20}$ alle oberhalb von 10,5 und sind nach der Leibler-Theorie entmischt, wenn auch im Fall von $S_{50}M_{50}^{38}$ nur schwach. Die Unverträglichkeiten der Polymere kann man in das von Matsen und Bates berechnete Phasendiagramm eintragen, wobei man berücksichtigen muß, daß dieses für gleiche Kuhlängen der beiden Komponenten berechnet wurde. Vorhersagen der Morphologien sind daher in der Nähe der Phasengrenzen nicht möglich.

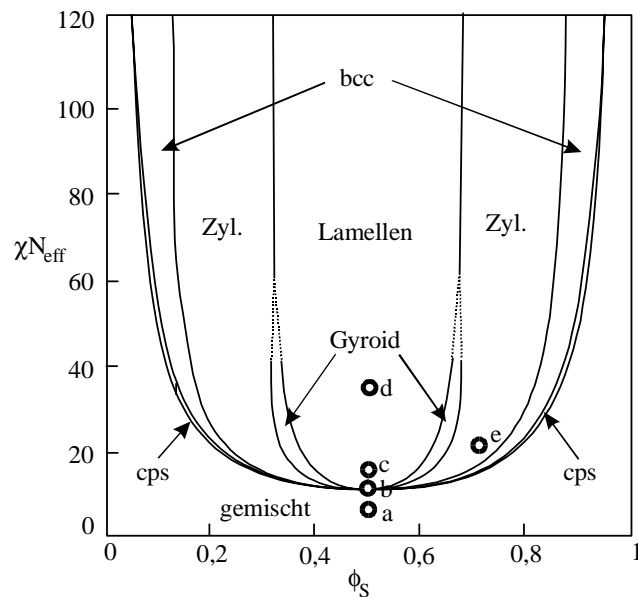


Abbildung 4-3. Lage der SM-Zweiblockcopolymerer im berechneten Phasendiagramm nach Matsen und Bates.¹⁰ $a = S_{49}M_{51}^{20}$, $b = S_{50}M_{50}^{38}$, $c = S_{50}M_{50}^{52}$, $d = S_{49}M_{51}^{116}$, $e = S_{69}M_{31}^{103}$.

Nach der Lage der Unverträglichkeiten im berechneten Phasendiagramm erwartet man, daß $S_{49}M_{51}^{20}$ gemischt vorliegt, während $S_{50}M_{50}^{38}$ und $S_{50}M_{50}^{52}$ schwach ausgeprägte und $S_{49}M_{51}^{116}$ deutliche Lamellen bilden. Das unsymmetrische SM liegt im Bereich, für den hexagonale Zylinder als stabilste Struktur berechnet wurden. Tatsächlich kann man im TEM für das kürzeste SM keine Struktur ausmachen, während die drei höhermolekularen SM eine lamellare Morphologie mit der Sequenz -S-M- aufweisen. Typische TEM-Abbildungen der lamellaren SM-Morphologie sind in Abbildung 4-4 wiedergegeben.

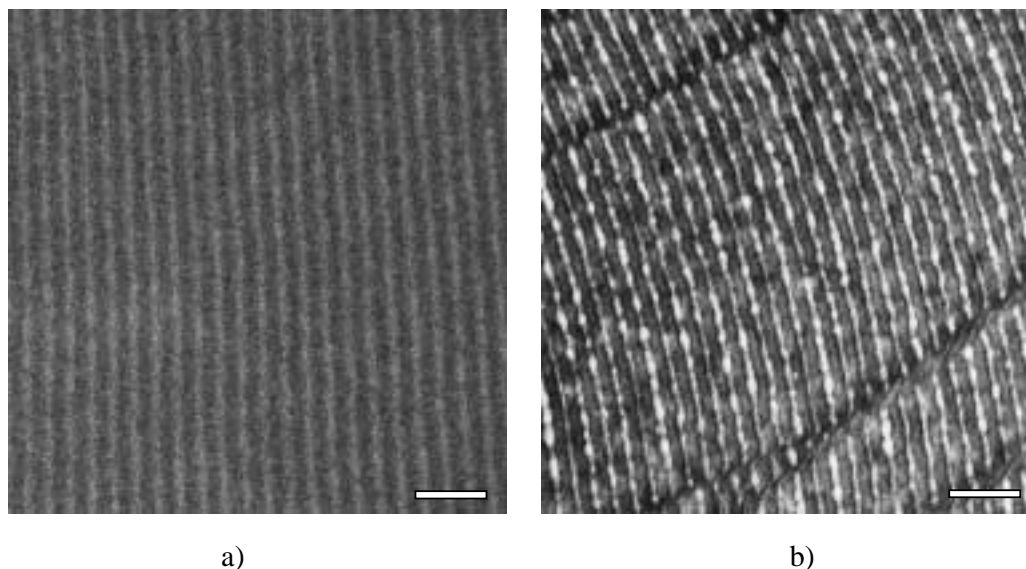


Abbildung 4-4. TEM-Abbildungen von $S_{49}M_{51}^{116}$ (CHCl_3) (Balken entsprechen 100 nm): a) Kontrastierung mit OsO_4 : S ist grau, M weiß. b) Kontrastierung mit RuO_4 : S ist schwarz, M weiß.

Man sieht mit beiden Kontrastierungsmethoden deutlich, daß die hellen M-Lamellen dünner sind als die S-Schichten. Das liegt, wie in Kapitel 2.1.6 erläutert, am Abbau des PMMA im Elektronenstrahl des TEM, es handelt sich also um ein rein methodisches Artefakt. Zur quantitativen Bestimmung werden alle mit TEM und SAXS bestimmten Langperioden D_{TEM} und D_{SAXS} in Kapitel 4.3 ausgewertet.

Bei allen drei lamellaren SM stellt sich diese Morphologie sowohl in CHCl_3 , Toluol und in MEK ein. Es wurden keine schmelzgepreßten Proben untersucht. Die Langperioden D lassen sich aus den parallelen Projektionen abmessen. Dazu wird der Mittelwert aus verschiedenen Aufnahmen genommen, bei denen die Breite von mehreren Perioden (typischerweise 10) gemessen wurde. Da die Stauchung der Struktur durch das Ultramikrotom die Abstände wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben verfälscht, sind die Werte für

D_{TEM} stark fehlerbehaftet (siehe Kapitel 4.3). Genauer erfolgt die Bestimmung von D durch SAXS:

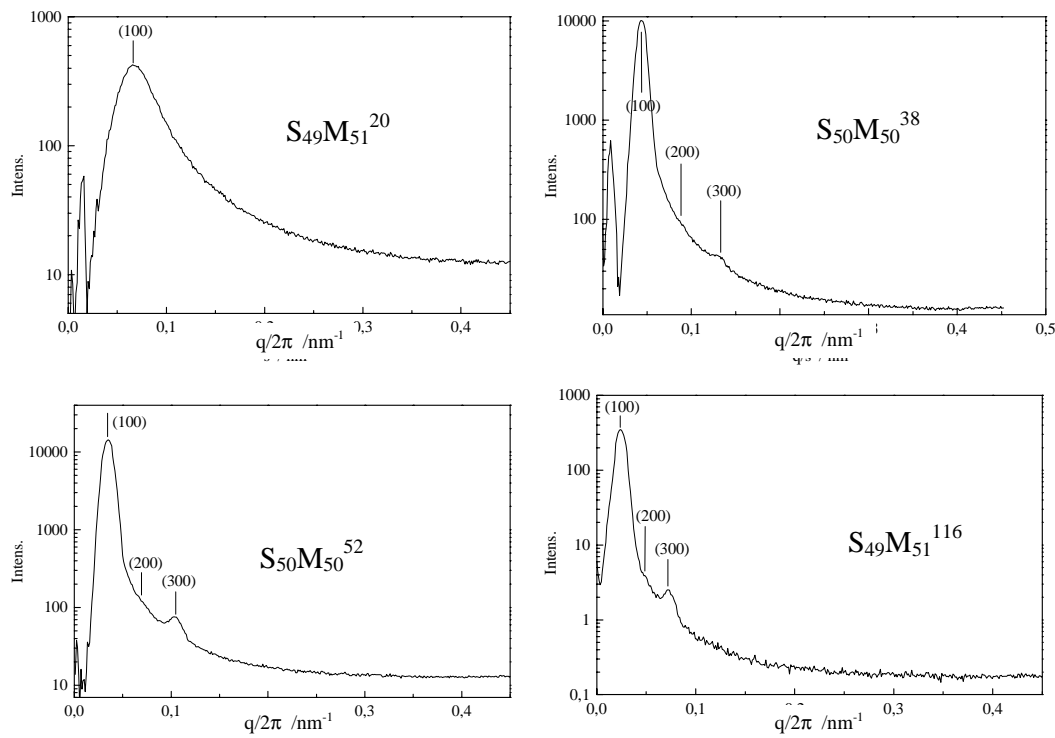


Abbildung 4-5. SAXS-Streukurven der vier symmetrischen SM-Blockcopolymeren. Eingezeichnete Reflexlagen sind berechnet aufgrund der mittleren Langperioden aus dem 1. und 3. Signal (Tabelle 4-4). Aufgrund der gleichen Schichtdicken der S- und M-Lamellen sind die Reflexe mit geradzahligem Ordnung ausgelöscht.

Die Streukurve von $S_{49}M_{51}^{20}$ zeigt nur einen breiten Reflex bei umgerechnet 15,2 nm und keine höheren Ordnungen. Es handelt sich um die von Leibler theoretisch beschriebene Korrelation der beiden Phasen im ungeordneten Zustand.¹¹ Da diese Korrelation nicht langreichweitig ist, sondern sich nur auf die Dimensionen der Polymerkette beschränkt, finden sich keine höheren Ordnungen. Die anderen Streukurven zeigen jeweils zwei Signale, die den Reflexen (100) und (300) entsprechen. Der Reflex (200) ist nur als Schulter zu erkennen. In einer lamellaren Struktur mit zwei gleich dicken Schichten sind alle geradzahligem Ordnungen ausgelöscht. Daher sieht man auch den 4. Reflex nicht, alle höheren Signale sind zu schwach, um in der Streukurve sichtbar zu sein. Die Langperioden D werden aus den Reflexen (100) und (300) bestimmt.

Tabelle 4-4. Langperioden der SM-Zweiblockcopolymere ermittelt durch SAXS und Ausmessen der Lamellenabstände in TEM-Abbildungen.

Polymer	$D_{\text{SAXS}} / \text{nm}$	$D_{\text{TEM}} / \text{nm}$
$S_{49}M_{51}^{20}$	15,2	-
$S_{50}M_{50}^{38}$	22,6	17
$S_{50}M_{50}^{52}$	28,8	25
$S_{49}M_{51}^{116}$	41,9	36

Die aus TEM-Aufnahmen bestimmten Werte liegen ausnahmslos unter denen aus den Streukurven. Das liegt am oben erwähnten Abbau der PMMA-Phasen.

Die theoretischen Beschreibungen (Kapitel 1.2.2) von Zweiblockcopolymer-Morphologien sagen bestimmte exponentielle Zusammenhänge zwischen dem Polymerisationsgrad N und dem Lamellenabstand D voraus. Trägt man die mit SAXS ermittelten D -Werte gegen die effektiven Polymerisationsgrade N_{eff} doppelt-logarithmisch auf, so erhält man einen linearen Anstieg:

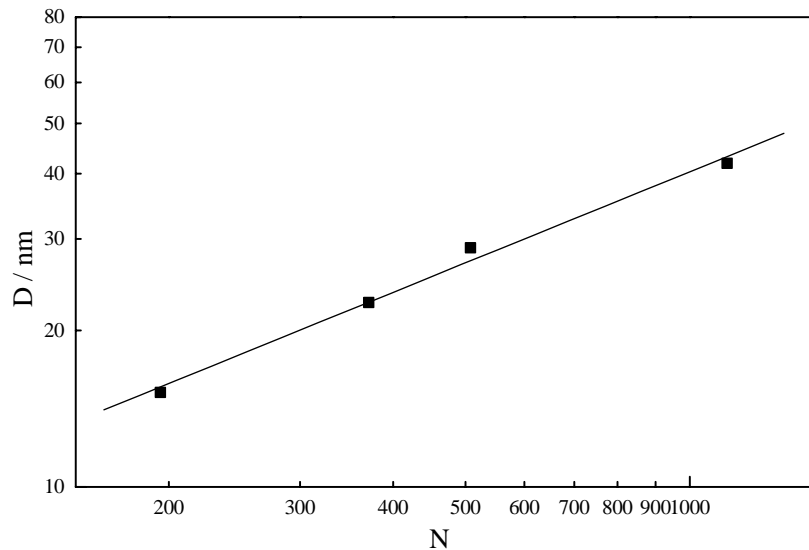


Abbildung 4-6. Doppeltlogarithmische Auftragung der lamellaren Langperioden D gegen die effektiven Polymerisationsgrade N_{eff} . Steigung 0,583, $r = 0,996$.

Aus der linearen Regression in Abbildung 4-6 ($r = 0,996$) erhält man den Exponenten von N_{eff} :

$$D \sim N_{\text{eff}}^{0,583}$$

Der Exponent 0,583 liegt zwischen den Werten für das WSL (1/2) und das SSL (2/3). Das deckt sich mit den χN -Werten der SM-Zweiblockcopolymeren von rund 6 bis 21. Die in dieser Arbeit verwendeten SM-Zweiblockcopolymeren befinden sich also im Bereich zwischen SSL und WSL.

Anders als die symmetrischen SM-Zweiblockcopolymeren zeigt das unsymmetrische $S_{71}M_{29}^{72}$ keine langreichweitig geordnete Gleichgewichtsmorphologie. Nach der Lage im Phasendiagramm (Abbildung 4-3) erwartet man Zylinder aus M. In der TEM-Abbildung der RuO_4 -kontrastierten Probe (Abbildung 4-7 a) erkennt man undeutlich runde und längliche helle Objekte. Es handelt sich um ein ungeordnetes Netzwerk aus M-Mikrodomänen. Eine hexagonale Zylindermorphologie wird ebenso wenig beobachtet, wie ein geordnetes Gyroidgitter. Die Streukurve (Abbildung 4-7 b) zeigt nur eine Schulter bei umgerechnet ca. 22 nm im abfallenden Bereich vom Beamstop (66 nm), der trotz abgezogener Untergrundmessung die Streukurve dominiert.

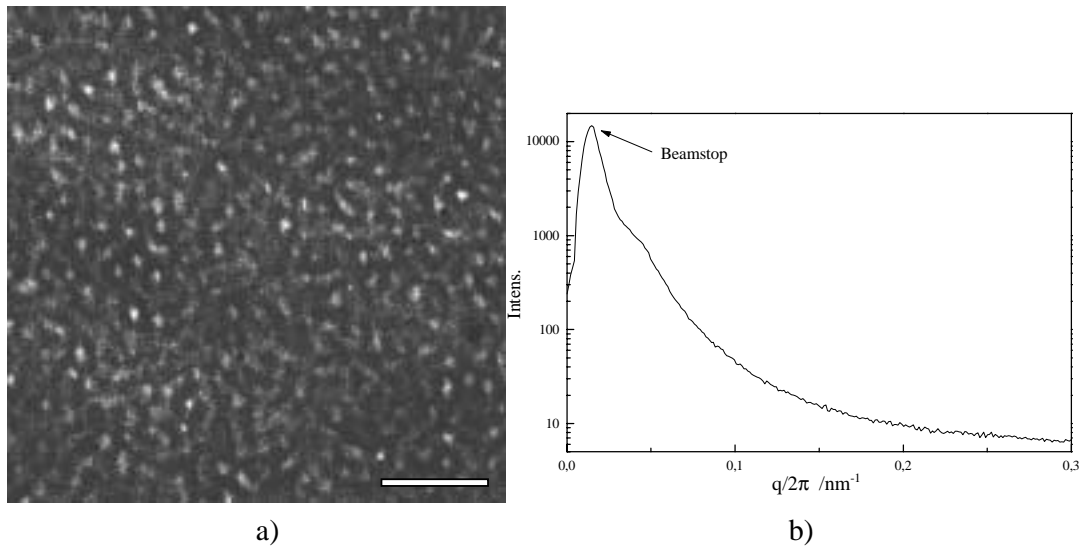


Abbildung 4-7. a) TEM-Abbildung von $S_{71}M_{29}^{72}$, (RuO_4 , Balken = 100 nm): undeutliche, eventuell zylindrische oder sphärische Objekte, keine Lamellen. b) SAXS-Streukurve von $S_{71}M_{29}^{72}$: Neben dem Beamstop ist nur eine Schulter zu erkennen.

Daß die Ordnung der Mikrophasen von $S_{71}M_{29}^{72}$ nicht besonders gut ausgeprägt ist, kann mit dem niedrigen χN -Wert und der Asymmetrie zusammenhängen, die bewirken, daß sich $S_{71}M_{29}^{72}$ in der Nähe des ungeordneten Bereichs im Phasendiagramm befindet. Die energetischen Unterschiede der verschiedenen Strukturen sind dort offensichtlich so klein, daß keine Morphologie bevorzugt gebildet wird. Da sich mit $S_{71}M_{29}^{72}$ bei allen untersuchten Blends keine geordneten Überstrukturen erzielen lassen, ist die Struktur des reinen Zweiblockcopolymeren nicht von großer Bedeutung für die weiteren Untersuchungen. Es wird daher auf eine genauere Untersuchung der reinen Morphologie verzichtet.

4.1st2. Polystyrol-block-poly(tert-butylmethacrylat)- Zweiblockcopolymerere (ST)

Es wurden zwei annähernd symmetrische ST-Zweiblockcopolymerere synthetisiert, $S_{42}T_{58}^{61}$ und $S_{47}T_{53}^{103}$. Wie bei den SM-Zweiblockcopolymereren werden auch hier zunächst die χN -Werte berechnet.

Tabelle 4-5. Effektive Polymerisationsgrade N_{eff} , Unverträglichkeiten $\chi_{ST}N_{eff}$ und mit TEM bestimmte Morphologie der ST-Zweiblockcopolymerere.

Polymer	N_{eff}	$\chi_{ST}N_{eff}$	Morphologie
$S_{42}T_{58}^{61}$	494	23,73	Lamellen ^{a)}
$S_{47}T_{53}^{103}$	834	40,06	Lamellen ^{a)}

a) aus $CHCl_3$, Toluol und MEK.

Die größere Unverträglichkeit von S und T bewirkt anders als bei SM auch bei kleiner Molmasse einen großen χN -Wert. Beide Polymerere befinden sich im lamellar geordneten Bereich des von Matsen und Bates berechneten Phasendiagramms:

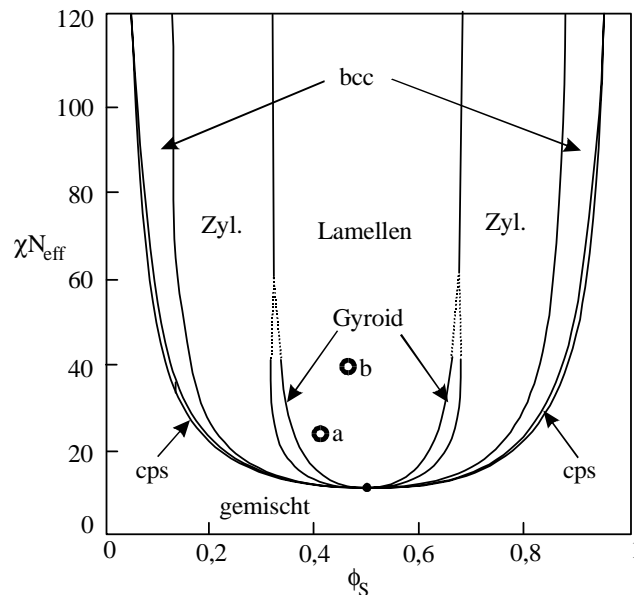


Abbildung 4-8. Lage der ST-Zweiblockcopolymerere im berechneten Phasendiagramm nach Matsen und Bates.¹⁰ $a = S_{42}T_{58}^{61}$, $b = S_{47}T_{53}^{103}$.

Die Untersuchung mit SAXS ist hier nicht möglich, da die Elektronendichten von S ($\rho_e(S) = 0,566 \text{ mol/cm}^3$) und T ($\rho_e(T) = 0,561 \text{ mol/cm}^3$) sehr ähnlich sind. Dadurch ist der Streukontrast zu gering für das Auftreten von Reflexen (siehe Kapitel 2.2.4).

Durch TEM (nicht gezeigt) wird die lamellare Struktur beider Polymere aus allen drei verwendeten Lösungsmitteln (CHCl_3 , Toluol und MEK) eindeutig nachgewiesen. Wie bei den lamellaren SM-Zweiblockcopolymeren reicht auch hier die Selektivität der Lösungsmittel nicht aus, um die Strukturbildung zu stören oder eine andere Morphologie zu erzeugen. Als Langperioden ergeben sich für $\text{S}_{42}\text{T}_{58}^{61}$ 20 nm und für $\text{S}_{47}\text{T}_{53}^{103}$ 31 nm.

4.1.3. Polystyrol-block-polybutadien-Zweiblockcopolymer (SB)

Es wurden zwei SB-Blockcopolymeren synthetisiert, ein annähernd symmetrisches $\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ und ein asymmetrisches $\text{S}_{69}\text{B}_{31}^{71}$. Der 1,2-Anteil im Polybutadien beträgt hier wie bei allen Polymeren, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden ca. 90 %. Auch hier werden zunächst die Unverträglichkeiten ermittelt und in das theoretische Phasendiagramm eingetragen.

Tabelle 4-6. Effektive Polymerisationsgrade N_{eff} , Unverträglichkeiten $\chi_{\text{SB}}N_{\text{eff}}$ und mit TEM bestimmte Morphologie der SB-Zweiblockcopolymeren.

Polymer	N_{eff}	$\chi_{\text{SB}}N_{\text{eff}}$	Morphologie
$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$	1113	67,55	Lamellen ^{a)}
$\text{S}_{69}\text{B}_{31}^{71}$	909	55,17	Gyroid ^{b)}

a) Aus CHCl_3 , Toluol, MEK und schmelzgepreßt.

b) Aus CHCl_3 , die beiden anderen Lösungsmittel werden nicht untersucht.

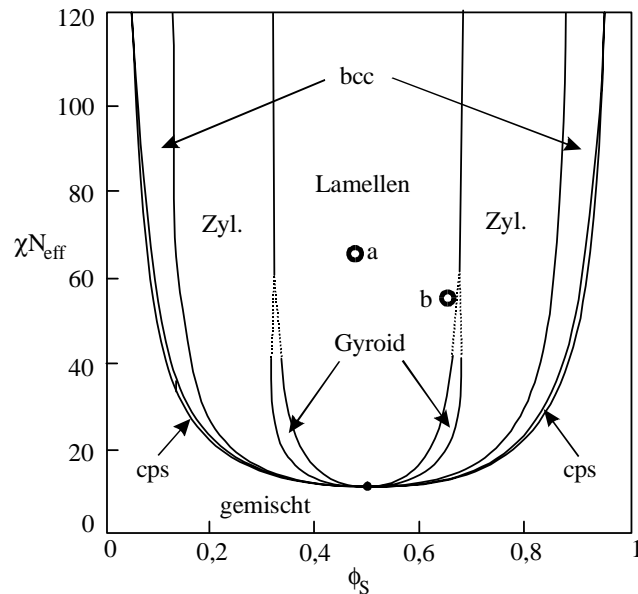


Abbildung 4-9. Lage der SB-Zweiblockcopolymeren im berechneten Phasendiagramm nach Matsen und Bates.¹⁰ $a = \text{S}_{49}\text{B}_{51}^{103}$, $b = \text{S}_{69}\text{B}_{31}^{71}$.

Das symmetrische SB-Zweiblockcopolymer zeigt in TEM (nicht gezeigt) und SAXS (Abbildung 4-10) wie erwartet eine lamellare Morphologie. Die aus CHCl_3 präparierte Probe zeigt auffallend viele, gut ausgeprägte Signale, wobei auch die geradzahigen Ordnungen erscheinen (Die Volumenbrüche sind nicht vollkommen symmetrisch). Um einen eventuellen Einfluß des Lösungsmittels auf die Langperiode zu untersuchen, wird neben der aus CHCl_3 präparierten (Abbildung 4-10 a) zusätzlich eine schmelzgepreßte Probe von $\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ mit SAXS untersucht (Abbildung 4-10 b). Die schmelzgepreßte Probe ist erwartungsgemäß weniger hoch geordnet und zeigt nur drei Reflexe. Ihre Langperiode deckt sich aber ungefähr mit der der aus Lösung präparierten Probe. Die Langperioden betragen 32.8 nm (CHCl_3) und ca. 35 nm (Schmelze). Verglichen mit den Langperioden der SM-Blockcopolymeren, aber auch mit denen von BM und BT (siehe unten), erwartet man für $\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ eigentlich eine größere Langperiode. Die Gründe für diese Abweichung konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Aus den TEM-Abbildungen läßt sich ein Wert von ca. 36 nm ablesen.

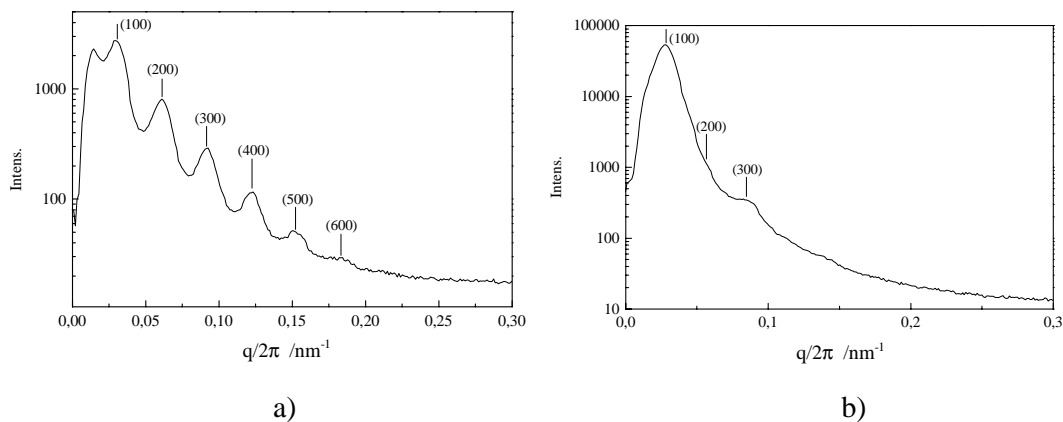
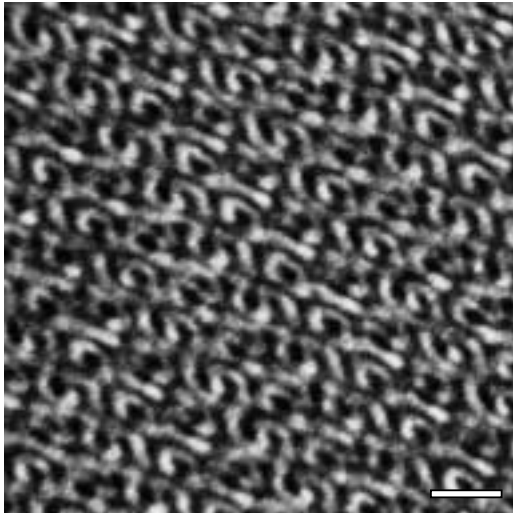
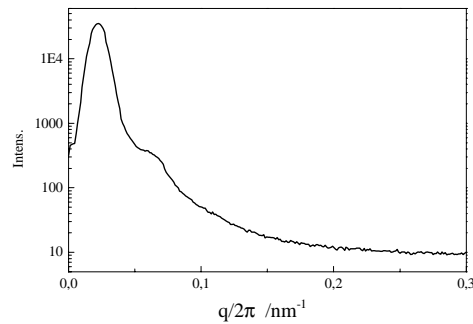


Abbildung 4-10. SAXS-Streukurven von $\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$. a) aus CHCl_3 präpariert. b) schmelzgepreßt.

Man erkennt im Phasendiagramm (Abbildung 4-9), daß $\text{S}_{69}\text{B}_{31}^{71}$ in einem Bereich liegt, bei dem die Stabilität der Gyroidstruktur nicht mehr berechnet wurde. Durch TEM (Abbildung 4-11) wird für dieses SB-Zweiblockcopolymer das typische Erscheinungsbild einer Gyroidmorphologie nachgewiesen. Bei Zweiblockcopolymeren ist die Gyroidmorphologie neben Kugeln, Zylindern und Lamellen als Gleichgewichtsmorphologie allgemein anerkannt. Daher wird anders als bei den co-kontinuierlichen Strukturen mit ABC-Dreiblockcopolymeren auf eine nähere Untersuchung durch Vergleich der TEM-Abbildungen mit simulierten Projektionen verzichtet.



a)



b)

Abbildung 4-11. a) TEM-Abbildung von $S_{69}B_{31}^{72}$ ($CHCl_3$) (OsO_4 , Balken = 100 nm). b) SAXS Streukurve von $S_{69}B_{31}^{72}$.

Die beiden in der Streukurve auftretenden Signale lassen sich nicht einer einzigen Struktur zuordnen. Der erste stärkere Reflex entspricht 45,5 nm, die Schulter ungefähr 17 nm. Eines der beiden Signale kann eine Überlagerung des ersten und dritten Reflexes der Gyroidmorphologie sein. Das Gyroiddoppelgitter hat nur sehr schwache, eng bei einander liegende Reflexe (siehe Kapitel 2, Tabelle 2-2), die bereits bei sehr viel kleineren Zweiblockcopolymeren schwierig aufzulösen sind.¹² Eventuell koexistiert neben der Gyroidmorphologie eine weitere Struktur, entweder Zylinder oder Lamellen. Beide haben sehr viel intensivere Beugungssignale als der Gyroid. Daher kann eine von ihnen auch als extremer Unterschuß noch einen Beugungsreflex liefern, obwohl sie in den mit TEM untersuchten Stellen der Probe nicht gefunden wird. Alle mit TEM untersuchten Ausschnitte der Probe zeigen eindeutige Gyroidprojektionen. Ein ähnliches Beispiel der Koexistenz zwischen einer Gyroidmorphologie und einer weiteren Unterschußstruktur findet man bei $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ (siehe unten).

4.1.4. Polybutadien-block-polymethylmethacrylat- und Polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat)-Zweiblockcopolymere (BM und BT)

Es wurde je ein annähernd symmetrisches BM und ein BT synthetisiert. Der 1,2-Anteil im Polybutadien beträgt ca. 90 %. Zunächst werden die Unverträglichkeiten berechnet:

Tabelle 4-7. Effektive Polymerisationsgrade N_{eff} , Unverträglichkeiten $\chi_{\text{BM}}N_{\text{eff}}$ bzw. $\chi_{\text{BT}}N_{\text{eff}}$ und mit TEM bestimmte Morphologie des BM und BT-Zweiblockcopolymer.

Polymer	N_{eff}	$\chi_{\text{BM}}N_{\text{eff}}, \chi_{\text{BT}}N_{\text{eff}}$	Morphologie
$B_{53}M_{47}^{94}$	1242	144,07	Lamellen ^{a)}
$B_{50}T_{50}^{107}$	1105	10,36	Lamellen ^{b)}

a) Aus CHCl_3 und MEK Lamellen, aus Toluol ungeordnet.

b) Aus CHCl_3 , Toluol und MEK.

Während BM sehr unverträglich ist, liegt BT aufgrund des kleinen berechneten Wertes für χ_{BT} gerade im Bereich des kritischen Punktes im Phasendiagramm (berechnet für gleiche Kuhn-Längen).

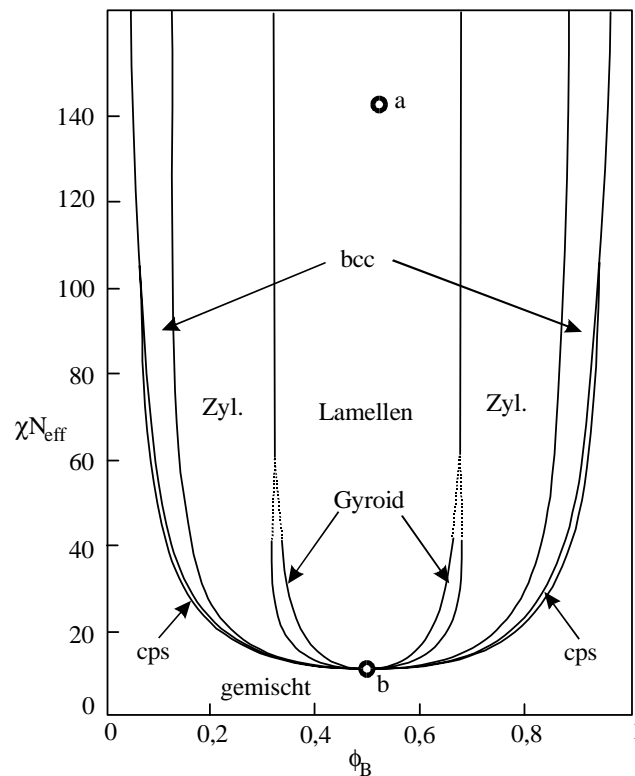


Abbildung 4-12. Lage von $B_{53}M_{47}^{94}$ (a) und $B_{50}T_{50}^{107}$ (b) im berechneten Phasendiagramm nach Matsen und Bates.¹⁰

Durch TEM (nicht gezeigt) werden die lamellaren Morphologien für beide Polymere eindeutig nachgewiesen. Die Langperioden werden mittels SAXS bestimmt.

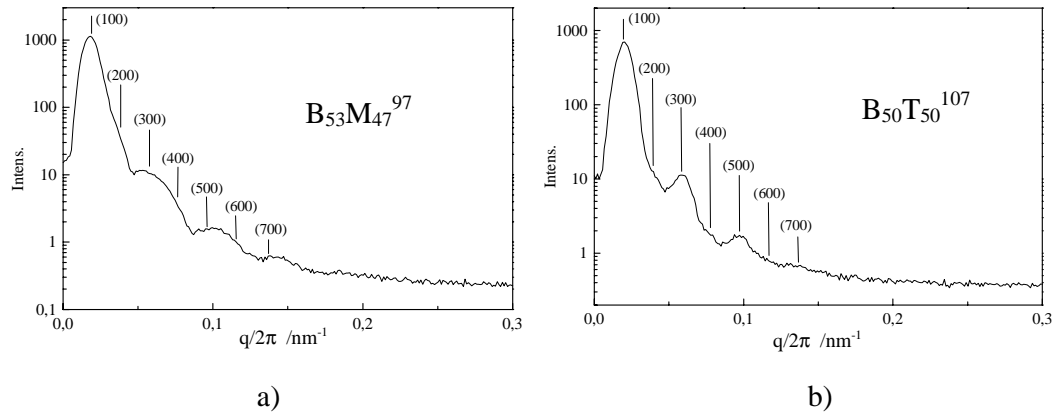


Abbildung 4-13. SAXS-Streukurven von a) $B_{53}M_{47}^{94}$ und b) $B_{50}T_{50}^{107}$. Aufgrund der gleichen Dicken beider Schichten sind die Reflexe mit geradzahlicher Ordnung ausgelöscht.

Tabelle 4-8. Langperioden von BM und BT ermittelt durch SAXS und Ausmessen der Lamellenabstände in TEM-Abbildungen.

Polymer	D_{SAXS} / nm	D_{TEM} / nm
$B_{53}M_{47}^{94}$	52,1	44
$B_{50}T_{50}^{107}$	51,4	42

Da BT ein größeres Molekulargewicht und eine kleinere Gesamtdichte als BM hat, sollte man für BT eine größere Langperiode erwarten. Aus den SAXS-Messungen folgt aber, daß die Lamellenabstände in BT nur geringfügig größer sind als in BM. Das läßt sich mit der stark unterschiedlichen Unverträglichkeit beider Polymerpaare erklären. Die stärkere Tendenz zur Minimierung der B-M-Grenzfläche streckt die Ketten des BM mehr als das bei BT der Fall ist.

Die Berechnung der χ -Parameter auf Seite 76 ergab eine sehr geringe Unverträglichkeit für B-T. Es muß daher untersucht werden, in welchem Maß beide Phasen überhaupt entmischt vorliegen. Da die auftretenden Reflexe keine unmittelbare Aussage über den Entmischungsgrad haben (dies wäre theoretisch über die Signalintensitäten und dem entsprechenden Streukontrast möglich), wird $B_{50}T_{50}^{107}$ einer dynamisch-mechanischen Analyse unterworfen.

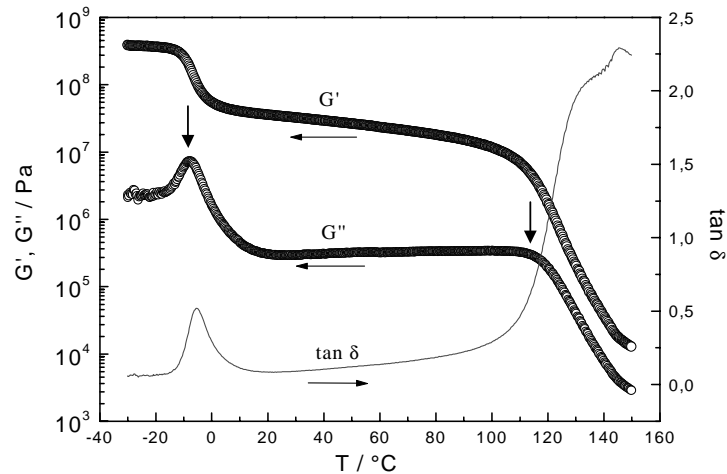


Abbildung 4-14. Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie des $\tan \delta$ von $B_{50}T_{50}^{107}$ (CHCl_3) (ARES Rheometric Scientific, Geometrie: 8 mm Platte-Platte, $\omega = 10 \text{ rad/s}$, Heizrate 2 K/min.)

Die Glasübergangstemperaturen von $B_{50}T_{50}^{107}$ liegen in der DMA-Kurve (Abbildung 4-14) bei -8 °C (B) und ca. 113 °C (T) (senkrechte Pfeile). Das ist vergleichbar mit den Werten für reines T und B. (Ein Beispiel für eine gemischte B-Phase ist dagegen $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ (Abbildung 4-25), bei der die Glasübergänge deutlich auf einander zu verschoben sind.) Daher kann von einer annähernd *vollständigen* Entmischung beider Phasen im $B_{50}T_{50}^{107}$ ausgegangen werden. Der Wert für χ_{BT} ist daher vermutlich größer als der berechnete Wert 0,007. Wie bereits oben vermutet, ist die Methode der Berechnung aus den Löslichkeitsparametern für B und T zu stark fehlerbehaftet, um quantitative Aussagen zuzulassen.

Wird $B_{53}M_{47}^{94}$ aus Toluol präpariert, so bildet sich keine lamellare Morphologie, sondern beide Mikrophasen liegen ohne langreichweitige Ordnung nebeneinander vor. Dies kann auf die stark unterschiedliche Wechselwirkung beider Komponenten mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden. B ist mit Toluol besser verträglich als M. Daher ist es wahrscheinlich, daß beide Mikrophasen bei ihrer Separation sehr unterschiedlich mit Toluol gequollen sind, wie in Abbildung 4-15 schematisch dargestellt. Die effektiven Volumenbrüche der gequollenen Polymerphasen können danach trotz der gleichen Größe beider Blöcke zu einer Kugel- oder Zylindermorphologie führen. Diese wird beim weiteren Verdampfen des Lösungsmittels (Entquellen) vermutlich nicht mehr stabil sein, da sich nun beide Volumenbrüche angleichen und eine lamellare Struktur begünstigen werden. Wenn die Viskosität in diesem Stadium der Probenpräparation bereits zu groß ist, so kann die erste, asymmetrische Struktur stark verzerrt erhalten bleiben.

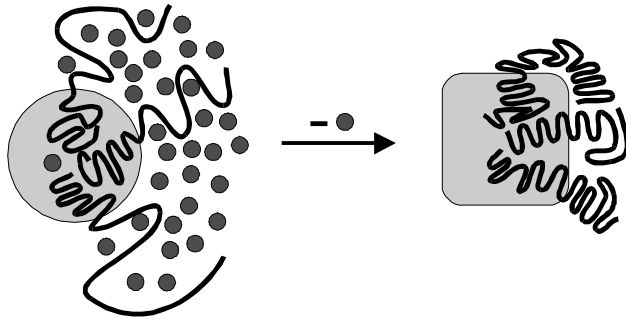


Abbildung 4-15. Mögliche Strukturformung in einem selektiven Lösungsmittel: Zuerst ist eine Phase (weiß) stärker vom Lösungsmittel (dunkelgraue Punkte) gequollen als die andere schlechter lösliche (grau). Dadurch kann eine gekrümmte Grenzfläche entstehen. Ist später das Lösungsmittel verdampft, so verzerrt sich die Grenzfläche aufgrund der Volumenbrüche im reinen Polymer.

Diese selektive Wechselwirkung der Komponenten mit dem Lösungsmittel ist sowohl bei Toluol als auch bei MEK gegeben, jeweils mit entgegengesetzter Wirkung. Bei der Präparation aus MEK entsteht trotzdem eine lamellare Morphologie. Eine denkbare Erklärung ist, daß hier die Viskosität im Endstadium der Präparation geringer ist, da die weniger gut lösliche Komponente B eine T_g unter Raumtemperatur hat und die hohe T_g von M durch die größere Quellung mit MEK gesenkt wird. Im Gegensatz dazu ist bei Toluol die M-Phase wahrscheinlich weniger gequollen und die Kettenbeweglichkeit reicht nicht mehr zur geordneten Umorientierung in eine neue Morphologie aus.

Möglicherweise kann die Mikrophasenseparation außer durch die Wechselwirkung untereinander auch durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ausgelöst werden. In diesem Fall wäre die Selektivität des Lösungsmittels so stark, daß die schlechter lösliche Polymerkomponente von der Lösung separiert, noch bevor eine Konzentration erreicht ist, bei der es mit der anderen besser löslichen Polymerkomponente in Wechselwirkung treten kann. Die zum Zeitpunkt der Mikrophasenseparation effektiven Volumenbrüche wären unter diesen Umständen extrem asymmetrisch. Die Situation entspräche der eines polymeren Amphiphils, das ab der kritischen Mizellkonzentration zu Mizellen aggregiert, bei der der Mizellkern von der Korona aus besser löslichen Ketten mikrophasensepariert ist. Stäbchen- bzw. Kugelmizellen entsprechen dabei zylindrischen und sphärischen Morphologien.

Die ungeordnete $B_{53}M_{47}^{94}$ -Probe (aus Toluol) wird für 5 Tage bei 180°C in vac. getempert. Danach ist keine Veränderung der Struktur festzustellen. Vermutlich verhindert die Viskosität der Schmelze, bedingt durch die hohen Molekulargewichte von ca. 10^5 g/mol, die Ausbildung der lamellaren Morphologie. Zudem setzt eine Neuordnung das Umorientieren von bereits gebildeten Grenzflächen voraus. Die Moleküle müßten dazu ihre Blöcke durch die jeweils andere Mikrophase bewegen, was eine hohe Energiebarriere darstellt. Gleiches gilt für alle anderen in dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymerproben. Es

wurde in keinem Fall eine Änderung der Struktur durch Tempern festgestellt. Dennoch werden alle Proben zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wie auf den Seiten 77 und 78 beschrieben getempert.

4.2. Reine ABC Dreiblockcopolymere

Anders als bei Zweiblockcopolymeren gibt es in ABC-Dreiblockcopolymeren verschiedene Zustände der Mikrophasenseparation. Zunächst können alle drei Phasen gemischt oder entmischt vorliegen. Darüber hinaus ist die Bildung einer Mischphase aus nur zwei Komponenten möglich, während der dritte Block davon separiert bleibt. Die Sequenz der Blöcke im Polymer hat dabei einen deutlichen Einfluß. So erhöht ein stark entmischter Mittelblock B die Mischbarkeit der Endblöcke A und C verglichen mit einem entsprechenden AC-Zweiblockcopolymer. Dagegen trägt ein separierter Endblock A oder C zur Entmischung der beiden anderen Blöcke BC bzw. AB bei.¹³ Die Beschreibung der Mikrophasenseparation unter Verwendung von Unverträglichkeiten χ_N ist daher nicht ohne weiteres möglich und wird im Folgenden nicht ausgeführt.

4.2.1. Polystyrol-block-polybutadien-block-polymethylmethacrylat-Dreiblockcopolymere (SBM)

Es wurden vier SBM-Dreiblockcopolymere synthetisiert. Sie unterscheiden sich in Molekulargewicht und B-Anteil. Aus dem Vergleich mit bereits charakterisierten SBM-Blockcopolymeren⁷ läßt sich eine Entmischung aller Phasen⁷ bei allen vier Polymeren vorhersagen. Ihre Morphologien werden in Abhängigkeit der Präparationsmethode mit TEM und SAXS untersucht.

Tabelle 4-9. Mit TEM identifizierte Morphologien der SBM-Dreiblockcopolymere bei verschiedenen Präparationsbedingunge. (ll = Lamellen mit der Abfolge -S-B-M-B-, lc = B-Zylinder an der Grenzfläche zwischen S- und M-Lamellen, - = nicht untersucht.)

Polymer	aus CHCl ₃	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepreßt
S ₃₄ B ₃₄ M ₃₂ ⁵⁴	ll	ll	ll	-
S ₃₄ B ₄₄ M ₂₃ ¹⁶²	ll	-	-	ll
S ₃₃ B ₃₄ M ₃₃ ¹⁵³	ll	ungeordnet + wenig ll	ll + verzerzte Zylinder	-

$S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$	lc	lc	lc	-
----------------------------	----	----	----	---

$S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ sind annähernd symmetrisch und bilden im wenig selektiven $CHCl_3$ erwartungsgemäß Lamellen mit der Wiederholungseinheit -B-S-B-M- (Abbildung 4-16). Trotz des höheren B-Anteils von $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ bildet dieses ebenfalls Lamellen (nicht gezeigt). $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ hat einen geringeren B-Anteil, der zur Ausbildung von B-Zylindern führt (Abbildung 4-18).

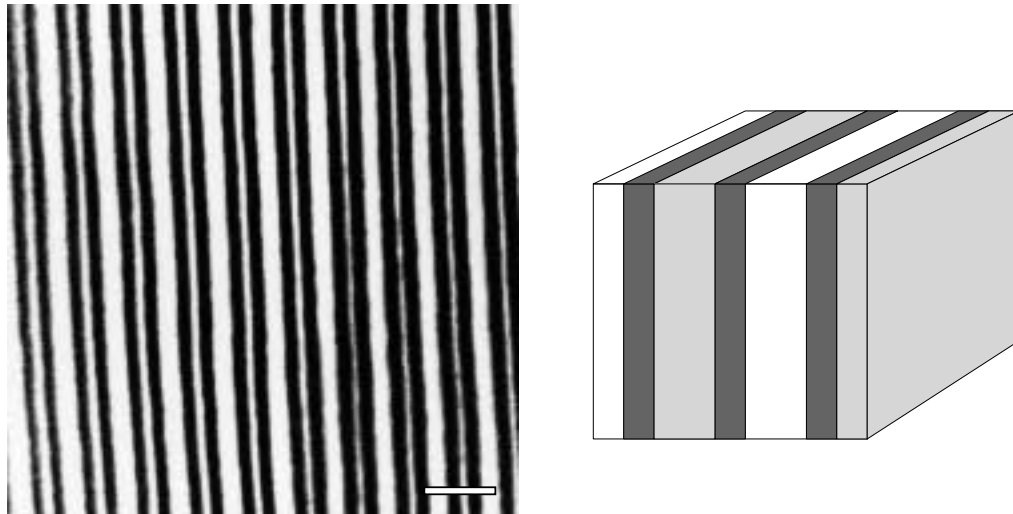


Abbildung 4-16. Links: TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ ($CHCl_3$). (OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der lamellaren ll-Morphologie. Die Farbgebung aller Schemata entspricht, soweit nicht ausdrücklich anders beschrieben, der Kontrastierung mit OsO_4 , d.h. B = dunkelgrau oder schwarz, S = grau, M oder T = weiß.

Es fällt in Abbildung 4-16 auf, daß zwischen den schwarzen B-Lamellen alternierend breite und schmale helle Schichten liegen. Das ist die Folge der schon mehrfach erwähnten Abbaureaktion von Polymethylmethacrylat im Elektronenstrahl. Dadurch erscheinen die M-Lamellen im Ultradünnschnitt schmäler als die S-Schichten. Zur Überprüfung der Phasenseparation und zum Vergleich mit $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ wird $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ der dynamisch-mechanischen Analyse unterworfen.

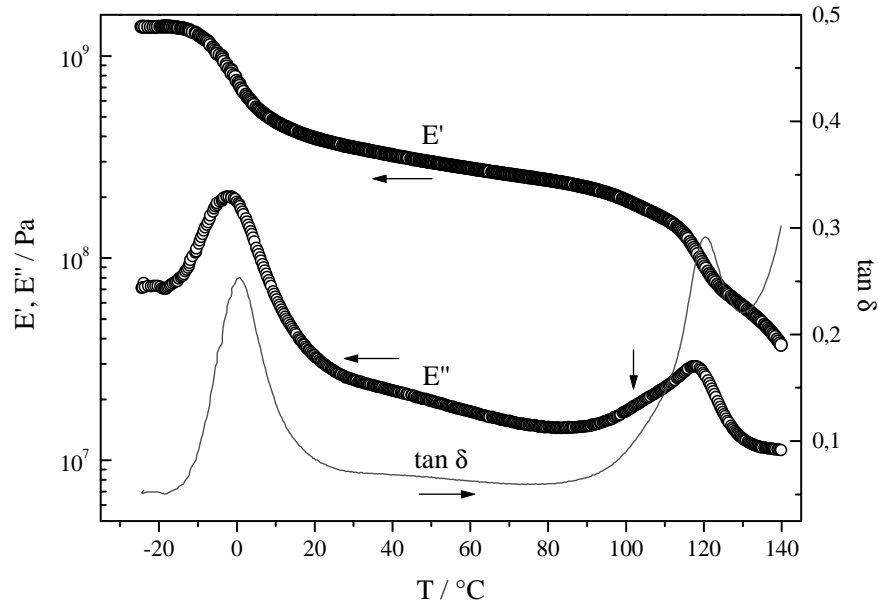


Abbildung 4-17. Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul E' und E'' sowie des $\tan \delta$ von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (CHCl_3). (DMTA IV, Rheometric Scientific, Geometrie: Rectangular Tension-Compression, $\omega = 10 \text{ rad/s}$, Heizrate 2 K/min .)

Die T_g von B erscheint in Abbildung 4-17 als breites Maximum von E'' bei ca. -4°C und liegt damit höher, als für Polybutadien mit 90% 1,2-Anteil erwartet wird (-11°C nach ⁷). Die T_g von S ist nur als schwache Schulter (senkrechter Pfeil) im Verlauf von E'' auszumachen und kann deutlicher als Abfall von E' identifiziert werden, der bei ca. 102°C liegt. Der Glasübergang von M erfolgt schließlich wieder als klares E'' -Maximum bei 120°C .

$S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ bildet die bei der Zusammensetzung nach dem Phasendiagramm für SBM-Dreiblockcopolymerer (Abbildung 1-10) zu erwartende lc-Morphologie, bei der B-Zylinder zwischen S- und M-Lamellen liegen (Abbildung 4-18). Deutlich zuordnen kann man hier die S- und M-Phasen. S erscheint grau während M weiß bleibt. Es gibt keine feste Regel, wann diese Unterscheidung zwischen S und M gelingt. Die Graufärbung von S ist sowohl auf die teilweise Oxidation der Phenylgruppen durch OsO_4 zurückzuführen, als auch auf den Probendickenunterschied zu den M-Mikrodomänen, der durch den Strahlungsabbau von M herrührt.

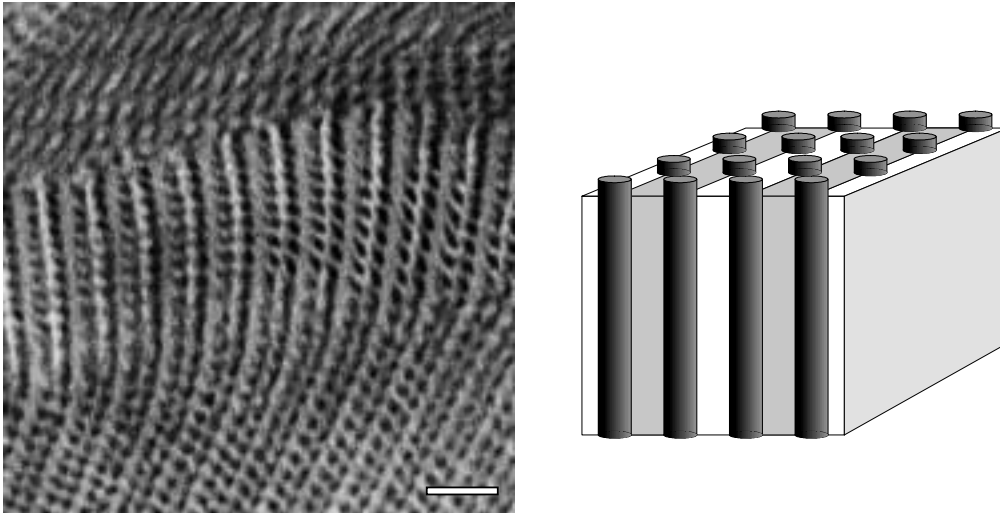


Abbildung 4-18. Links: TEM-Abbildung von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ aus $CHCl_3$ präpariert. (OsO_4 , Balken = 100 nm) Rechts: Schema der lamellar-zylindrischen lc-Morphologie.

Auch $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ wird mittels dynamisch-mechanischer Analyse untersucht, um eine eventuelle Mischung des relativ kurzen B-Blocks mit anderen Phasen nachzuweisen.

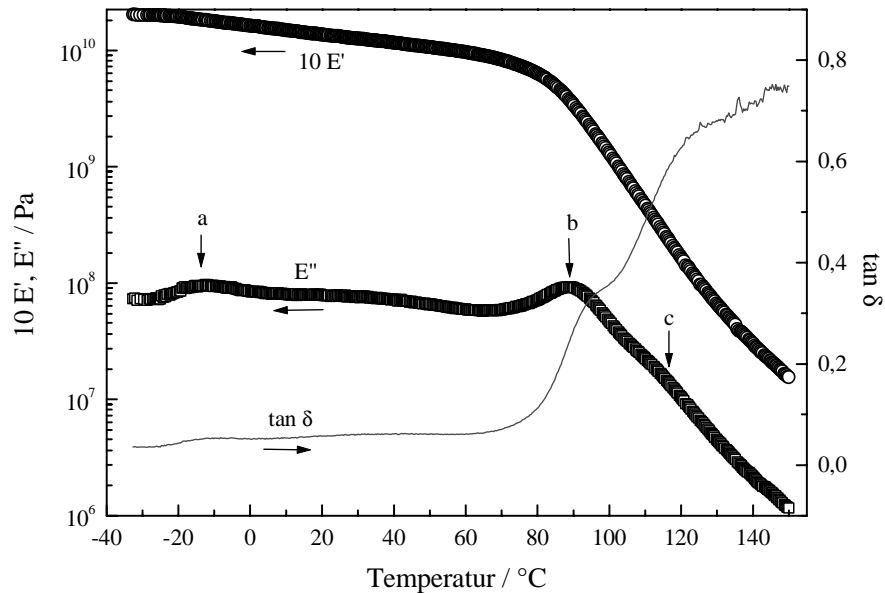


Abbildung 4-19. Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul E' und E'' (E' ist eine Dekade nach oben geschoben) sowie des $\tan \delta$ von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ ($CHCl_3$) (DMTA IV, Rheometric Scientific, Geometrie: Rectangular Tension-Compression, $\omega = 10$ rad/s, Heizrate 2 K/min.).

Die Glasübergänge werden als Maxima der E'' -Kurve in Abbildung 4-19 abgelesen. Die T_g von B (a) liegt bei ca. -13°C und ist entsprechend dem Gewichtsanteil von 14 % im Polymer nur schwach ausgeprägt. Die Temperatur entspricht dem Glasübergang einer

reinen B-Phase. Ein deutlicher Glasübergang (b) ist desweiteren bei 90°C auszumachen. Offensichtlich mischen Teile der B-Ketten in die S-Phase, deren T_g dadurch um 10°C erniedrigt wird. Die T_g von M (c) liegt als Schulter bei ca. 117°C. Dies deckt sich mit den auf Seite 76 in Tabelle 4-2 berechneten Wechselwirkungsparametern, die eine bessere Mischbarkeit zwischen S und B als zwischen M und B voraussagen. Es ist bemerkenswert, daß zwar die S-Phase mit B vermischt ist, nicht aber umgekehrt die B-Domänen auch S enthalten. Möglicherweise ist dies eine Folge des allgemeinen Phänomens, wonach kürzere Ketten in Phasen mit höhermolekularen Makromolekülen gelöst werden können, umgekehrt aber die niedermolekularen Phasen keine längeren Ketten tolerieren. Beispiele sind die "wet brush"- und "dry brush"-Szenarien (Kapitel 1.4.1) und Mischungen aus Zweiblockcopolymeren mit stark unterschiedlichen Molekulargewichten (Kapitel 1.4.2).

Während das kleinere $S_{34}B_{34}M_{32}$ ⁵⁴ und das zylindrische $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² auch aus Toluol und MEK ihre Gleichgewichtsmorphologie bilden, zeigt $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ neben Lamellen andere Strukturen, wenn es aus diesen Lösungsmitteln präpariert wird. Die aus Toluol präparierte Probe (Abbildung 4-20 a) enthält neben schmalen Domänen mit querstehenden Lamellen überwiegend Bereiche, in denen B ein ungeordnetes Netzwerk bildet. Dagegen entstehen aus MEK (Abbildung 4-20 b) zu etwa gleichen Anteilen Lamellen und verzerrt zylindrische Domänen.

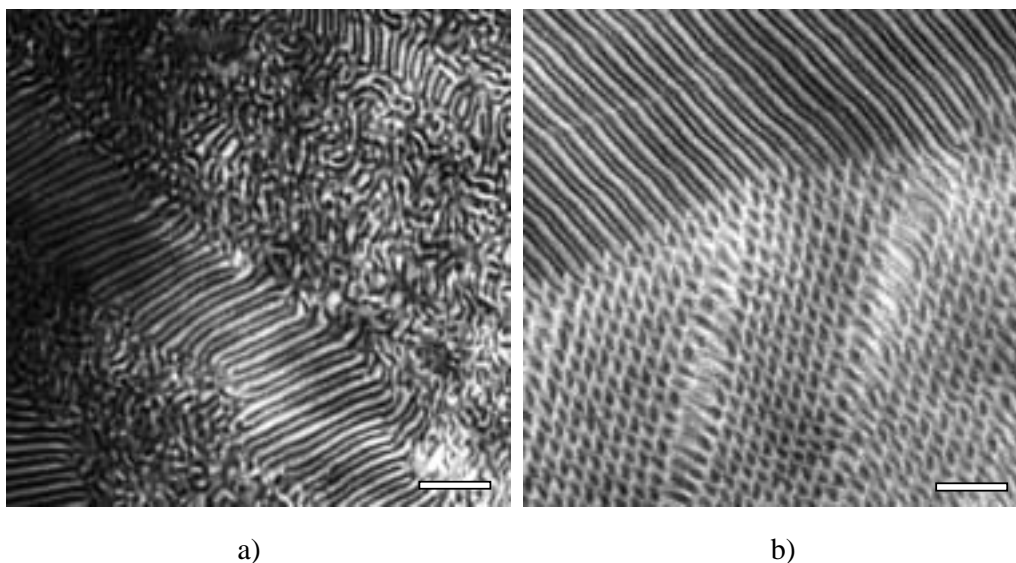


Abbildung 4-20. TEM-Abbildungen von $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ präpariert aus a) Toluol und b) MEK. (OsO_4 , Balken jeweils = 100 nm)

Offensichtlich behindert in beiden Fällen die Selektivität des Lösungsmittels die Ausbildung der Lamellenmorphologie. Im Fall der aus Toluol präparierten Probe (Abbildung 4-20 a) wird wie bei $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ (siehe Seite 91) wahrscheinlich zuerst M von der homogen gemischten Lösung separiert. Die dabei vermutlich entstehende Struktur entspricht nicht

der Gleichgewichtsmorphologie im trockenen Zustand, die aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten wahrscheinlich nur langsam erreicht wird. Im überwiegenden Teil der Probe wird vermutlich der ungeordnete Nicht-Gleichgewichtszustand kinetisch "eingefroren", bevor er sich zu Lamellen umordnen kann. Die lamellar geordneten Domänen erscheinen im Ultradünnschnitt als längliche Bänder mit den Schichten senkrecht zur Bandrichtung. Diese Anisotropie kann als Folge der Lamellenbildung nach einem Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus erklärt werden. Das Verhältnis von Domänenbreite zu -länge entspricht dabei dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten parallel und senkrecht zu den Lamellen. Offensichtlich ist die Bildung neuer Lamellen auf den schon bestehenden (senkrecht Wachstum) um ein Vielfaches schneller als die Ausbreitung schon bestehender Schichten (paralleles Wachstum).

Bei der Präparation aus MEK (Abbildung 4-20 b) ist die Situation umgekehrt. B ist nun der am schlechtesten lösliche Block, während M die günstigste Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel hat. Eine Erklärung für die zwei koexistierenden Strukturen liefert die Annahme einer zweistufigen Mikrophasenseparation, wie sie in Abbildung 4-21 schematisch dargestellt ist. Ausgehend von einer homogenen Lösung bei niedriger Konzentration (a) separieren nach diesem Szenario zunächst die B-Blöcke, die entsprechend den herrschenden effektiven Volumenbrüchen Zylinder (vermutlich hexagonal angeordnet) in einer homogenen Matrix aus S, M und MEK bilden (b). Durch den separierten Mittelblock würde, wie oben erwähnt, die Mischbarkeit der beiden Außenblöcke begünstigt werden,¹³ so daß diese erst zu einem sehr späten Stadium der Präparation (hohe Konzentration) voneinander separieren. Die S- und M-Außenblöcke wären bei ihrer Entmischung in der zweiten Stufe mit einem Ende an die Grenzfläche der B-Zylinder gebunden. Da das Auflösen der B-Domänen viel Energie kostet, bewegen sich die S- und M-Ketten vermutlich bevorzugt entlang der B-Grenzfläche, bis die B-Zylinder zu Lamellen verschmelzen können (c).

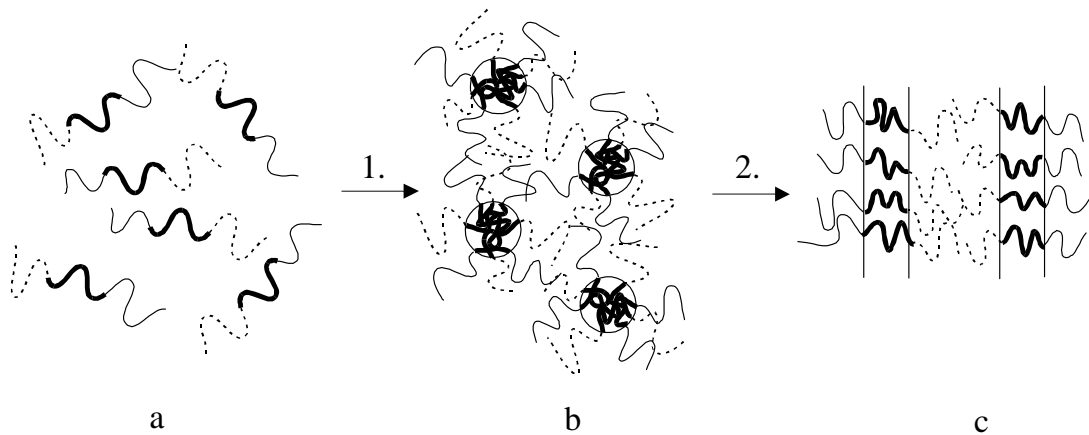


Abbildung 4-21. Möglicher zweistufiger Ablauf der Mikrophasenseparation eines ABC-Dreiblockcopolymers in einem selektiven Lösungsmittel, in dem der Mittelblock am schlechtesten löslich ist.

Die zweite Stufe könnte wegen der Verschlaufung der B-Ketten innerhalb ihrer Domänen behindert werden (das Verschlaufungsmolekulargewicht von B ist mit 2200 g/mol sehr niedrig).⁴ Daher wäre die Umstrukturierung der Morphologie von Zylindern zu Lamellen langsam und würde vermutlich ab einer gewissen Konzentration kinetisch "eingefroren". Die Zylinder könnten dann nicht mehr zu Lamellen verschmelzen und würden durch die entstehenden S- und M-Domänen verzerrt. Dies erklärt die deformierten Zylinderquerschnitte in Abbildung 4-20 b).

Sowohl bei der aus MEK als auch bei der aus Toluol präparierten Probe kann durch Tempern keine Veränderung der Strukturen festgestellt werden. Wie schon bei $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ aus Toluol ist auch hier vermutlich die Schmelzviskosität zu hoch.

Diese Abhängigkeit der Struktur vom verwendeten Lösungsmittel ist bei $S_{34}B_{34}M_{32}$ ⁵⁴ nicht festzustellen. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Löslichkeit der drei Blöcke durch ihr geringes Molekulargewicht nivelliert wird und die Separation aller drei Phasen voneinander gleichzeitig stattfindet, wobei entsprechend der Volumenbrüche Lamellen entstehen. Auch möglich ist, daß zwar eine Nicht-Gleichgewichtsmorphologie wie die für $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ vermutete durchlaufen wird, hier aber die Beweglichkeit der kurzen Ketten zur vollständigen Umstrukturierung in Lamellen in der 2. Stufe der Phasenseparation ausreicht. Auch das zylindrische $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² zeigt keinerlei Lösungsmittelabhängigkeit bei der Strukturbildung. Die 14 wt% B haben anscheinend keinen großen Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten der S- und M-Blöcke, so daß das SBM-Dreiblockcopolymer sich ähnlich eines Zweiblockcopolymers verhält ($S_{49}M_{51}$ ¹¹⁶), dessen Morphologie ebenfalls keine Lösungsmittelabhängigkeit zeigt.

Daß Lamellen wirklich die Gleichgewichtsmorphologie von $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ sind, beweist die schmelzgepreßte Probe, bei der Lösungsmiteleinflüsse ausgeschlossen sind. Auch hier tritt die lamellare Morphologie auf (nicht gezeigt).

Die lamellaren Langperioden von $S_{34}B_{34}M_{32}$ ⁵⁴, $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵⁴ und $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² werden mittels SAXS bestimmt.

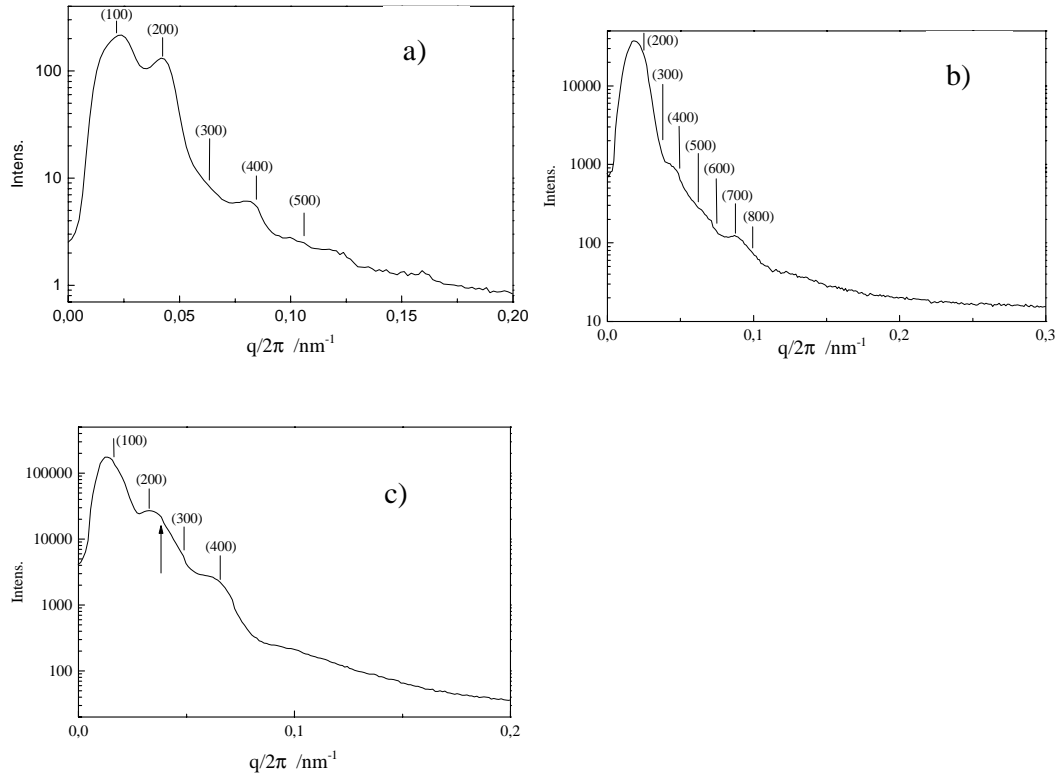


Abbildung 4-22. SAXS-Streukurven von S₃₄B₃₄M₃₂⁵⁴ (a), S₃₃B₃₄M₃₃¹⁵⁴ (b) und S₄₃B₁₄M₄₃¹⁰² (c) (alle CHCl₃). Die eingezeichneten Reflexlagen wurden aus den Werten von Tabelle 4-10 berechnet

In der Streukurve von S₄₃B₁₄M₄₃¹⁰² (Tabelle 4-10 c) erscheint hauptsächlich die lamellare Struktur der lc-Morphologie. Die Periodizität parallel zu den Lamellen erzeugt einen Reflex erster Ordnung als Schulter zwischen (200)- und (300)-Signal. Der korrespondierende Zylinderabstand beträgt ca. 26 nm, was den Zylinderabständen in den TEM-Abbildungen entspricht.

Tabelle 4-10. Langperioden von S₃₄B₃₄M₃₂⁵⁴, S₃₃B₃₄M₃₃¹⁵⁴ und S₄₃B₁₄M₄₃¹⁰² aus SAXS und TEM.

Polymer	D _{SAXS} / nm	D _{TEM} / nm
S ₃₄ B ₃₄ M ₃₂ ⁵⁴	47	39
S ₃₃ B ₃₄ M ₃₃ ¹⁵⁴	80	68
S ₄₃ B ₁₄ M ₄₃ ¹⁰²	62	46

4.2.2. Polystyrol-block-polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat) Dreiblockcopolymer (SBT)

In dieser Arbeit werden zwei SBT-Dreiblockcopolymer verwendet, die im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit synthetisiert wurden. Es handelt sich um ein symmetrisches SBT und um ein SBT mit sehr kleinem Mittelblock und symmetrischen Außenblöcken.

Tabelle 4-11. Mit TEM identifizierte Morphologien der SBT-Dreiblockcopolymer bei verschiedenen Präparationsbedingungen. (II = Lamellen mit der Abfolge SBTB, lc = Lamellen von S und T mit B-Zylindern an der Grenzfläche, - = nicht untersucht.)

Polymer	aus CHCl ₃	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepreßt
S ₃₃ B ₃₃ T ₃₃ ¹⁶⁰	II	II	II	II
S ₄₆ B ₇ T ₄₇ ¹²⁶	II + lc	-	-	-

S₃₃B₃₃T₃₃¹⁶⁰ bildet im Gegensatz zum vergleichbaren S₃₃B₃₄M₃₃¹⁵³ aus allen verwendeten Lösungsmitteln Lamellen. Der Grund ist wahrscheinlich die bessere Verträglichkeit der Polymere B-T verglichen mit B-M. Die Strukturbildung wird nicht mehr dominiert von der starken B-M-Unverträglichkeit, sondern es herrscht eine ausgeglichene Situation. Da außerdem nun die Außenblöcke S und T untereinander stärker unverträglich sind als S und M, trennen sich die drei Mikrophasen vermutlich ungefähr gleichzeitig und es wird kein Zwischenzustand aus zwei Phasen (eine einzelne, schlechter lösliche Komponente und eine Mischphase aus zwei besser löslichen Komponenten) durchlaufen. Zusätzlich sorgt die generell bessere Löslichkeit des Dreiblockcopolymer (siehe Fällungsversuche mit hT auf Seite 75) zu einer Mikrophasentrennung zu einem späteren Zeitpunkt, also bei höherer Konzentration. Die Quellungsgrade aller drei Phasen sind dann geringer und mithin auch die Unterschiede der effektiven Volumenbrüche. Daher bildet S₃₃B₃₃T₃₃¹⁶⁰ aus allen verwendeten Lösungsmitteln seine lamellare Gleichgewichtsmorphologie.

Die Vollständigkeit der Mikrophasenseparation aller drei Komponenten wird mit dynamisch-mechanischer Analyse nachgewiesen.

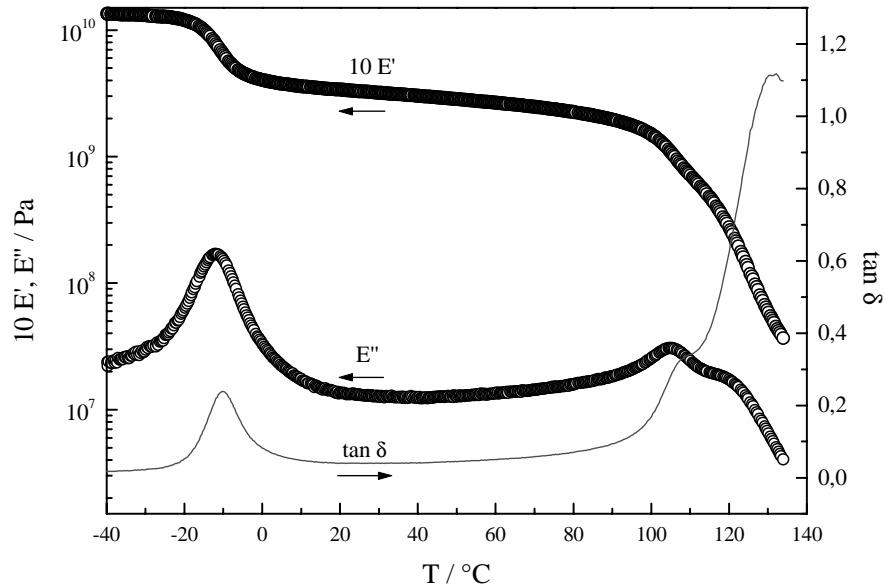


Abbildung 4-23. Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul E' und E'' (E' eine Dekade nach oben geschoben) sowie des $\tan \delta$ von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ ($CHCl_3$) (DMTA IV, Rheometric Scientific, Geometrie: Rectangular Tension-Compression, $\omega = 10$ rad/s, Heizrate 2 K/min.).

Wie man es für vollständig phasenseparierte Blöcke erwartet, liegen die Glasübergänge (E'' -Maxima) bei -12°C (B), 105°C (S) und ca. 122°C (T).

Es ist bemerkenswert, daß B im $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ trotz des geringen Anteils von nur 7 wt% keine Kugeln entsprechend einer ls-Morphologie bildet, sondern sehr dünne B-Lamellen an der S-T-Grenzfläche, die nur teilweise zu Zylindern aufbrechen. In der TEM-Abbildung 4-24 sind die B-Schichten als dünne schwarze Linien zwischen den hellen T- und den grauen S-Lamellen zu erkennen. Eine Erklärung liefert die starke Unverträglichkeit zwischen S und T, während die Unverträglichkeit B-T geringer als die von B-S ist. Vermutlich wird daher der ungünstige S-T-Kontakt zugunsten von S-B und S-T verringert. Desweiteren fällt die starke Kontraktion der T-Lamellen durch Strahlungsabbau auf. Der Abbau bewirkt auch das im Bild unten links zu sehende Aufreißen der T-Domäne.

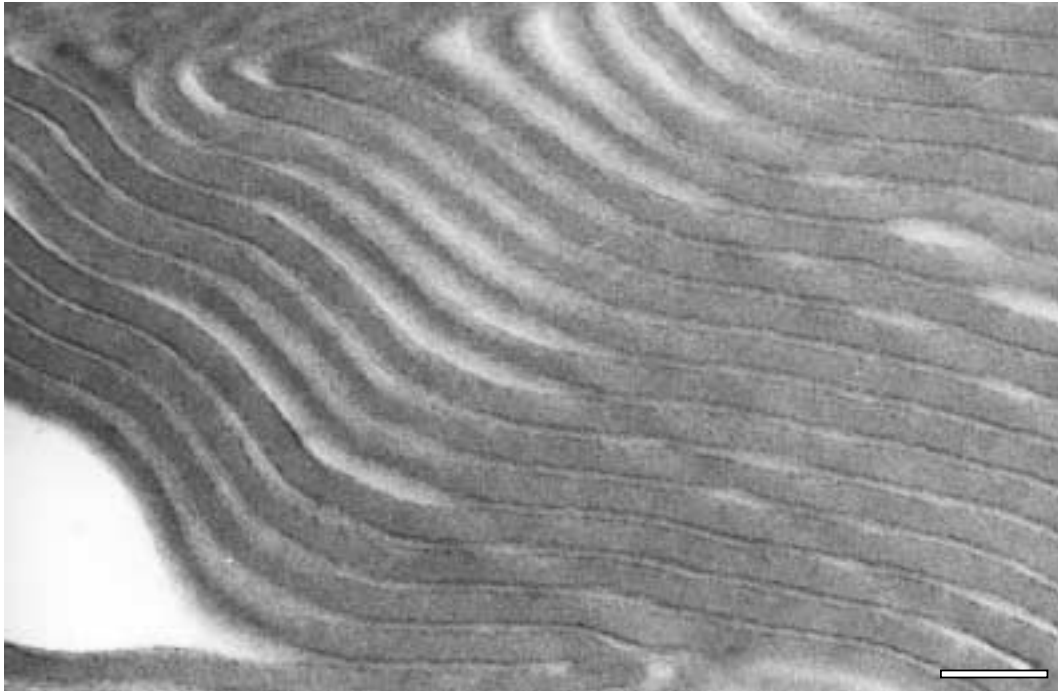


Abbildung 4-24. TEM-Abbildung von $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ ($CHCl_3$) (OsO_4 , Balken = 100 nm).

Im Unterschied zu den anderen Dreiblockcopolymeren sind hier die Phasen aufgrund der kleinen Blocklänge des Mittelblocks partiell gemischt. Die Mischphasen werden mit dynamisch-mechanischer Analyse nachgewiesen. Im Gegensatz zu $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ oder $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$, das ebenfalls kurze B-Ketten hat, ist hier der Glasübergang der B-Phase deutlich zu höheren Werten verschoben und verbreitert.

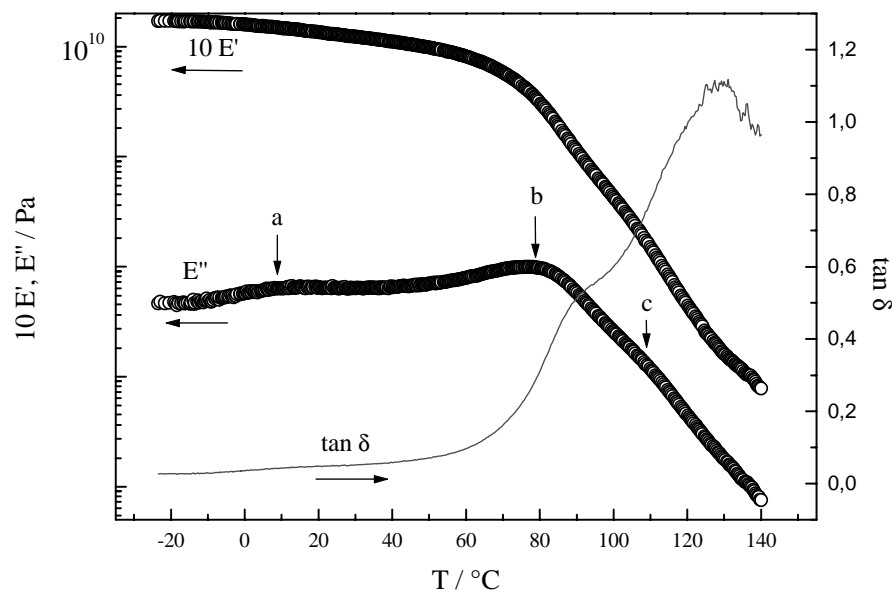


Abbildung 4-25. Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul E' und E'' (E' eine Dekade nach oben geschoben) sowie des $\tan \delta$ von $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ ($CHCl_3$) (DMTA IV, Rheometric Scientific, Geometrie: Rectangular Tension-Compression, $\omega = 10$ rad/s, Heizrate 2 K/min.).

In der Kurve des Verlustmoduls E'' sind drei Glasübergänge zu erkennen (markiert mit senkrechten Pfeilen). Das erste breite Maximum (a) bei ca. 10°C entspricht der B-Phase, deren T_g durch die Beimischung einer der beiden anderen Komponenten nach größeren Werten verschoben wird. Ob es sich bei der Beimischung um S oder T handelt, kann nicht bestimmt werden. Bei 80°C durchläuft E'' ein weiteres Maximum (b). Es handelt sich um eine Mischphase mit überwiegend S oder T, in das B beigemischt ist. Die T_g ist daher stark abgesenkt. Schließlich ist schwach als Schulter (c) bei ca. 110°C ein weiterer Glasübergang auszumachen, der nicht eindeutig S oder T zugeordnet werden kann. Nach den in Tabelle 4-2 auf Seite 76 angegebenen Wechselwirkungsparametern ist zu vermuten, daß es bevorzugt zur Mischung von B und T kommt.

Die Langperioden der Morphologien von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ werden mit SAXS ermittelt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß S und T eine sehr ähnliche Elektronendichte haben (siehe Kapitel 2.2.4) und daher in der Beugung keinen ausreichenden Streukontrast aufweisen. Da zudem S und T die gleiche Schichtdicke haben, ist die für die Beugung relevante Langperiode der Abstand zwischen je zwei B-Lamellen unabhängig davon, ob S oder T dazwischen ist. Die echte Langperiode -B-S-B-T- ist daher das Doppelte der effektiv gemessenen.

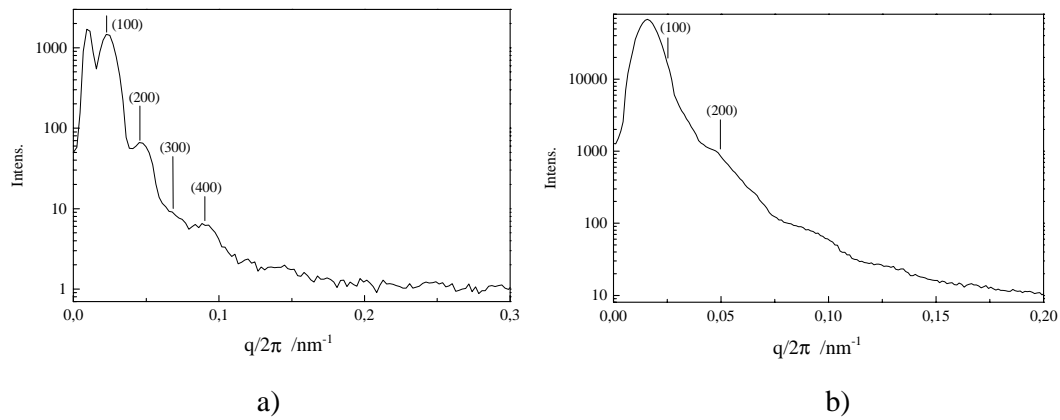


Abbildung 4-26. SAXS-Streukurven von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ (a) und $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ (b). Die eingezeichneten Reflexlagen beziehen sich auf die Werte aus Tabelle 4-12.

In $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ ist nur wenig B enthalten, das zudem mit einer der anderen beiden Phasen gemischt ist. Daher hat die Probe einen sehr geringen Streukontrast, was die schwachen Reflexe in der Streukurve (Abbildung 4-26 b) erklärt.

Tabelle 4-12. Langperioden von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ aus SAXS und TEM.

Polymer	D_{SAXS} / nm	D_{TEM} / nm
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$	85	66
$S_{46}B_7T_{47}^{126}$	ca. 80	56

4.2.3. Polybutadien-block-polystyrol-block-polymethylmethacrylat (BSM)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein BSM-Dreiblockcopolymer $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ synthetisiert. Es zeigt je nach Präparationsbedingung verschiedene Morphologien, die im Folgenden einzeln beschrieben werden. Karsten Jung¹⁴ untersuchte BSM-Dreiblockcopolymer mit ähnlichen Zusammensetzungen und beschreibt neben der lamellaren Morphologie (ll) mit der Schichtfolge -S-B-S-M- eine co-kontinuierliche Morphologie, die interpretiert wird als zwei Netzwerke aus B- und M-Phase, die in einer S-Matrix liegen.

Tabelle 4-13. Mit TEM identifizierte Morphologien von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ bei verschiedenen Präparationsbedingung. (ll = Lamellen mit der Abfolge -S-B-S-M-, cs-Gyroid = core-shell-Doppelgyroid mit B-Kern und S-Hülle in M-Matrix.)

Polymer	aus $CHCl_3$	aus Toluol	aus MEK
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$	viel cs-Gyroid + wenig ll	viel ungeordnet+ wenig ll	B-Zylinder

Präparation aus $CHCl_3$:

Die Probe besteht aus zwei Morphologien, die koexistieren: ein geringer Anteil Lamellen und eine dominierende Struktur aus einem doppelten core-shell-Gyroidgitter (Abbildung 4-27). Die lamellaren Domänen haben eine ähnliche, wenn auch schwächer ausgeprägte Anisotropie ihrer äußeren Form, wie die von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ in Toluol, nämlich die größere Ausdehnung senkrecht zu den Lamellen.

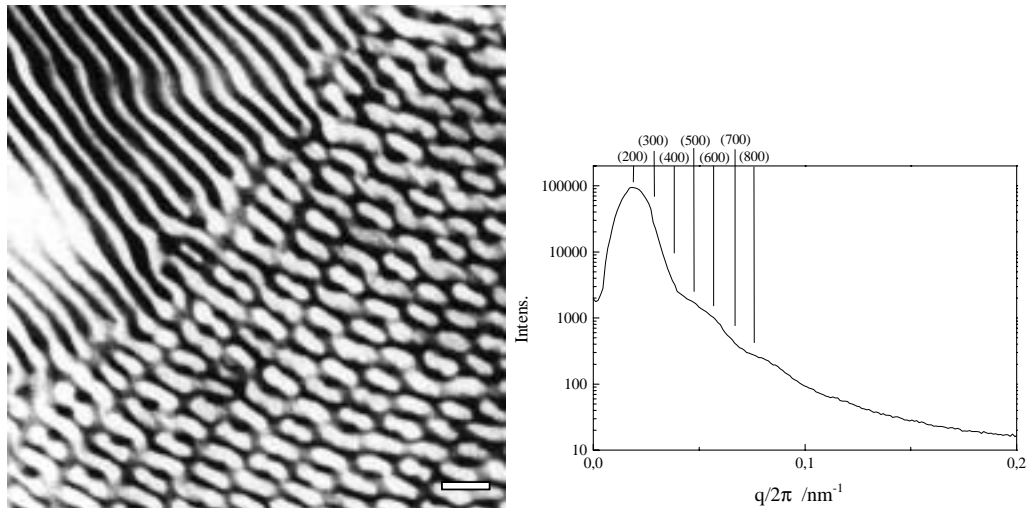


Abbildung 4-27. TEM-Abbildung (OsO_4 , Balken = 100 nm) und SAXS-Streukurve von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ aus $CHCl_3$: Koexistenz von Lamellen- und cs-Gyroidmorphologie.

Während beide Strukturen mittels TEM und TEM-Simulation eindeutig nachgewiesen werden können (siehe unten), lassen sich die schwach ausgeprägten Reflexe der Streukurve nicht eindeutig zuordnen. Mit der Annahme, daß die lamellaren Domänen den einzigen Streubeitrag liefern, kann man dem ersten Signal den (200)-Reflex zuordnen. Aufgrund der großen Langperiode liegen die die Reflexe höherer Ordnung zu eng bei einander, als daß die Streukurve sie noch auflösen könnte. Die lamellaren Langperioden sind $D_{SAXS} = 105$ nm und $D_{TEM} = 70$ nm. Allerdings ist nicht sicher, ob die diffusen Reflexe wirklich den lamellaren Domänen zugeordnet werden können.

Obwohl im lamellaren Bereich der TEM-Abbildung 4-27 (oben links) nicht zwischen den Phasen S und M unterschieden werden kann, entspricht dort die Abfolge der Phasen (Abbildung 4-28 a) denen lamellarer Dreiblockcopolymer-Morphologien. Schichten des S-Mittelblocks trennen die Endblockdomänen aus B und M. Wenn mit OsO_4 nur die B-Phasen angefärbt werden, erscheinen diese als äquidistante Streifen, da die Sequenz zentrosymmetrisch ist und sich eine der Spiegelachsen in der Mitte der B-Lamellen befindet. Im Gegensatz dazu erscheinen in der lamellaren SBM-Morphologie B-Streifen mit alternierend breiten und schmalen Abständen, die von Abbau der M-Phase im Elektronenstrahl herrühren (siehe z.B. Abbildung 4-16 a)

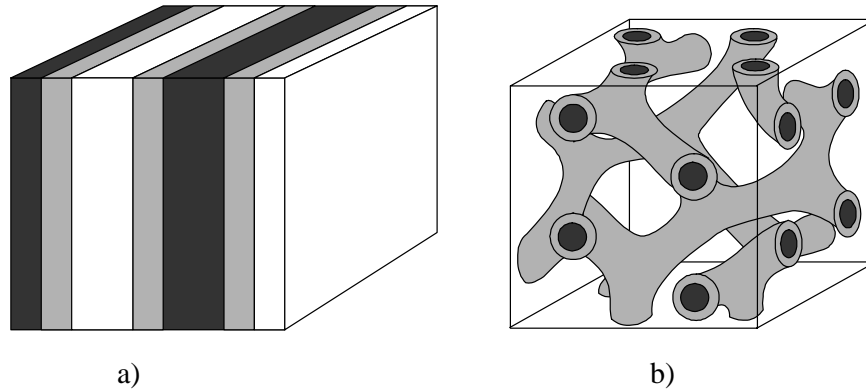


Abbildung 4-28. Schema beider Morphologien von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$: a) Lamellen mit der Abfolge -S-B-S-M-. b) core-shell-Gyroid mit B-Kernen und S-Hüllen in einer M-Matrix (hier transparent wiedergegeben).

Die Bildung der Gyroidmorphologie als dominierende Struktur und die Koexistenz der Lamellen daneben lässt sich mit den Wechselwirkungsparametern der benachbarten Komponenten erklären. Wie man Tabelle 4-2 auf Seite 76 entnehmen kann, hat die Sequenz B-S-M anders als im SBM eine asymmetrische Unverträglichkeit, die von B-S nach S-M abnimmt. Daher ist die Grenzfläche B-S energetisch ungünstiger als S-M und das System ist bestrebt, die B-S-Grenzfläche stärker zu minimieren als S-M. Das Resultat ist eine Krümmung der S-Schicht und beider Grenzflächen:

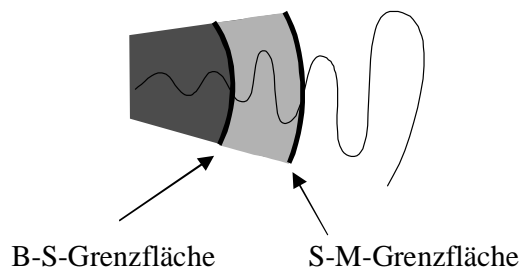


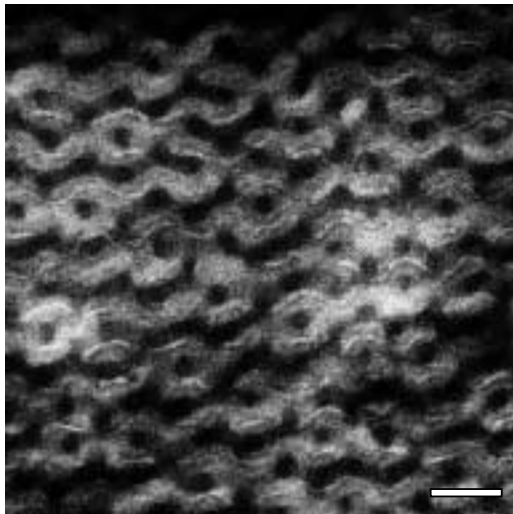
Abbildung 4-29. Schema der ungleichen Grenzflächen in der gekrümmten BSM-Morphologie. Durch die Krümmung wird die B-S-Grenzfläche pro Molekül kleiner als die S-M-Grenzfläche.

Während also die Grenzflächenspannungen gekrümmte Strukturen begünstigen, streben die annähernd gleichen Volumenbrüche nach Lamellen mit geraden Grenzflächen und gleichen Schichtdicken. Diese gegenläufigen Triebkräfte bewirken vermutlich die Koexistenz von Lamellen und der gekrümmten Gyroidmorphologie.

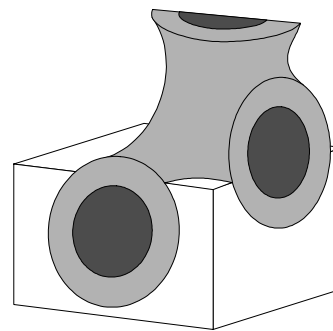
Es besteht eine Analogie zwischen den möglichen core-shell-Strukturen des Dreiblockcopolymer und den Zweiblockcopolymer-Morphologien, wobei man die Hülle entweder als Teil der Matrix oder der Minoritätsphase auffassen kann. Die nicht-lamellare binäre Morphologie mit der kleinsten Krümmung ist der Doppelgyroid. Es folgen Zylinder und

schließlich Kugeln, die die größte Krümmung aufweisen (mathematisch definiert ist die Krümmung als Kehrwert des Kurvenradius). Daher wird in diesem BSM-Dreiblockcopolymer, welches im Grenzbereich zwischen Lamellen und Gyroid liegt, die entsprechende core-shell-Gyroidmorphologie gebildet. Die Koexistenz beider Strukturen kann hier, wie bei $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (präpariert aus Toluol oder MEK), auf einen Keimbildungs-Wachstumsmechanismus zurückgeführt werden. Da beide Strukturen im Gegensatz zu denen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ geordnet sind und keine Verzerrungen aufweisen, müssen ihre freien Energien bei den gegebenen Volumenbrüchen sehr ähnlich sein. Welches die Gleichgewichtsmorphologie ist und welche kinetisch eingefroren ist, kann nicht bestimmt werden. Durch mehrtägiges Tempern bei 180°C ist keine Veränderung zugunsten einer Morphologie zu bemerken.

In Abbildung 4-30 a) ist ein zuerst mit OsO_4 und dann mit RuO_4 kontrastierter Bereich der core-shell-Gyroidstruktur von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ zu sehen. Man erkennt neben den schwarzen Netzwerken der B-Kerne auch die Grenzschicht zwischen den S-Hüllen und der M-Matrix. Im nebenstehenden Schema (Abbildung 4-30 b) ist einer der Tripoden des Gyroidgitters wiedergegeben. Die gesamte Elementarzelle der Struktur ist in Abbildung 4-28 b) abgebildet.



a)



b)

Abbildung 4-30. a) TEM-Abbildung einer core-shell-Gyroid-Domäne von $B_{33}S_{35}M_{33}^{196}$ aus $CHCl_3$ (OsO_4 , RuO_4 , Balken = 100 nm) b) Schema der Struktur.

Die core-shell-Doppelgyroidmorphologie von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ entspricht in ihrer Symmetrie ($Ia\bar{3}d$) der Doppelgyroidmorphologie von Zweiblockcopolymeren. Die beiden interpenetrierenden Netzwerke bestehen jeweils aus einem Kern (core) der B-Phase, die von einer Hülle (shell) aus S umgeben wird. Beide sind in eine Matrix aus M eingebettet. Faßt man Kern und Hülle als zweiphasige core-shell-Analogie der Minoritätsphase des

Zweiblockcopolymeren auf, so bildet hier M die Matrix mit nur 30 vol%. Besser ist die Analogie zu den binären Strukturen, wenn man die Hülle als Teil der Matrix betrachtet, die dann aus S und M besteht und 65 vol% der Probe ausmacht. So paßt die core-shell-Doppelgyroidmorphologie von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ ungefähr in das Phasendiagramm der Zweiblockcopolymere. Dort ist die Doppelgyroidmorphologie stabil bei einem Matrixvolumen von ca. 66 bis 72 vol%.

Die Identifizierung der Doppelgyroidstruktur erfolgt mit TEMsim, einem Simulationsprogramm¹⁵ für TEM-Abbildungen. Da man in den OsO_4 -kontrastierten Proben lediglich die schwarzen B-Phasen sieht, werden Projektionen einer Struktur simuliert, bei der zwei spiegelbildliche interpenetrierende Netzwerke von insgesamt ca. 34 vol% durch Gyroidflächen umschlossen werden. Den beiden umschlossenen Teilvolumina wird der Farbton schwarz zugeordnet, der Matrix weiß. Von der so erzeugten Struktur werden die Projektionen von zwei Schnitten simuliert, die senkrecht zu charakteristischen Raumrichtungen stehen, nämlich [100] und [110]. Der Vergleich mit den tatsächlichen TEM-Projektionen in den Abbildungen 4-31 und 4-32 zeigt die hohe Übereinstimmung. (Die Simulationen sind vergrößert dargestellt.)

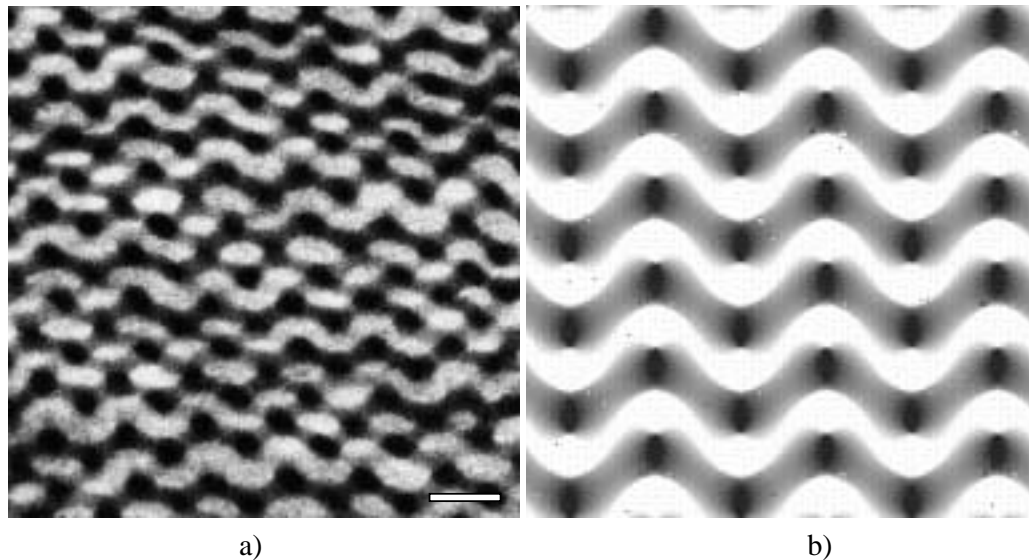


Abbildung 4-31. a) TEM-Abbildung des Gyroidbereichs von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ aus $CHCl_3$ (OsO_4 , Balken = 100 nm) entlang der [100]-Richtung. b) Simulation der [100]-Projektion eines Doppelgyroiden (simulierte Schnittdicke: 70% der Einheitszelle, Höhe der Schnittmitte in der Einheitszelle: 35%).

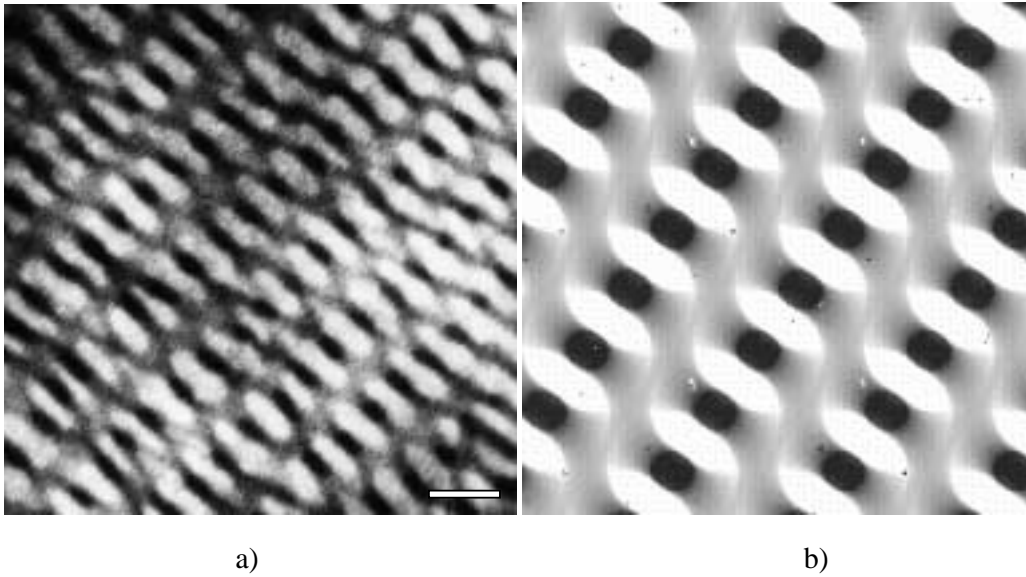


Abbildung 4-32. a) TEM-Abbildung des Gyroidbereichs von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ aus $CHCl_3$ (OsO_4 , Balken = 100 nm) entlang der $[110]$ -Richtung. b) Simulation der $[110]$ -Projektion eines Doppelgyroiden (simulierte Schnittdicke: 100% der Einheitszelle).

Präparation aus Toluol:

Bei der Präparation aus Toluol (kein Bild) entsteht eine ähnliche Struktur wie bei $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$. Der überwiegende Teil der Probe besteht aus ungeordneten Bereichen, die durchzogen sind von länglichen lamellaren Domänen. Diese lamellaren Bereiche entsprechen der aus $CHCl_3$ erhaltenen Lamellenmorphologie mit der Schichtfolge -S-B-S-M-. Die Form der Domänen ist auch hier wie im Fall des $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ aus Toluol extrem anisotrop mit bevorzugter Ausrichtung senkrecht zu den Schichten. Eine Erklärung ist ebenfalls das unterschiedlich schnelle Wachstum der Struktur in verschiedene Richtungen.

Präparation aus MEK:

Wird $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ aus MEK präpariert, so bildet der am schlechtesten lösliche B-Block wie im Fall des $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ Zylinder. Man sieht in der TEM-Abbildung 4-33 Zylinder in paralleler (annähernd kreisrunde schwarze Objekte) und gekippter Projektion, bei der die Zylinderprojektionen ineinander laufen. Es kann nicht festgestellt werden, ob die S- und M-Phasen entmischt sind und wie sie angeordnet sind. Die Zylinderstruktur ist vermutlich deshalb weniger verzerrt als bei $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$, weil hier die Grenzfläche der B-Domänen nicht direkt von der Entmischung der S- und M-Phasen betroffen ist.

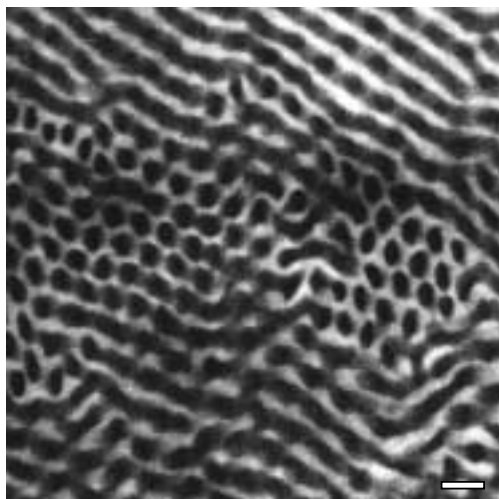


Abbildung 4-33. TEM-Abbildung von $B_{33}S_{35}M_{33}^{196}$ aus MEK (OsO_4 , Balken = 100 nm).

4.2.4. Hydrierte Dreiblockcopolymeren

Im Rahmen dieser Arbeit werden die drei ABC-Dreiblockcopolymeren mit hydriertem Mittelblock synthetisiert: $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$, $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{33}EB_{33}T_{33}^{160}$. Da mit keinem der drei geordnete Überstrukturen zu erzielen sind (siehe Kapitel 6), wird auf eine Charakterisierung ihrer Struktur verzichtet. In den mit OsO_4 kontrastierten TEM-Abbildungen sieht man bei allen das lamellare Grundmuster der S- und M-Phasen. Die Form der EB-Domänen wird nicht untersucht. Vermutlich gleichen sie denen der B-Domänen in den nicht-hydrierten Dreiblockcopolymeren, also Lamellen bzw. Zylinder.

4.3. Vergleich der Langperioden aus SAXS- und TEM-Messungen

Bei den TEM-Abbildungen von lamellaren Blockcopolymeren, die M oder T enthalten, fällt besonders auf, daß diese Schichten kleiner scheinen als sie entsprechend der Volumenbrüche sein sollten. Vergleicht man zum Beispiel die Lamellen in den Abbildungen 4-16 oder 4-18, so betragen die M-Schichtdicken nur ungefähr die Hälfte bis ein Drittel der S-Schichtdicken, obwohl die Volumenbrüche ϕ_M und ϕ_S in den betreffenden Polymeren annähernd gleich sind. Das liegt am Abbau der Polymere PMMA und Poly(tert-butylmethacrylat) im Elektronenstrahl. Bei der Untersuchung der Ultradünnschnitte kann man diesen Abbau direkt qualitativ verfolgen. Dabei scheint T stärker abzubauen als M.

Für eine quantitative Analyse des Schrumpfs werden die Langperioden D_{TEM} und D_{SAXS} aller Polymere zusammengestellt.

Tabelle 4-14. Zusammenstellung von D_{TEM} und D_{SAXS} sowie des M- oder T-Volumenbruchs (ϕ_M , ϕ_T) des betreffenden Polymers. Die entsprechenden Messungen werden alle in diesem Kapitel beschrieben.

Polymer	ϕ_M oder ϕ_T	D_{TEM} / nm	D_{SAXS} / nm	D_{TEM}/D_{SAXS}
$S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$	0,29	39	47	0,83
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$	0,30	68	80	0,85
$S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$	0,40	46	62	0,74
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$	0,30	70	105	0,67
$B_{53}M_{47}^{94}$	0,43	44	52,1	0,85
$S_{50}M_{50}^{38}$	0,48	17	22,6	0,75
$S_{50}M_{50}^{52}$	0,48	25	28,8	0,87
$S_{49}M_{51}^{116}$	0,49	36	41,9	0,86
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$	0,33	66	85	0,78
$S_{46}B_7T_{47}^{126}$	0,47	56	80	0,70
$B_{50}T_{50}^{107}$	0,48	42	51,4	0,82
$S_{49}B_{51}^{87}$	0	36	32,8	1,10

Mit der Annahme, daß die Methacrylatphase jeder Probe bei der TEM-Messung um einen bestimmten Faktor an Volumen verliert und daß daher auch die entsprechende M- oder T-Lamelle um einen bestimmten Faktor f an Schichtdicke verliert, folgt ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis D_{TEM}/D_{SAXS} und dem Volumenbruch der Methacrylatphase (z.B. M):

$$\frac{D_{TEM}}{D_{SAXS}} = 1 - (1 - f) \phi_M \quad (4-5)$$

Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4-34 wiedergegeben. Die geraden Linien entsprechen der oben aus dem Vergleich der S- und M-Schichten abgeleiteten Kontraktion der M-Lamellen auf 1/2 bzw. 1/3 der ursprünglichen Schichtdicke.

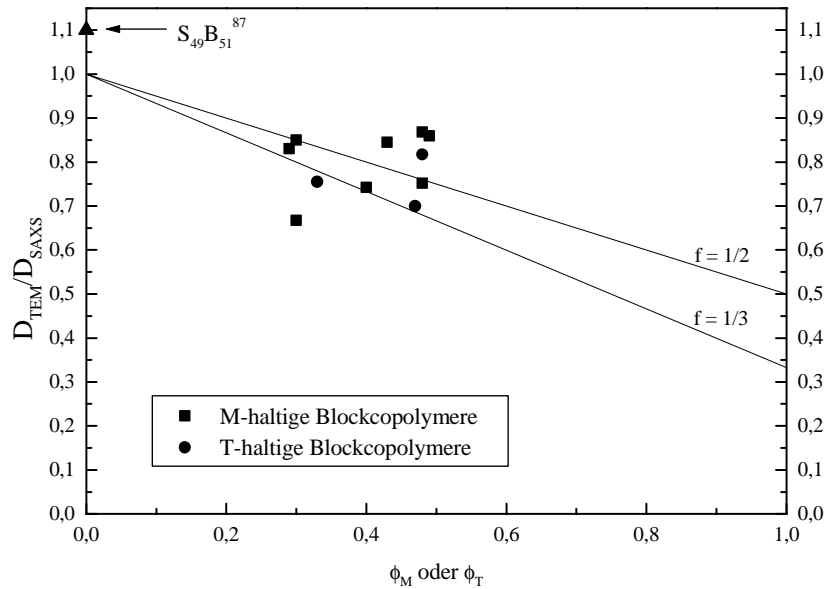


Abbildung 4-34. Auftragung der Verhältnisse der Langperioden gegen den Volumenbruch der Methacrylatphase. Die durchgezogenen Linien entsprechen theoretischen Werten nach Gleichung 4-5 mit dem linearen Schrumpff $f = 1/2$ bzw. $1/3$.

Zunächst fällt auf, daß die Werte aller Methacrylat-haltigen Polymerer um einen Wert von $0,80 \pm 0,10$ gestreut liegen und daß aufgrund des kleinen überstrichenen ϕ_M bzw. ϕ_T -Intervalls keine Abhängigkeit vom Volumenbruch festzustellen ist. Trotz der starken Abweichung der Werte untereinander sind alle Verhältnisse D_{TEM}/D_{SAXS} kleiner als eins. Das bedeutet, daß es einen signifikanten Effekt des Strahlschadens auf die gemessene Langperiode gibt. Für das einzige Polymer ohne Methacrylatblock $S_{49}B_{51}^{87}$ erwartet man $D_{TEM}/D_{SAXS} = 1$. Der ermittelte Wert von 1,10 liegt hauptsächlich an der fehlerbehafteten Bestimmung von D_{TEM} , denn die SAXS-Streukurve (Abbildung 4-10 a) mit fünf scharfen Reflexen läßt sich sehr genau auswerten. Insbesondere aufgrund der in Kapitel 2.1.6. beschriebenen Stauchung der Struktur beim Ultradünnschneiden der Probe kommt es zu großen Abweichungen der abgelesenen Abstände.

Desweiteren gibt es systematische Fehler bei der oben durchgeführten Auswertung. So ist die Annahme der linearen Lamellenkontraktion nicht immer zutreffend. Sie wird mit der Verweildauer im Elektronenstrahl zunehmen und hängt außerdem von der aktuellen Situation des einzelnen Schnitts ab. So kann die Fläche eines an allen Seiten fest mit dem Trägernetzchen verbundenen Schnitts nicht kleiner werden. Hier wird die Volumenkontraktion der Methacrylatphase in erster Linie senkrecht zur Schnittfläche erfolgen. Der Schnitt wird an den Stellen der Methacrylatphase dünner (sie scheint heller, was den Kontrast zur dickeren S-Phase verstärkt) und kann unter Umständen reißen. Andere Phasen können darüber hinaus in dem Maße gedehnt werden, wie M oder T schrumpft. So

erscheinen die B-Lamellen in Abbildung 4-16 a) breiter, als es die Zusammensetzung zuläßt.

Zusammenfassung

Ausgehend von den Hildebrand'schen Löslichkeitsparametern werden für die Probenpräparation die Lösungsmittel CHCl_3 , Toluol und MEK gewählt. Mit den Parametern werden die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter berechnet. Die Morphologien der reinen Zweiblock- und Dreiblockcopolymere werden in Abhängigkeit dieser verschiedenen Präparationsbedingungen mit TEM und SAXS untersucht. Dabei zeigen die Blockcopolymere, die sowohl B als auch M in hinreichenden Anteilen enthalten, eine starke Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel, während alle anderen von den Präparationsbedingungen unbeeinflusst sind. Ein zweistufiger Mechanismus der Mikrophasenseparation wird diskutiert, der die Strukturbildung aus selektiven Lösungsmitteln erklärt. Die Mikrophasenseparation verschiedener Polymere wird mit dynamisch-mechanischer Analyse untersucht. Das BSM-Dreiblockcopolymer bildet eine core-shell-Gyroid-Morphologie, die mit TEM-Simulation bewiesen wird. Die Bildung der Struktur wird anhand der Wechselwirkungsparameter erklärt. In einem Vergleich der lamellaren Langperioden aus TEM und SAXS wird der Abbau der M- und T-Phasen durch den Elektronenstrahl im TEM diskutiert.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ Barton, A.F.M. '*CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*' CRC Press, Boca Raton (1990)
- ² siehe Literatur zu den SBM-Untersuchungen in Kapitel 1.3.1.
- ³ Es gibt Löslichkeitsparameter nach Hansen, in denen auch polare Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Von diesen weniger gebräuchlichen Hansen-Parametern sind aber viel weniger Werte bekannt.
- ⁴ Mark, J.E. '*Physical Properties of Polymers Handbook*' American Institute of Physics Press, Woodbury (1996)
- ⁵ Schubert, D.W.; Stamm, M.; Müller, A.H.E. *Polymer Eng. Sci.* 39(8), 1501 (1999)
- ⁶ Es gibt allerdings die Vermutung von D. W. Schubert, daß die Wechselwirkungsparameter zwischen S und T und zwischen B und T von vergleichbarer Größe ist. Die Diskussion der Strukturen mit Hilfe der Wechselwirkungsparameter ist daher unter starkem Vorbehalt zu führen.
- ⁷ Breiner, U. *Dissertation Mainz* (1996)

- ⁸ Brandrup, J.; Immergut, G.H. (Hrsg.) *'Polymer Handbook'* (4.Aufl.) Wiley & Sons, New York (1999)
- ⁹ Mayers, A.M.; Russell, T.P.; Bassereau, P.; Baker, S.M.; Smith, G.S. *Macromolecules* 27, 749 (1994)
Russell, T.P.; Mayers, A.M.; Kunz, M.S. in Terassoto, T. (Hrsg.) *Ordering in Macromolecular Systems*, Osaka University Macromolecular Symposium (1994)
- ¹⁰ Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* 29, 1091 (1996)
- ¹¹ Leibler, L. *Macromolecules* 13, 1602 (1980)
- ¹² Hajduk, D.A.; Harper, P.E.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* 27, 4075 (1994);
Avgeropoulos, A.; Dair, B.J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 30, 5634 (1997)
- ¹³ Abetz, V.; Stadler, R.; Leibler, L. *Polym. Bull.* 37, 135 (1996)
- ¹⁴ Jung, K. *Dissertation Mainz* (1996)
- ¹⁵ TEMsim 1.6, <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/software/temsim/index.html>

5. Mischungen des Typs AB + AC

Wie schon die Arbeiten von Meier,¹ Saito,² Hudson³ und Hashimoto⁴ zeigen, erwartet man für eine Mischung aus Zweiblockcopolymeren, die sich in einer Komponente unterscheiden, Makrophasentrennung und nicht die Bildung einer gemischten Überstruktur. Die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Zweiblockcopolymer-Mischungen werden daher auch nicht mit der Zielsetzung einer gemischten Überstruktur untersucht. Es soll vielmehr der prinzipielle Unterschied zu den Mischungen mit Dreiblockcopolymeren aufgezeigt werden, mit denen sich, wie sich zeigen wird, zahlreiche gemischte Überstrukturen bilden lassen. Die gleichen Zweiblockcopolymeren, die dort verwendet werden, entmischen in nahezu allen untersuchten Kombinationen untereinander makroskopisch.

Untersucht werden lösungspräparierte Blends aus den Lösungsmitteln CHCl_3 , Toluol und MEK sowie schmelzgepreßte Proben. In allen Blends liegen beide Polymere zu gleichen Gewichtsanteilen vor. Es werden bei den symmetrischen Zweiblockcopolymeren aus S, B und M bzw. S, B und T jeweils alle drei Zweiblock-Kombinationen untersucht. (Die Mischung z. B. von SM und ST ist nicht sinnvoll, da beide Polymere mit TEM und SAXS nicht unterschieden werden können.) Daneben werden die beiden asymmetrischen Zweiblockcopolymeren mit S-Matrix gemischt.

Tabelle 5-1. Strukturen der Zweiblockcopolymer-Blends identifiziert mit TEM. Alle Blends haben die Zusammensetzung 50: 50 wt%. (2Φ = zwei Phasen = Makrophasenseparation in die reinen Lamellenmorphologien; ohne Fernordn. = Mischstruktur ohne langreichweitig geordnete Geometrie; - = nicht untersucht.)

Polymere	aus CHCl_3	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepreßt
$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87} + \text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116}$	2Φ	-	2Φ	ohne Fernordn.
$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87} + \text{B}_{53}\text{M}_{47}^{94}$	2Φ	-	2Φ	ohne Fernordn.
$\text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116} + \text{B}_{53}\text{M}_{47}^{94}$	2Φ	-	2Φ	ohne Fernordn.
$\text{S}_{69}\text{B}_{31}^{71} + \text{S}_{71}\text{M}_{29}^{72}$	B-Kugeln+Zyl.	-	-	ohne Fernordn.
$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87} + \text{S}_{47}\text{T}_{53}^{103}$	2Φ	2Φ	2Φ	ohne Fernordn.
$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87} + \text{B}_{50}\text{T}_{50}^{107}$	2Φ	2Φ	2Φ	ohne Fernordn.
$\text{S}_{47}\text{T}_{53}^{103} + \text{B}_{50}\text{T}_{50}^{107}$	2Φ	2Φ	2Φ	ohne Fernordn.

Ein Beispiel für Makrophasenseparation ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Beide Phasen bilden ihre lamellare Morphologie aus, die an den Domänengrenzen parallel laufen und eine gemeinsame S-Lamelle bilden.

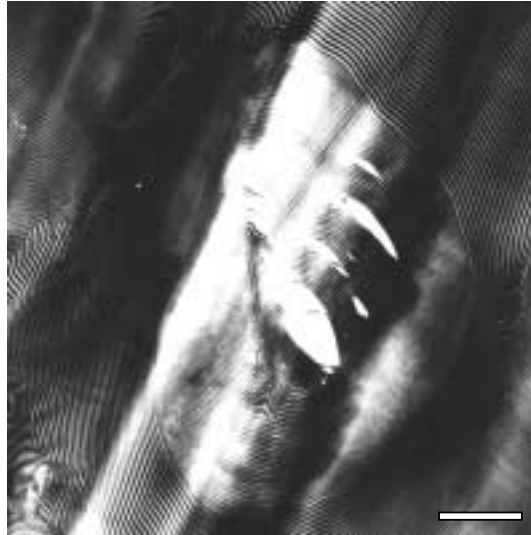


Abbildung 5-1. TEM-Abbildung von einer $S_{47}T_{53}^{103}$ -Domäne in einer umgebenden Matrix aus $S_{53}B_{47}^{87}$ (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 1000 nm).

Die Struktur der innen liegenden Domäne hat einen zwiebelartigen Aufbau. Die Lamellen bilden konzentrische Kugeln, die in sich geschlossen sind und den Kontakt mit dem außen liegenden Polymer der anderen Sorte minimal halten.

Die sphärische Form der Domänen entspricht der eines Blends aus zwei unverträglichen Homopolymeren, die hinreichend dispergiert sind. Entsprechend der zwischen ihnen herrschenden Grenzflächenspannung versuchen die Homopolymere, ihre Grenzfläche zu minimieren. Dieses Verhalten kann auch eine mögliche Erklärung für die Struktur der hier untersuchten AB + AC -Zweiblockcopolymer-Blends sein. Danach könnten zunächst beide Polymere makroskopisch als unstrukturierte Phasen separieren, in denen die beiden jeweiligen Blockkomponenten A und B in der einen Phase sowie A und C in der anderen Phase gemischt wären. In ihrem Verhalten entsprächen beide Blockcopolymere dabei unstrukturierten Homopolymeren. Erst bei höherer Konzentration käme es zur Bildung der reinen AB- bzw. AC-Lamellenmorphologien, die in ihrer Ausrichtung den Grenzflächen der Domänen folgen würden. Der Vorgang ist in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt.

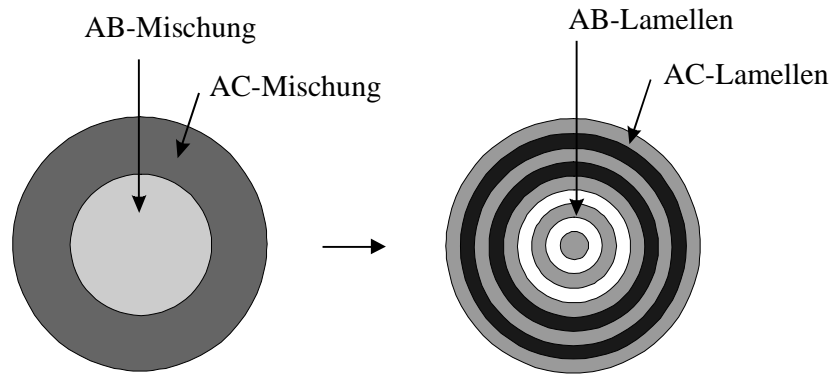


Abbildung 5-2. Eine mögliche Erklärung der Entstehung der Domänenstruktur in einer Mischung des Typs AB + AC in schematischer Darstellung.

Eine Mischstruktur aus beiden Lamellen wäre bei der Mikrophasenseparation aufgrund der räumlichen Trennung nicht mehr möglich. Lediglich an der Domänengrenze entstünde eine gemischte A-Lamelle. Im Gegensatz zu dem von Hashimoto et al.⁴ vorgeschlagenen Mechanismus der Mikrophasenseparation vor der Makrophasenseparation fände hier eine *Makrophasenseparation vor der Mikrophasenseparation* statt. Ein möglicher Grund dafür wäre die Wechselwirkung beider Polymere im nicht-mikrophasenseparierten Zustand miteinander. Die Wechselwirkungen χ_{AB} , χ_{AC} und χ_{BC} addieren sich entsprechend der Zusammensetzungen zu effektiven Gesamt-Wechselwirkungen beider Blockcopolymeren miteinander. Sie beschreibt das Verhalten der Blockcopolymeren, bevor ihre Mikrophasen sich räumlich getrennt haben. Ist die resultierende Unverträglichkeit der gesamten Polymere AB und AC sehr groß, so ist es denkbar, daß sie makroskopisch separieren, bevor die Trennung in die Mikrophasen A, B und C stattfindet.

Ein andere mögliche Erklärung für eine frühe Trennung der Makrophasen wäre eine unterschiedliche Gesamt-Wechselwirkung der beiden Polymere mit dem Lösungsmittel. Das schlechter lösliche Blockcopolymer würde sich danach zuerst makroskopisch von der Lösung separieren. In seinen Domänen setzte die Mikrophasenseparation zur Lamellenstruktur dann früher ein als in den Domänen des besser löslichen Polymers, da dort der höhere Lösungsmittelanteil die molekulinterne Wechselwirkung der Blöcke reduzierte.

Das Resultat wäre bei beiden Szenarien das gleiche, nämlich lamellare Domänen mit möglichst wenig Kontaktfläche zueinander.

Keine Makrophasenseparation tritt bei der Mischung $S_{69}B_{31}$ ⁷¹ + $S_{71}M_{29}$ ⁷² auf. In Abbildung 5-3 sieht man, daß die B-Phase in Form von Kugeln und kurzen Zylindern in die S-Matrix eingebettet ist. Die M-Phase ist nicht zu erkennen, bildet aber vermutlich eine ähnliche Struktur. Es wird keine langreichweitige Ordnung der B-Mikrodomänen festgestellt. Der

Grund für das Ausbleiben einer Makrophasenseparation kann in der geringeren effektiven Gesamt-Unverträglichkeit beider Blockcopolymerer mit einander gesehen werden. Die Beiträge der unverträglichen Komponenten B und M zu χ_{eff} sind aufgrund ihrer geringen Volumenbrüche schwächer als bei den symmetrischen Blockcopolymeren. Bildlich betrachtet schirmen die umgebenden S-Phasen die unverträglichen Mikrodomänen von einander ab.

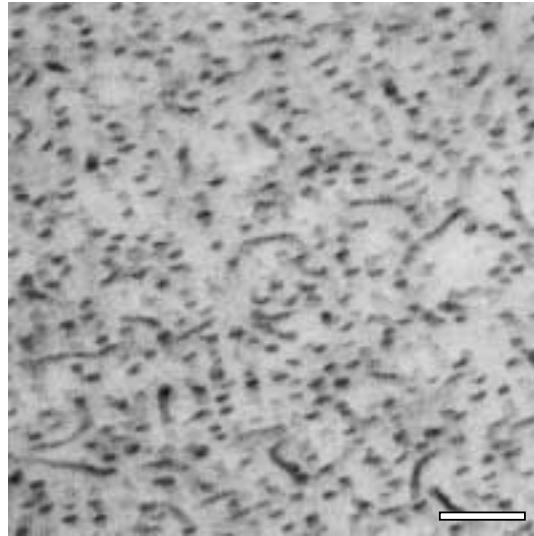


Abbildung 5-3. TEM-Abbildung von $S_{69}B_{31}^{71} + S_{71}M_{29}^{72}$ (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 100 nm).

Die S-B-Grenzfläche ist bei den hier vorliegenden Kugeln und Zylinderfragmenten stärker zum B gekrümmt, als bei der reinen SB-Gyroidmorphologie. Dies kann eine Folge der Bildung einer gemeinsamen S-Phase sein, in der die S-Blöcke beider Polymere gemischt sind. Wie in reinen AB-Zweiblockcopolymeren bewirkt demnach auch hier die Reduzierung einer Phase (hier B) relativ zu einer anderen (hier S) die Ausbildung einer stärker gekrümmten Morphologie. Die Krümmung der Zweiblockcopolymer-Morphologien steigt dabei in der Reihenfolge: Lamellen, Gyroid, Zylinder, Kugeln. Erklärt werden kann dies durch die Anordnung der unterschiedlichen Knäuelradien auf beiden Seiten der Grenzfläche. (Dies wird ausführlich in Kapitel 7 beschrieben.) Die Radien der S-Knäuel der SB-Zweiblockcopolymerer nehmen danach durch die Interpenetration mit den S-Ketten der SM-Polymerer zu und krümmen die Grenzfläche noch stärker in Richtung der B-Phase. Neben dem Fehlen reiner Domänen des SM-Zweiblockcopolymerers ist die Änderung der Geometrie der B-Phasen ein klares Indiz für das Vorliegen einer gemischten S-Phase.

Die durch Schmelzpressen präparierten Zweiblockcopolymer-Blends weisen keine Fernordnung ihrer Struktur auf. Wie in Abbildung 5-4 zu sehen ist, sind die Mikrophasen deutlich von einander entmischt, ihre Domänen folgen aber keiner geordneten Geometrie. Darüber hinaus tritt in keiner Probe Makrophasentrennung auf.

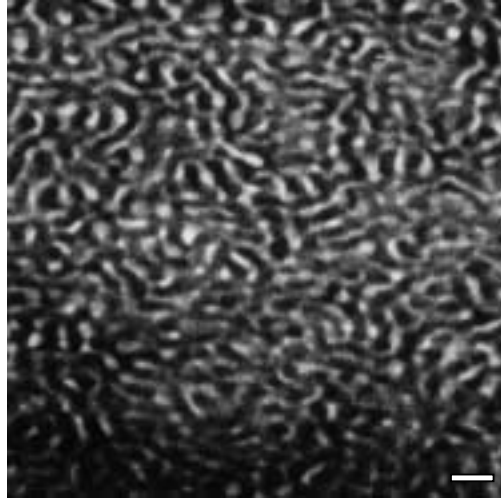


Abbildung 5-4. TEM-Abbildung von $S_{49}B_{51}^{87} + B_{53}M_{47}^{94}$ (schmelzgepreßt, OsO_4 , Balken = 100 nm)

Wie bereits bei den Untersuchungen der reinen Blockcopolymeren in Kapitel 4 festgestellt wurde, ist vermutlich die Schmelzviskosität der Polymere zu hoch, um die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung zu ermöglichen. Daher kommt es nur zu lokalen Entmischungen der Mikrophasen.

Um die Beweglichkeit der Ketten zu erhöhen, werden die Blendproben mit 30 vol% $CHCl_3$ gequollen. Das Ziel ist, unter Umgehung der verdünnten Lösung, bei der Makrophasenseparation auftritt, eine Konzentration einzustellen, bei der aufgrund der räumlichen Nähe beider Polymersorten eine geordnete Überstruktur gebildet wird. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur werden sie zuerst an der Atmosphäre und anschließend *in vac.* getrocknet und getempert. Es wird mit TEM keine Veränderung der ursprünglichen, ungeordneten Struktur wie in Abbildung 5-4 festgestellt. Hier sind gründlichere Vorarbeiten erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden können. Insbesondere muß die genaue Konzentration, d. h. der Volumenbruch des Lösungsmittels bestimmt werden, bei der Makro- und Mikrophasenseparation erfolgen. Dazu muß ein Verfahren zur Untersuchung der Struktur der Lösungen bzw. stark gequollenen Proben entwickelt werden.

Zusammenfassung

Es werden systematisch Zweiblockcopolymerblends vom Typ AB + AC in verschiedenen Kombinationen untersucht. Die Präparationsbedingungen werden variiert. Dabei zeigt sich, daß bei Mischungen der symmetrisch zusammengesetzten Zweiblockcopolymeren aus Lösung immer Makrophasenseparation stattfindet. Die Form der makroskopischen Domänen wird mit der Trennung der Makrophasen vor der Mikrophasenseparation erklärt.

Die schmelzgepreßten Proben sind ausnahmslos ungeordnet, aber nicht makrophasensepariert. Dagegen zeigt ein Blend aus asymmetrischen SB- und SM-Blockcopolymeren eine ungeordnete Überstruktur, bei der S die Matrix bildet. Die Form der B-Domänen aus Kugeln und Zylindern weist auf eine Interpenetration der unterschiedlichen S-Blöcke in einer gemeinsamen Mischphase hin.

Literatur

- ¹ Nagamura, T.; Meier, D.J. in Šolc, K. (Hrsg.) *'Polymer Compatibility and Incompatibility'* S. 139, Michigan Macromolecular Institute Symposium Series, Haarwood Academic Publishers, Chur (1982)
- ² Ishizu, K.; Omote, A.; Fukutomi, T. *Polymer* 31, 2135 (1990)
- ³ Jeon, H.G.; Hudson, S.D.; Ishida, H.; Smith, S.D. *Macromolecules* 32, 1803 (1999)
- ⁴ Kimishima, K.; Jinnai, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 32, 2585 (1999)

6. Mischungen mit hydrierten Dreiblockcopolymeren

Durch Hydrieren der Dreiblockcopolymeren $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$, $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ gelangt man zu den Dreiblockcopolymeren $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$, $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{33}EB_{33}T_{33}^{160}$. Da Poly(ethylen-co-butylen) (EB) mit Polybutadien nicht mischbar ist, sind zum Beispiel Blends vom Typ ABC + ADC möglich.¹ Darüber hinaus werden auch Mischungen mit verschiedenen Zweiblockcopolymeren untersucht. In keinem Fall wird eine geordnete Überstruktur gebildet.

Der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter von Poly(ethylen-co-butylen) beträgt ca. 16,4 MPa^{1/2}.² Er hat damit einen noch niedrigeren Wert als T (17,0 MPa^{1/2}) und das Polymer ist mit allen Komponenten stark unverträglich. Am besten löslich ist es in Toluol, schlechter in CHCl₃ und am schlechtesten in MEK. In der Tat bilden $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$, $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{33}EB_{33}T_{33}^{160}$ in MEK bläulich opaleszierende bis milchig-trübe Lösungen, eindeutige Indizien für die Bildung von Mizellen, wobei der schwerlösliche EB-Kern von einer Korona der Außenblöcke umgeben ist. Da sich alle unhydrierten Polymere gut in MEK lösen, kann sich keine Mischstruktur einstellen, sondern es wird zur löslichkeitsinduzierten Makrophasenseparation kommen. So entmischen bereits 15%ige MEK-Lösungen einer Mischung aus $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{49}B_{51}^{87}$ vollständig in zwei flüssige Phasen, oben die verdünntere klare $S_{49}B_{51}^{87}$ -Lösung und unten die konzentriertere (und damit dichtere) bläuliche Lösung von $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$. Es werden daher keine aus MEK präparierten Blends mit TEM untersucht.

Tabelle 6-1. Mischungen der hydrierten Dreiblockcopolymeren mit anderen Blockcopolymeren und die unter verschiedenen Präparationsbedingungen erzielten Strukturen. Zusammensetzung 50 wt% : 50 wt%. (2Φ = Phasenseparation in die jeweils reinen Phasen der Polymere I und II, ohne Fernordn. = keine Makrophasenseparation, sondern Mikrophasenseparation ohne langreichweitig geordnete Geometrie, - = nicht untersucht.)

Polymer I	Polymer II	aus CHCl_3	aus Toluol	schmelzgepr.
$\text{S}_{33}\text{EB}_{34}\text{M}_{33}^{153}$	$\text{S}_{33}\text{B}_{34}\text{M}_{33}^{153}$	2Φ	$2\Phi^{\text{a)}$	ohne Fernordn.
	$\text{S}_{43}\text{B}_{14}\text{M}_{43}^{102}$	2Φ	2Φ	-
	$\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160}$	2Φ	-	-
	$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$	2Φ	2Φ	-
	$\text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116}$	2Φ	-	-
	$\text{B}_{53}\text{M}_{47}^{94}$	2Φ	$2\Phi^{\text{a)}$	-
$\text{S}_{43}\text{EB}_{14}\text{M}_{43}^{102}$	$\text{S}_{33}\text{B}_{34}\text{M}_{33}^{153}$	2Φ	$2\Phi^{\text{a)}$	-
	$\text{S}_{43}\text{B}_{14}\text{M}_{43}^{102}$	2Φ	-	-
	$\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160}$	2Φ	-	-
$\text{S}_{33}\text{EB}_{33}\text{T}_{33}^{160}$	$\text{S}_{33}\text{B}_{34}\text{M}_{33}^{153}$	2Φ	$2\Phi^{\text{a)}$	-
	$\text{S}_{43}\text{B}_{14}\text{M}_{43}^{102}$	2Φ	2Φ	-
	$\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160}$	2Φ	2Φ	ohne Fernordn.
	$\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$	2Φ	2Φ	-
	$\text{B}_{50}\text{T}_{50}^{107}$	2Φ	2Φ	-

a) Polymer II bildet keine Lamellen sondern eine ungeordnete Struktur.

In den meisten Fällen separieren beide Polymere zu Phasen mit reinem Polymer I und reinem Polymer II. Dabei nehmen beide Polymere die gleiche Struktur an, die sie in einer reinen Probe unter den Präparationsbedingungen ausbilden. Von den drei hydrierten Polymeren erkennt man in TEM-Abbildungen lediglich die lamellare Struktur zwischen S und M. Vermutlich folgen die EB-Phasen der gleichen Geometrie wie B in den entsprechenden nicht hydrierten Polymeren. Bemerkenswert ist, daß $\text{S}_{33}\text{EB}_{34}\text{M}_{33}^{153}$ auch aus Toluol eine geordnete Lamellenmorphologie bildet, während das entsprechende $\text{S}_{33}\text{B}_{34}\text{M}_{33}^{153}$ dort keine Ordnung zeigt. Der Grund ist vermutlich, daß der EB-Block in Toluol schlechter löslich ist, als der unhydrierte B-Block. Dadurch ist der Löslichkeitsunterschied der

einzelnen Blöcke im Polymer SEBM weniger ausgeprägt als im SBM. Wie in Kapitel 4 erläutert, sind diese Löslichkeitsunterschiede eine mögliche Ursache für eine ungeordnete Struktur.

Die makroskopischen Domänen aller Blends mit Zweiblockcopolymeren (Typ ABC + AC oder ABC + AD) zeigen die gleiche Gestalt wie die der reinen Zweiblockcopolymer-Blends in Kapitel 5 (Typ AB + AC), nämlich runde Oberflächen und einen zwiebelartigen Aufbau der Schichten. Auch hier ist eine mögliche Erklärung die Makrophasenseparation vor der Trennung der Mikrophasen. Im Extremfall sind die makroskopischen Domänen mit dem bloßen Auge sichtbar. Der Probenkörper des Blends $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ (aus $CHCl_3$) zerfällt sogar nach dem Tempern entlang einer waagerechten Trennfläche in zwei nicht mehr zusammenhängende Hälften. Die untere Scheibe besteht aus reinem $B_{53}M_{47}^{94}$, das mit $CHCl_3$ besser verträglich ist als $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$. Daher ist die reine BM-Phase nach der makroskopischen Entmischung stärker gequollen, besitzt eine höhere Dichte und sammelt sich am Boden der Gießform. Vermutlich bildet sich zwar an der Grenzfläche eine gemeinsame M-Schicht. Beim Abkühlen nach dem Tempern bewirken die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Polymerphasen jedoch einen Bruch an der Domänengrenze. Unterhalb der Glasübergangstemperatur von PMMA kann dieser nicht mehr ausgeheilt werden.

Anders verhält es sich bei Mischungen verschiedener Dreiblockcopolymeren (Typ ABC + ADC). Hier wird die Domänenform der Makrophasen bestimmt durch den Verlauf der lamellaren Mikrophasen. Die beiden Polymere entmischen innerhalb der Lamellen, was zu einer Durchdringung beider Strukturen führt.

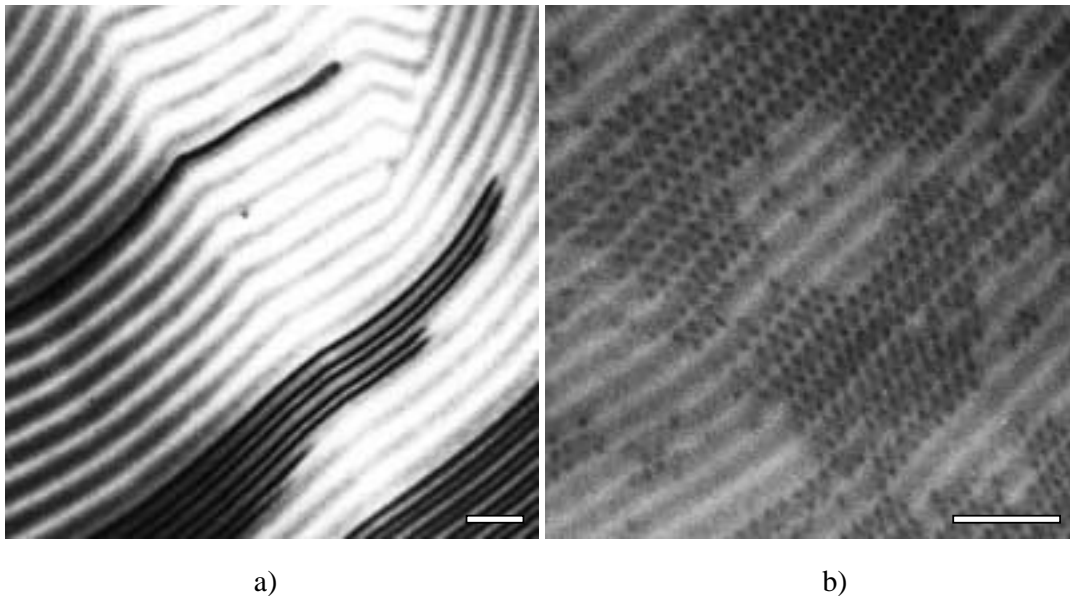


Abbildung 6-1. TEM-Abbildungen: a) Blend aus $S_{33}EB_{34}M_{33}^{153}$ und $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$, ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm), b) Blend aus $S_{43}EB_{14}M_{43}^{102}$ und $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$, ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

In Abbildung 6-1 sind zwei Beispiele vom Typ ABC + ADC gezeigt, bei denen die A- und C-Lamellen (hier S und M) über die Domänengrenze beider Polymere hinaus fortlaufen. Es kommt sogar zu einzelnen Lamellen (Abbildung 6-1 a) oder Zylindern (b), die in die Struktur der anderen Polymorphologie eingebaut werden. Während bei den reinen AB + AC Blends die Erklärung von einer zuerst erfolgenden Makrophasenseparation in die Komponenten ausgeht, nach der sich anschließend in den beiden Makrophasen unabhängig von einander die jeweiligen Lamellenmorphologien bilden sollen, kann hier die umgekehrte Reihenfolge angenommen werden. So findet hier vermutlich *zuerst* Mikrophasenseparation in A, C und gemischte B/D-Lamellen statt (Abbildung 6-2 a) und erst in einer zweiten Stufe trennen sich dann B und D innerhalb der lamellaren Ordnung (b). Der Mechanismus gleicht dem von Hashimoto für Zweiblockcopolymer-Blends vorgeschlagenen.³

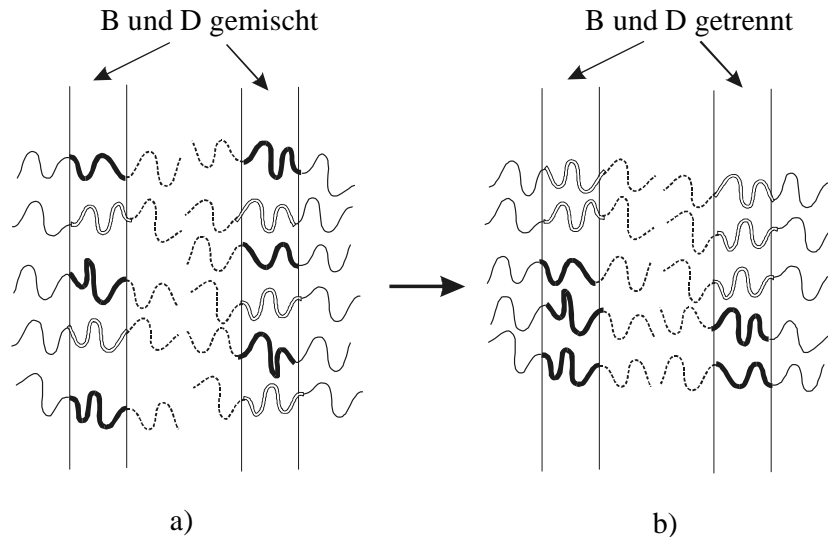


Abbildung 6-2. Zweistufiger Phasenseparationsmechanismus bei der Strukturbildung in ABC + ADC Blends am Beispiel von Lamellen.

Keine Makrophasenseparation findet statt bei den schmelzgepreßten Blends mit hydrierten Dreiblockcopolymeren. Statt dessen bildet sich wie bei den AB + AC -Blends eine ungeordnete Mischstruktur (nicht gezeigt). Auch hier dominiert die Mikrophasenseparation der verschiedenen Blöcke, während vermutlich die Viskosität der Schmelze oder die Energiebarrieren der Mikrophasengrenzen verhindern, daß sich langreichweitig Ordnung oder Separation der Polymere einstellen. Da Tempern keine Veränderung der Struktur bewirkt, werden die schmelzgepreßten Proben zur Erhöhung der Kettenbeweglichkeit, wie in Kapitel 5 beschrieben, mit 30 vol% CHCl_3 gequollen. Nach 7 Tagen werden die Proben getrocknet und getempert. Es zeigt sich weder Veränderung der ungeordneten Struktur noch Anzeichen für eine Makrophasenseparation.

Zusammenfassung

Drei ABC-Dreiblockcopolymere mit einem Mittelblock aus hydriertem Polybutadien werden in Blends mit verschiedenen Zwei- und Dreiblockcopolymeren untersucht. Die Präparationsbedingungen werden variiert. Es treten in allen Fällen Makrophasenseparation oder ungeordnete Strukturen auf. An den Domänengrenzen der Makrophasen kommt es zu fortlaufenden Lamellen, die mit einem zweistufigen Phasenseparationsmechanismus erklärt werden.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ Solche Blends aus hydrierten und nicht-hydrierten Dreiblockcopolymeren werden der aus Gründen der Übersichtlichkeit hier beschrieben und nicht in Kapitel 10, wo sie streng genommen einzuordnen wären.
- ² Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* 28, 3080 (1995)
- ³ Kimishima, K.; Jinnai, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 32, 2585 (1999)

7. Mischungen des Typs ABC + AB / BC

In den in Kapiteln 5 und 6 untersuchten Blends wurden jeweils zwei Blockcopolymeremischungen, die einen oder mehrere gleiche Blöcke enthielten, aber in keinem Fall gleiche Verknüpfungspunkte. Als *Verknüpfungspunkt* wird im Folgenden die Stelle der Polymerkette bezeichnet, an der je zwei Blöcke aneinander grenzen. Ein Verknüpfungspunkt wird charakterisiert durch die beiden Polymersorten, zwischen denen er liegt. Sind in einer Morphologie die Mikrophasen hinreichend entmischt, so ordnen sich die Verknüpfungspunkte einer Sorte in einer dünnen Schicht oder näherungsweise auf einer Fläche an, der Grenzfläche der beiden Phasen (narrow interphase approximation). In Blends des Typs ABC + AB haben beide Polymere A-B-Verknüpfungspunkte. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie sich diese Verknüpfungspunkte der beiden verschiedenen Polymere anordnen können. Einerseits sind Überstrukturen denkbar, bei denen nur die A-Blöcke eine Mischphase bilden, die B-Phasen und damit auch die A-B-Verknüpfungspunkte beider Polymere jedoch getrennt bleiben (Abbildung 7-1 a). Andererseits sind auch Strukturen möglich, bei denen die A-B-Verknüpfungspunkte innerhalb einer Grenzfläche gemischt sind (Abbildung 7-1 b).

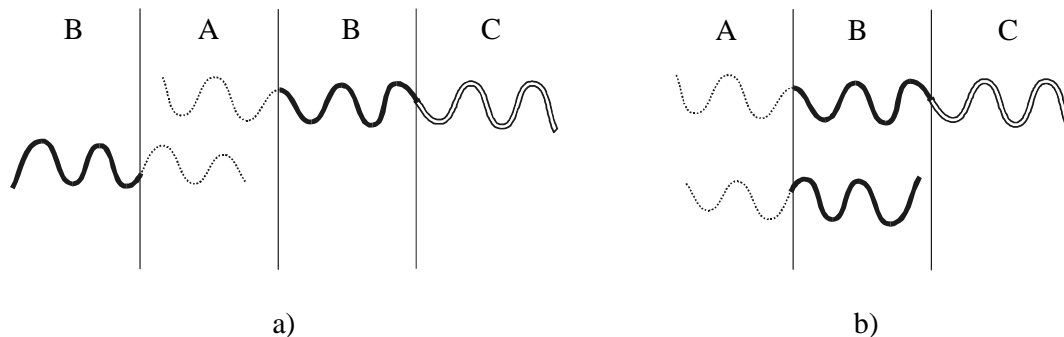


Abbildung 7-1. Mögliche Anordnungen der Ketten in ABC + AB-Mischungen: a) Mischung nur der A-Blöcke bei getrennten Verknüpfungspunkten in eigenen Grenzflächen. b) Mischung der A-B-Verknüpfungspunkte in einer gemeinsamen Grenzfläche.

Obwohl die Grenzflächen in Abbildung 7-1 als gerade Linien wiedergegeben sind, müssen sie nicht notwendigerweise ebene Flächen (gleichbedeutend mit Lamellen) sein. Vielmehr können Asymmetrien zwischen beiden Grenzflächen oder zwischen den beiden Seiten einer Grenzfläche zu gekrümmten Morphologien führen. Nimmt man allerdings für die reinen und gemischten Morphologien Lamellen an, so ändert sich im Fall der getrennten Verknüpfungspunkte (Abbildung 7-1 a) die Sequenz zu CBA AB BA ABC. Dagegen behält die Überstruktur mit gemischten Verknüpfungspunkten (Abbildung 7-1 b) die Sequenz des ABC-Dreiblockcopolymers bei. Lediglich die A- und B-Ketten werden gestreckt (Erhöhung der Verknüpfungspunkt-Dichte) und die Lamellen entsprechend aufgeweitet.

7.1. Theoretische Untersuchungen

In einer theoretischen Arbeit untersuchen Birshtein et al.¹ Blockcopolymermischungen des Typs ABC + AB. Die Autoren berechnen die Stabilität der Überstruktur mit gemischten Verknüpfungspunkten (Abbildung 7-1 b), wobei sie sich auf lamellare Morphologien beschränken. Die Stabilität einer Mischstruktur mit gegebener Zusammensetzung ergibt sich aus dem Vergleich mit den freien Energien der reinen Zweiblock- und Dreiblockcopolymer-Morphologien. Die freie Energie der Mischstruktur wird mit zwei Methoden berechnet, mit einem einfachen Alexander-de Gennes-Modell und mit einem "self-consistent field"-Modell (SCF). In beiden Fällen wird die freie Energie als Summe der Grenzflächenenthalpie (bedingt durch die Grenzflächenspannungen), der Konformationsentropie (gegeben durch die Streckungen der Ketten) und der Mischentropie (durch die Mischung der A-B-Verknüpfungspunkte beider Polymere) aufgefaßt. Der Unterschied zu Blends aus zwei verschiedenen AB-Zweiblockcopolymeren, in denen sich ebenfalls die A-B-Verknüpfungspunkte in einer gemeinsamen Grenzfläche mischen, besteht im Aufbau der gemischten B-Lamelle. Diese besteht hier sowohl aus B-Ketten des Dreiblockcopolymeren, die beide Grenzflächen mit einander verbinden, als auch aus B-Ketten des Zweiblockcopolymeren, die freie Kettenenden haben.

Die Beschreibung nach Alexander-de Gennes basiert auf der Annahme, daß alle Ketten um den gleichen Betrag und entlang der Kette gleichmäßig gestreckt sind. Alle freien Kettenenden befinden sich im gleichen Abstand von der Grenzfläche, an der sie verankert sind. Der Platzbedarf der Ketten wird durch ein quaderförmiges Volumen (box) mit festen Kantenlängen wiedergegeben. Die die B-Lamelle überbrückenden Ketten des Dreiblockcopolymeren werden gedanklich in zwei Ketten aufgeteilt, die getrennt beschrieben werden. Ein Teil entspricht den Ketten des Zweiblockcopolymeren mit freien Kettenenden, nimmt also das gleiche Volumen wie diese ein. Die zweiten Teilketten der verbrückenden Ketten laufen von der Ebene, in der die freien Kettenenden liegen bis zur anderen Grenzfläche und haben entsprechend breitere Quader (box) zur Verfügung.

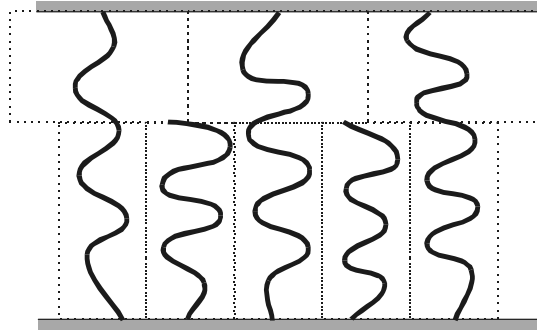


Abbildung 7-2. Schema der B-Lamelle in der Mischstruktur. Die durchgehenden B-Ketten des Dreiblockcopolymers werden als zwei Teilketten mit unterschiedlichen quaderförmigen Volumina beschrieben.

Dagegen geht das SCF-Modell von einer Kettenstreckung aus, die abhängig ist vom Abstand zur Grenzfläche. Des weiteren liegen die freien Kettenenden nicht mehr alle in einer Ebene, sondern es gibt eine gewisse Verteilung ihrer Abstände von der Grenzfläche. Die Beschreibung der B-Schicht, die aus durchgängigen Dreiblockcopolymerketten und freien Zweiblockcopolymerketten besteht, erfolgt nach einem von Zhulina und Halperin² beschriebenen Modell. Dabei wird die B-Lamelle in zwei räumliche Bereiche aufgeteilt, eine "living zone", in der freie und durchlaufende Ketten vorkommen und in eine "dead zone", die lediglich von letzteren durchzogen wird.

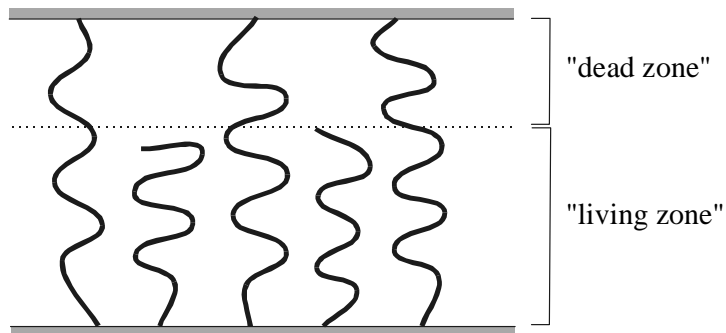


Abbildung 7-3. Schema der B-Lamelle in der Mischstruktur. Die B-Ketten des Dreiblockcopolymers bilden durchgehende Ketten, die B-Ketten des Zweiblockcopolymers freie Kettenenden.

Mit den beiden Modellen werden die Konformationsbeiträge der Ketten zur freien Energie der gemischten Struktur berechnet. Sie liefern ähnliche Ergebnisse, wobei das Alexander-Gennes-Modell zu größeren Energien kommt. Die gesamte freie Energie der Struktur wird nach Minimierung bezüglich der Verknüpfungspunktdichte an der Grenzfläche erhalten. Dabei ist zu beachten, daß bei jeder Blendzusammensetzung die Lamellenmorphologie des reinen ABC-Dreiblockcopolymers zugrunde gelegt wird. Der Grenzfall, bei dem der ABC-Anteil gegen Null geht, enthält immer noch den Beitrag der B-C-Grenzfläche und entspricht daher nicht der reinen AB-Zweiblockcopolymer-Morphologie.

Bei gleichen Kettenlängen der Zweiblock- und Dreiblockcopolymer-Blöcke resultiert aus den Berechnungen, daß Mischungen, die viel Dreiblockcopolymer enthalten, eine stabile Überstruktur mit gemischter A-B-Grenzfläche ausbilden. Bis zu ca. 30 mol% des Zweiblockcopolymers kann in die Lamellen des Dreiblockcopolymers eingebaut werden, ohne daß die Überstruktur in die reinen Polymere zerfällt (makrophasensepariert). Es wird nicht ausgeschlossen, daß andere Mischmorphologien mit gekrümmten Grenzflächen stabiler als die lamellare Morphologie sind, was zu einer Erweiterung des Zusammensetzungsbereichs gemischter Überstrukturen führen würde. Darüber hinaus resultiert eine Abhängigkeit von den beiden Grenzflächenspannungen γ_{AB} und γ_{BC} . So ist der Einbau des AB-Zweiblockcopolymers begünstigt, wenn $\gamma_{AB} > \gamma_{BC}$ ist, d. h. wenn die gemeinsamen Verknüpfungspunkte auf der ungünstigeren Grenzfläche liegen. Eine Vergrößerung des stabilen Mischbereichs wird ebenfalls bewirkt durch einen niedrigeren Polymerisationsgrad der Zweiblockcopolymer-Ketten verglichen mit dem Polymerisationsgrad der analogen Blöcke des Dreiblockcopolymers.

7.2. SBM + SB

Von den beiden Grenzflächen der SBM-Morphologie hat die zwischen S und B die geringere Grenzflächenspannung. Daher ist nach den oben beschriebenen Untersuchungen von Birshtein et al. zu erwarten, daß Blends der Sorte SBM + BM eher Überstrukturen mit gemischten Grenzflächen bilden als solche vom Typ SBM + SB.

7.2.1. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$

Obwohl aus der Untersuchung der reinen Blockcopolymere (Kapitel 4) bekannt ist, daß Polymere wie $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$, die hinreichende Anteile an B und M enthalten, aus Toluol und MEK ausgesprochene Nicht-Gleichgewichtsstrukturen bilden, werden ihre Blends mit allen drei verschiedenen Lösungsmitteln präpariert. Unter Umständen ist durch die Präsenz eines weiteren Blockcopolymers ein anderes Strukturververhalten zu erwarten.

Wie aus Tabelle 7-1 zu ersehen ist, findet man in den Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$ keine geordnete Überstruktur. Die Präparation aus $CHCl_3$ ergibt eine Makrophasenseparation in Domänen der reinen Polymerstrukturen, während die anderen Methoden zu ungeordneten Strukturen führen.

Tabelle 7-1. Mit TEM bestimmte Strukturen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $S_{49}B_{51}^{87}$ präpariert unter verschiedenen Bedingungen. Die Polymere werden zu gleichen Molverhältnissen eingewogen, d. h. 64 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 36 wt% $S_{49}B_{51}^{87}$. (2Φ = zwei makroskopisch getrennte Phasen)

Polymere	aus CHCl_3	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepr.
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $S_{49}B_{51}^{87}$	2 Φ (beides Lamellen)	ohne Fernordn.	ohne Fernordn.	ohne Fernordn.

Präparation aus CHCl_3 :

Beide Polymere bilden makroskopisch entmischte Domänen ihrer lamellaren Gleichgewichtsmorphologien. An den Domänengrenzen lassen sich die durchgängigen Lamellen wie bei den Blends aus hydrierten mit nicht hydrierten Dreiblockcopolymeren in Kapitel 6 (Typ ABC + ADC) mit dem Mechanismus der *Mikrophasenseparation vor der Makrophasenseparation* erklären.

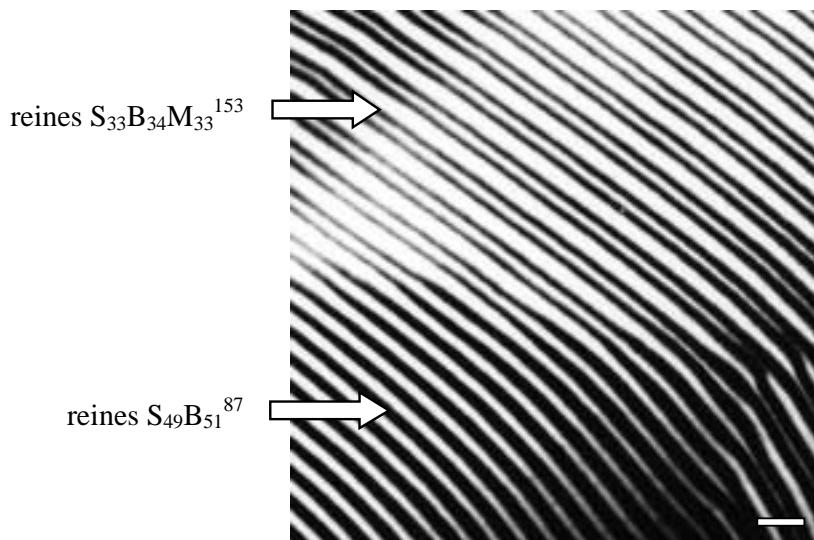


Abbildung 7-4. TEM-Abbildung des Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $S_{49}B_{51}^{87}$ (64wt% : 36wt%) (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 100 nm). Domänengrenze zwischen reinem Dreiblockcopolymer (oben) und reinem Zweiblockcopolymer (unten).

Obwohl CHCl_3 als unselektives Lösungsmittel für SBM-Dreiblockcopolymer gilt, gibt es doch geringfügige Unterschiede, die sich hier auswirken. So ist nach den Hildebrand'schen Löslichkeitsparametern (siehe Kapitel 4, Tabelle 4-1) B am wenigsten mit CHCl_3 verträglich und wird vermutlich als erste Phase in Form von Lamellen separieren. Die makroskopische Trennung beider Polymere findet anschließend wahrscheinlich durch Diffusion parallel zu den B-Lamellen statt. Daher ist davon auszugehen, daß sich beide Strukturen im

thermodynamischen Gleichgewicht befinden (anders als die AB + AC-Blends in Kapitel 5, wo die makroskopische Entmischung der Polymere zuerst einsetzt und die Struktur dominiert). Die theoretischen Berechnungen von Birshtein besagen, daß die Grenzflächenenergien $\gamma_{SB} > \gamma_{BM}$ einer Überstrukturbildung entgegenwirkt. Insofern entspricht das Ausbleiben einer gemischten Überstruktur bei der Mischung SBM + SB den theoretischen Erwartungen.

Wie man in TEM-Abbildung 7-4 sieht, laufen die breiteren hellen S-Schichten des SBM-Dreiblockcopolymers an der Domänengrenze fort, während die durch den Strahlabbau von PMMA schmaleren M-Schichten mit jeder zweiten S-Schicht des SB-Zweiblockcopolymer zusammenstoßen. Aufgrund der geringen Grenzflächenspannung zwischen S und M verglichen mit S-B und M-B ist dieser Kontakt (Schema b) günstiger als das Abschließen der S- und M-Lamellen durch B (Schema a), obwohl er in der Molekülgeometrie nicht vorkommt.

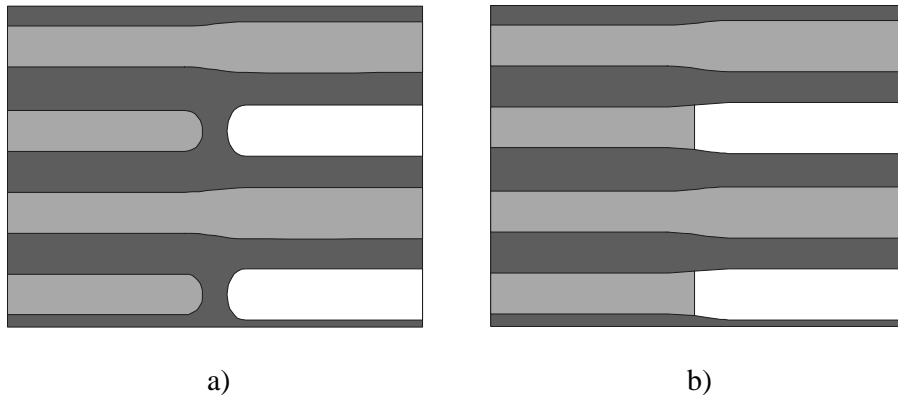


Abbildung 7-5. Schema der möglichen Domänengrenze der beiden lamellaren Morphologien. Jeweils von links kommt die SB-Morphologie, von rechts die SBM-Morphologie. a) B schirmt S und M ab. b) S und M stoßen direkt aneinander.

Präparationen aus Toluol und MEK:

Beide Polymere entmischen bei den Präparationen aus Toluol und MEK nicht makroskopisch von einander, sondern bilden gemeinsam ungeordnete Strukturen, bei denen die Mikrophasen keiner geordneten Geometrie folgen (Kein Bild). Wie auch aus CHCl_3 findet hier zuerst Mikrophasenseparation statt. Es wird vermutlich in beiden Lösungsmitteln der in Kapitel 4.2.1 diskutierte zweistufige Mechanismus durchlaufen, bei dem eine Phase schlechter löslich ist als die anderen und daher zuerst von der Lösung separiert. Die Struktur dieser Phase ist bei der anschließenden Trennung der beiden anderen Phasen und

der Änderung der Volumenbrüche wahrscheinlich nicht mehr stabil und wird zu einer ungeordneten Struktur verzerrt.

In Toluol ist der M-Block des $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ am schlechtesten löslich und wird vermutlich zuerst separieren. Bei der zweiten Stufe, der Trennung von S und B, ist das SB-Zweiblockcopolymer dann wahrscheinlich noch nicht makroskopisch vom Dreiblockcopolymer entmischt. Die entstehenden S- und B-Mikrophasen bestehen aus den Blöcken beider Polymersorten. Wie bei reinem $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ aus Toluol lagert sich die Nicht-Gleichgewichtsmorphologie nicht mehr in eine Gleichgewichtsmorphologie um, sondern wird verzerrt.

In MEK bildet sich vermutlich zuerst eine B-Phase aus den B-Blöcken beider Polymere, während die besser löslichen S- und M-Blöcke erst später entmischen. Diese Fixierung beider Polymere in gemeinsamen B-Mikrophasen verhindert wahrscheinlich eine makroskopische Entmischung. Anders als bei reinem $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$, das in MEK hauptsächlich seine Gleichgewichtsmorphologie ausbildet und nur noch verzerrte Reste der zuerst entstandenen B-Zylinder enthält, kann hier keine geordnete Struktur erreicht werden und es resultiert wie aus Toluol eine unregelmäßige Anordnung der drei Phasen.

Präparation durch Schmelzpressen:

Wie bei bei den schmelzgepreßten Blendproben in den Kapiteln 5 und 6 wird hier weder eine langreichweitige Ordnung beobachtet, noch tritt Makrophasenseparation auf. Die Viskosität der Schmelze ist möglicherweise zu hoch für die Ausbildung einer geordneten Morphologie. Der Quellversuch ($CHCl_3$, 30 vol%, 7d, rt) ergibt keine Strukturänderung.

7.2.2. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$

Hier sind die S-Blöcke gleich groß, während das Molekulargewicht des B-Blocks des SB-Zweiblockcopolymers weniger als die Hälfte des B-Blocks des $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ ausmacht. Die Asymmetrie innerhalb des $S_{69}B_{31}^{71}$ bewirkt im reinen Zustand eine Krümmung der S-B-Grenzfläche zur Gyroidmorphologie (siehe Kapitel 4). Damit ist eine lamellare Überstruktur, wie sie zu Beginn dieses Kapitels in Abbildung 7-1 als Möglichkeit erwogen und von Birshstein et al.¹ (Kapitel 7.1) berechnet wird, nicht mehr zu erwarten. Kommt es zur gemeinsamen S-B-Grenzfläche, so wird diese durch die Asymmetrie des SB-Zweiblockcopolymers zusätzlich gekrümmt.

Es wurden verschiedene Mischungsverhältnisse aus $CHCl_3$ untersucht

Tabelle 7-2. Mit TEM identifizierte Strukturen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$ ($CHCl_3$) in Abhängigkeit der Zusammensetzung. ($c_a c$ = Zylinder am Zylinder = M-Zylinder umgeben von 4 kleineren B-Zylindern in einer Matrix aus S; ll = Lamellenmorphologie -B-S-B-M-.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	SB	SBM	SB	
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $S_{69}B_{31}^{71}$	20	80	10	90	SB-Gyroid + wenig $c_a c$
	50	50	32	68	$c_a c$ + wenig SB-Gyroid
	80	20	65	35	ll mit perforierten B-Lamellen

In der TEM-Abbildung 7-6 a), die den Blend mit je 50 wt% beider Polymere zeigt, sieht man helle M-Zylinder, die von je vier kleineren schwarzen B-Zylindern quadratisch umgeben sind. Beide befinden sich in einer grauen S-Matrix. Diese $c_a c$ -Morphologie³ (cylinder at cylinder) wurde zuerst von Udo Krappe,⁴ später auch von Ulrike Breiner⁵ bei asymmetrischen SBM-Dreiblockcopolymeren gefunden. In der $c_a c$ -Morphologie kommt es zur Bildung einer Grenzfläche zwischen den Außenblöcken, obwohl diese in der Molekültopologie nicht vorkommt. Wie bei den lamellaren lc- und ls-Morphologien wird dies ermöglicht durch die größere Unverträglichkeit des Mittelblocks zu beiden Endblöcken verglichen mit den Endblöcken untereinander (siehe Kapitel 4). Da diese S-M-Grenzfläche in den Berechnungen von Birshtein et al. (Kapitel 7.1) nicht berücksichtigt wird, können die theoretischen Ergebnisse nicht mit der experimentell gefundenen $c_a c$ -Morphologie verglichen werden.

In der Probe mit je 50 wt% koexistieren neben der in Abbildung 7-6 a) gezeigten $c_a c$ -Morphologie noch kleine Bereiche mit reiner SB-Gyroidmorphologie. Dies weist auf eine definierte Zusammensetzung der $c_a c$ -Überstruktur hin, die einen Überschuss des Zweiblockcopolymeren nicht toleriert, sondern diesen in reinen Domänen absondert. Die tatsächliche Zusammensetzung der Überstruktur liegt daher bei geringfügig mehr als 50 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und entsprechend weniger $S_{69}B_{31}^{71}$. Bei noch größerem Überschuss des Zweiblockcopolymeren, wie in der Probe mit 20 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 80 wt% $S_{69}B_{31}^{71}$, liegt entsprechend mehr reiner SB-Überschuss und weniger $c_a c$ -Mischstruktur vor.

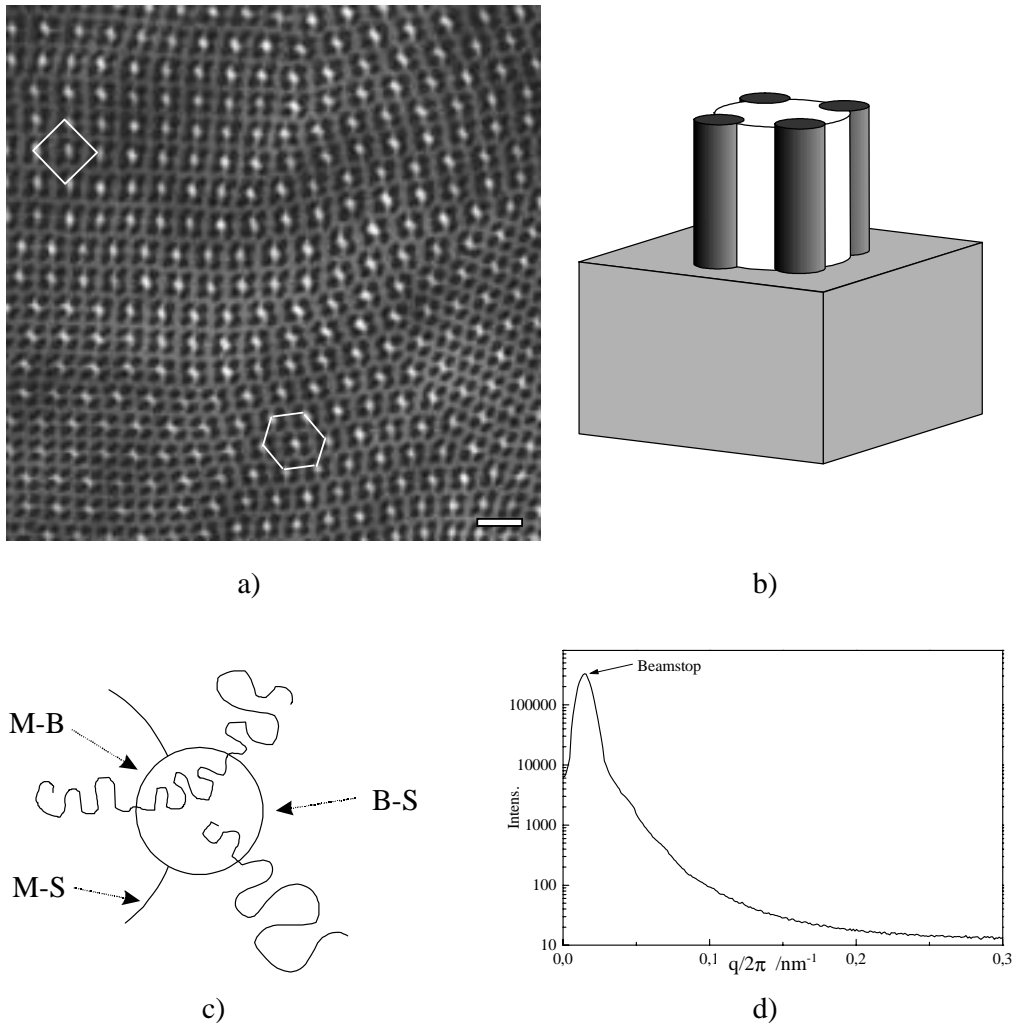


Abbildung 7-6. a) TEM-Abbildung der c_a -Morphologie von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Eingezeichnet sind die nächsten Nachbarn in tetragonaler und hexagonaler Anordnung. b) Schema der Struktur. c) Querschnitt eines B-Außenzylinders mit den drei verschiedenen Grenzflächen. d) SAXS-Streukurve der gleichen Probe wie in a).

Die vier B-Außenzylinder nehmen auf dem M-Kernzylinder den größtmöglichen Abstand von einander ein und bewirken einen quadratischen Querschnitt der gesamten Anordnung. Dies begünstigt ein tetragonales Gitter, bei dem die quadratischen Einheiten mit ihren Kanten an die vier nächsten Nachbarn stoßen (Abbildung 7-7 a). Bei dieser Anordnung sind die matrixbildenden S-Ketten am gleichmäßigsten gestreckt. Dagegen bildet ein Gitter, bei dem die Quadratecken aufeinander stoßen, große Lücken zwischen den Zylindereinheiten, zu deren Füllung sich die S-Ketten stark strecken müssen und Stellen, bei denen die B-Außenzylinder eng bei einander liegen und eine Stauchung der S-Ketten bewirken (siehe die Verzerrung der hexagonalen Zylinder in ⁶). Die Packungseffekte der S-Ketten in der Matrix sind hier besonders ausgeprägt, da die S-Phase lediglich ca. 50 vol%

der Überstruktur ausmacht, während es bei den reinen $c_a c$ -bildenden SBM-Dreiblockcopolymeren ca. 65 vol% sind (Tabelle 7-3).

Da die B-Zylinder auf der Oberfläche eines M-Kernzylinders ungefähr den gleichen Abstand haben wie zu B-Zylindern anderer Einheiten, bilden sie ebenso wie das Teilgitter der Kernzylinder ein tetragonales Gitter (Abbildung 7-7 a), TEM-Abbildung 7-6 a) oben links). Verschiebt sich jede zweite Reihe der Zylinder um $1/2$ der Elementarzelle, so bleibt das tetragonale Gitter der kleinen B-Außenzylinder erhalten. Dagegen ist das Teilgitter der Innenzylinder nun hexagonal (Abbildung 7-7 b), TEM-Abbildung 7-6 a) unten rechts). Die Gesamtsymmetrie ist niedriger als die der Struktur mit zwei tetragonalen Teilgittern. Da die Wechselwirkung der M-Kernzylinder zu den benachbarten Einheiten vermutlich gering ist, werden sich beide Gitter energetisch kaum von einander unterscheiden und koexistieren daher im Blend. Gemäß dem Prinzip von F. Laves,⁷ wonach alle kristallinen Festkörper nach möglichst hoher Symmetrie streben, wird überwiegend das tetragonale Gitter gebildet.

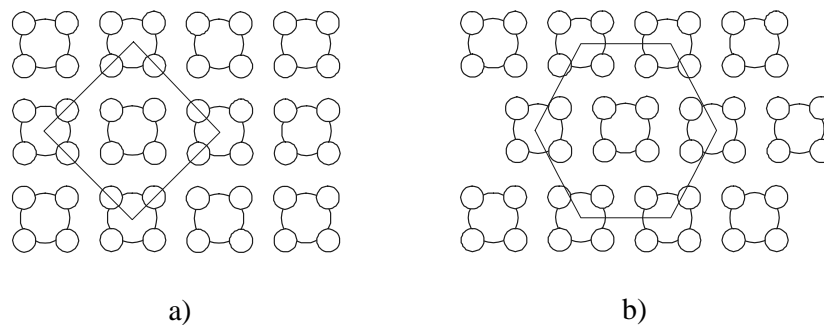


Abbildung 7-7. Anordnungen der Zylinder in der $c_a c$ -Morphologie und nächste Nachbarn einer Einheit: a) tetragonal, b) verschoben um 50 % der Einheitszelle.

Die Koexistenz zweier Gitter mit unterschiedlichen Symmetrien ist der Grund, weshalb die SAXS-Streukurve (Abbildung 7-6 d) des Blends außer einer schwachen, nicht zuzuordnenden Schulter bei umgerechnet ca. 30 nm keine Reflexe enthält. Die Schulter kann der Reflex erster Ordnung des tetragonalen Teilgitters der kleinen B-Zylinder sein. Dessen Beugungsreflexe sind durch die Zwischenzustände zwischen beiden in Abbildung 7-7 gezeigten Anordnungen gestört, die aufgrund der leichten Verschiebbarkeit der quadratischen Einheiten ebenfalls in der Struktur vorkommen. Der Abstand der Kernzylinder nach TEM beträgt 67 nm. Diese großen Dimensionen der Struktur erschweren zudem die Auflösung deutlicher Reflexe in der Streukurve.

Die Volumenbrüche der Phasen der Blend- $c_a c$ -Struktur unterscheiden sich deutlich von denen der SBM-Dreiblockcopolymeren, die im reinen Zustand ebenfalls eine $c_a c$ -Morphologie bilden (Tabelle 7-4). Dabei werden für die Blendstruktur die Bruttovolumenbrüche in

der Probe mit je 50 wt% beider Polymere verwendet. Da ein kleiner Teil des SB-Zweiblockcopolymeren als reine Phase separiert, ist sein Anteil in der Mischstruktur kleiner als 50 wt%. Entsprechend sind ϕ_B und ϕ_M geringfügig größer und ϕ_S kleiner als die mit 50wt% berechneten Werte.

Tabelle 7-3. Volumenbrüche der gemischten $c_a c$ -Überstruktur und der reinen $c_a c$ -bildenden SBM-Dreiblockcopolymeren sowie ein core-shell-Zylinder bildendes SBM.

Polymer(e)	Struktur	ϕ_S	ϕ_B	ϕ_M
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (> 50 wt%) $S_{69}B_{31}^{71}$ (< 50 wt%)	$c_a c$	< 0,50	> 0,35	< 0,15
$S_{65}B_{14}M_{21}^{129}$ a)	$c_a c$	0,65	0,16	0,19
$S_{64}B_{12}M_{24}^{78}$ b)	$c_a c$	0,66	0,13	0,21
$S_{64}B_{19}M_{17}^{94}$ b)	core-shell-Zylinder ^{c)}	0,64	0,21	0,15

a) Synthetisiert und untersucht von U. Krappe.⁴

b) Synthetisiert und untersucht von U. Breiner.⁵

c) Die B-Hülle ist teilweise onduliert und perforiert.

Verglichen mit den bereits bekannten $c_a c$ bildenden SBM-Dreiblockcopolymeren fällt auf, daß die Blendstruktur mehr als doppelt so viel B-Phase enthält. Ein reines SBM mit nur 21 vol% B bildet bereits eine core-shell-Zylindermorphologie, bei der die B-Hülle teilweise onduliert oder perforiert ist, aber nicht mehr wie in der $c_a c$ -Morphologie zu einzelnen Zylindern geteilt ist. Ein reines SBM-Dreiblockcopolymer mit der Zusammensetzung der Blendstruktur wird also bei mehr als 35 vol% Mittelblockanteil eine geschlossene B-Hülle um M-Kernzylinder bilden, falls sich nicht eine lamellare Struktur einstellt.

Hier wird ein grundlegender Unterschied zu reinen Zweiblockcopolymer-Blends deutlich. Bei Mischungen des Typs AB + AB entspricht die geordnete Überstruktur nämlich immer der eines reinen hypothetischen AB-Zweiblockcopolymeren, dessen Zusammensetzung der Bruttozusammensetzung des Blends entspricht (siehe Kapitel 1.4.2). Es gibt also im $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$ -Blend eine Triebkraft, die die B-Phase zu vier kleinen Zylindern der $c_a c$ -Morphologie statt einer geschlossenen Hülle formt. Diese besteht in der größeren Krümmung der B-S-Flächen in der $c_a c$ -Morphologie.

Allgemein kann man die Bildung einer Blockcopolymermorphologie als Einstellung einer bestimmten Krümmung der Grenzfläche ansehen, die dadurch zustande kommt, daß auf beiden Seiten Polymerketten mit verschiedenen Knäuelradien mit einander verbunden sind. Bei einer geraden Grenzfläche (Lamellen) ist der Platz, der beiden Ketten an der Fläche zur Verfügung steht, gleich. Dann liegen bei einem asymmetrischen Zweiblockcopolymer

entweder die kürzeren Ketten zu weit auseinander, um ihre entropisch günstige Knäuelkonformation einzunehmen oder die längeren Ketten stehen zu dicht bei einander und müssen sich von der Grenzfläche wegstrecken und werden ebenfalls aus ihrer Knäuelkonformation deformiert. Ein Ausgleich des Platzbedarfs beider Polymerketten bietet die Krümmung der Grenzfläche:

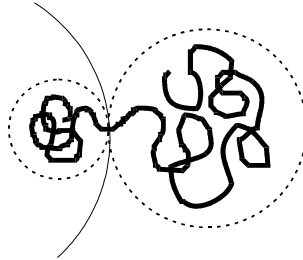


Abbildung 7-8. Schema der Krümmung der Grenzfläche (durchgezogene Linie) eines AB-Zweiblockcopolymeren mit nicht-lamellarer Morphologie ($CMC \neq 0$).

Ein wichtiges Argument, das für diese Betrachtungsweise spricht, liefern Untersuchungen über Mikroarm-Sternblockcopolymeren von Hadjichristidis et al.⁸ In solchen Blockcopolymeren des Typs A_nB (mit der A-Kettenzahl $n = 1, 2$ und 3) findet sich bei gleichen Volumenbrüchen eine Tendenz zu stärker gekrümmten Morphologien mit zunehmender Anzahl n der A-Blöcke. Hier wird der größere Platzbedarf der A-Ketten nicht durch größere Knäuelradien bewirkt, was auch eine Vergrößerung des Volumenbruchs zur Folge gehabt hätte, sondern durch die Anzahl der A-Knäuel.

Als Grund für die Bildung der c_{ac} -Überstruktur mit ihrer stark gekrümmten SB-Grenzfläche in Mischungen aus $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ und $S_{69}B_{31}$ ⁷¹ kann die Asymmetrie der Knäuelradien zwischen den B- und S-Blöcken des Zweiblockcopolymeren angesehen werden. Neben dieser Asymmetrie der beiden Seiten *einer* Fläche, die die Krümmung der Fläche bewirkt, ist bei einer ABC-Dreiblockcopolymer-Morphologie auch die Asymmetrie der beiden verschiedenen Flächen A-B und B-C *zueinander* wichtig. Da in der Blend- c_{ac} -Morphologie nach Tabelle 7-2 ungefähr doppelt so viele Zweiblock- wie Dreiblockcopolymermoleküle vorkommen, ist die Zahl der Verknüpfungspunkte und damit der Ketten, die von der B-S-Grenzfläche abgehen, ungefähr dreimal größer als bei der B-M-Grenzfläche. Auch wenn eine Kette, nämlich der kurze B-Block des $S_{69}B_{31}$ ⁷¹ weniger Platzbedarf hat, so ist doch die Asymmetrie zwischen beiden Grenzflächen deutlich ausgeprägt. Damit sich nicht die Knäuel an der B-S-Grenzfläche strecken oder an der B-M-Grenzfläche stauchen müssen, bedarf es unterschiedlich großer Grenzflächen. Dies kann eine Erklärung für die Bildung der c_{ac} -Morphologie sein, bei der zudem die vier B-Zylinder nach außen in die S-Phase verschoben sind (Abbildung 7-6 c).

Im Blend mit 80 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 20 wt% $S_{69}B_{31}^{71}$, der in Abbildung 7-9 zu sehen ist, werden Lamellen des SBM-Dreiblockcopolymers gebildet, bei denen die B-Schicht perforiert oder onduliert ist. Es liegen neben dieser Struktur keine Domänen mit einer anderen Morphologie vor, weder mit $c_a c$ -Morphologie noch mit einer reinen Komponente.

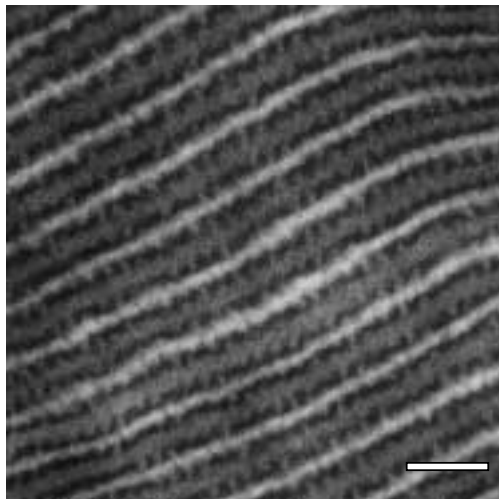


Abbildung 7-9. TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{69}B_{31}^{71}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Die Struktur ähnelt der lc-Morphologie der reinen SBM-Dreiblockcopolymeren (siehe Kapitel 4). Hier ist allerdings vermutlich zu viel B-Phase vorhanden, um einzelne Zylinder zu bilden. Um dennoch die Krümmung der B-S-Grenzfläche zu erzielen, ist die B-Lamelle in regelmäßigen Abständen ausgebuchtet und eingeschnürt (onduliert) bzw. perforiert.

Da die Probe keinerlei Domänen einer anderen Morphologie aufweist, entspricht die Bruttozusammensetzung der der Struktur. Danach beträgt der Volumenbruch der B-Phase $\phi_B = 0,36$. Eine geordnete lc-Morphologie ist mit diesem B-Anteil nicht mehr möglich. Es gibt vermutlich einen kontinuierlichen Übergang von der lamellaren ll-Morphologie des reinen Dreiblockcopolymeren bis zu einer Struktur, bei der ein Höchstmaß an Ondulierung und Perforation der B-Lamellen erreicht ist (eventuell eine echte lc-Morphologie) mit $\phi_B < 0,36$, d.h. mit einem größeren $S_{69}B_{31}^{71}$ -Anteil. Dies wird experimentell nicht untersucht. Bei weiterer Zweiblockcopolymer-Zugabe sind die S- und M-Lamellen nicht mehr stabil und es kommt zur Ausbildung der $c_a c$ -Morphologie.

7.2.3. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}B_{51}^{87}$ bzw. $+ S_{69}B_{31}^{71}$

Im Fall von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}B_{51}^{87}$ ist der B-Block des SBM-Dreiblockcopolymeren deutlich kürzer als der des SB-Zweiblockcopolymeren. Daher hat das reine $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ die

gekrümmte lc-Morphologie, während $S_{49}B_{51}^{87}$ Lamellen bildet. Die Situation ist gewissermaßen invers zu der im vorangegangenen Unterkapitel, bei der es zur $c_a c$ -Morphologie kommt. Es wurden alle drei verschiedenen Lösungsmittel zur Präparation verwendet.

Tabelle 7-4. Mit TEM bestimmte Strukturen von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ gemischt mit $S_{49}B_{51}^{87}$ bzw. mit $S_{69}B_{31}^{71}$ präpariert aus verschiedenen Lösungsmitteln. Bei zwei makroskopischen Phasen (2Φ) bilden beide Polymere ihre Gleichgewichtsstrukturen ($S_{43}B_{14}M_{43}^{102} = lc$, $S_{49}B_{51}^{87} = \text{Lamellen}$ und $S_{69}B_{31}^{71} = \text{Gyroid}$). In beiden Blends werden die Polymere mit 50 wt% eingewogen. (- = nicht untersucht).

Polymer I	Polymer II	aus $CHCl_3$	aus Toluol	aus MEK
$S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$	$S_{49}B_{51}^{87}$	2Φ	ohne Fernordnung	2Φ
	$S_{69}B_{31}^{71}$	2Φ	-	-

Die mit $CHCl_3$ und MEK präparierten Proben von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}B_{51}^{87}$ enthalten beide Polymere in ihren Gleichgewichtsstrukturen makrophasensepariert von einander. An den Domänengrenzen kommt es wie bei dem Blend $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$ (Abbildung 7-4) zu einem Fortlaufen der Lamellen über die Domänengrenze hinweg, was auf eine Mikrophasenseparation vor der Makrophasenseparation hinweist.

Die aus Toluol präparierte Probe von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}B_{51}^{87}$ zeigt weder geordnete Strukturen noch Anzeichen für Makrophasenseparation. Anders als im reinen $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$, das aus Toluol eine geordnete lc-Morphologie bildet, ähnelt hier die Situation der des Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$ aus Toluol, bei dem ebenfalls eine ungeordnete Struktur entsteht (siehe Seite 132). Vermutlich bildet bei einer ersten Stufe der Mikrophasenseparation M eine stark gekrümmte Unterschußphase umgeben vom Überschuß einer noch gemischten S- und B-Phase. Bei der späteren Trennung der S- und B-Phasen entsteht wieder eine ungeordnete Struktur.

Bei $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{69}B_{31}^{71}$ sind beide B-Ketten in den reinen Morphologien die kleinen Polymerknäuel, zu deren Phase sich die Grenzflächen krümmen. Es wird lediglich eine Probe aus $CHCl_3$ mit gleichen Gewichtsanteilen untersucht. In ihr separieren beide Polymere makroskopisch von einander und bilden die lc- bzw. Gyroidmorphologie.

7.3rd SBM + BM

7.3rd1. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$

Zunächst wurden von der Mischung Proben unter verschiedenen Bedingungen präpariert. Dabei zeigten lediglich die aus $CHCl_3$ gegossenen Proben geordnete Überstrukturen. Alle anderen Methoden führten zu ungeordneten Strukturen.

Tabelle 7-5. Mit TEM bestimmte Strukturen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ präpariert unter verschiedenen Bedingungen. Die Komponenten für die Präparation aus $CHCl_3$ werden in verschiedenen Verhältnissen eingewogen (Tabelle 7-6), für die anderen Methoden werden Mischungen mit gleichen Molverhältnissen verwendet, d. h. 62 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 38 wt% $B_{53}M_{47}^{94}$.

Polymere	aus $CHCl_3$	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepr.
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$	cs-Zylinder, ^{a)} cs-Gyroid ^{a)}	ohne Fernordn.	ohne Fernordn.	ohne Fernordn. ^{b)}

a) je nach Zusammensetzung koexistierend miteinander oder mit reinen Phasen von SBM oder BM

b) vor und nach Quellen mit $CHCl_3$, 30 vol%, 7d, rt

Die fehlende Fernordnung der Struktur aus Toluol und MEK ist konsistent mit dem Verhalten der reinen Polymere in den beiden Lösungsmitteln. Beide stellen sowohl für das Dreiblockcopolymer als auch für das Zweiblockcopolymer ein Vorzugslösungsmittel für jeweils eine Komponente dar. Beide schlechter löslichen Komponenten (M in Toluol und B in MEK) separieren vermutlich zuerst zu Mikrophasen, in denen die Blöcke beider Polymere enthalten sind. Ihre zunächst gebildete Geometrie ist beim weiteren Verdampfen des Lösungsmittels und Separation der anderen beiden Phasen nicht mehr stabil. Da wahrscheinlich die Beweglichkeit aufgrund der schon bestehenden Phasengrenzen und der hohen Konzentration nicht mehr zur Ausbildung einer neuen Ordnung reicht, entsteht eine ungeordnete Struktur. Beim Schmelzpressen spielt vermutlich wieder die Viskosität die entscheidende Rolle, die eine Ordnung verhindert.

Aus $CHCl_3$ präpariert, bilden sich je nach Zusammensetzung der Probe neben Domänen der reinen Polymere zwei geordnete Überstrukturen⁹, in denen sich die Verknüpfungspunkte beider Polymere in einer Grenzfläche mischen (entsprechend Abbildung 7-1 b) zu Beginn von Kapitel 7). Die Tatsache, daß es hier zu diesen Überstrukturen kommt, nicht aber in Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$, bestätigt die Berechnung von Birshtein et al.¹ Danach begünstigen Grenzflächenspannungen $\gamma_{AB} > \gamma_{BC}$ die Stabilität der Überstruktur bei ABC + AB. Die gebildeten Überstrukturen sind allerdings nicht flach, wie in den Berechnungen angenommen, sondern mehr oder weniger gekrümmt (siehe weiter unten). Um die

Zusammensetzung der beiden Überstrukturen grob einzuordnen, werden Proben mit verschiedenen Verhältnissen beider Komponenten untersucht.

Tabelle 7-6. Strukturen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ ($CHCl_3$) in Abhängigkeit der Zusammensetzung. (SBM-Lam und BM-Lam = lamellare Gleichgewichtsmorphologien der reinen Komponenten; cs-Zyl. = hexagonal angeordnete core-shell-Zylinder mit S-Kern, B-Hülle in M-Matrix; cs-Gyr. = entsprechende core-shell-Gyroidmorphologie. Sind zwei Morphologien ungefähr gleich häufig in der Probe vertreten, so wird auf die Attribute "viel" bzw. "wenig" verzichtet.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	BM	SBM	BM	
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $B_{53}M_{47}^{94}$	20	80	13	87	viel BM-Lam., wenig cs-Zyl.
	40	60	29	71	wenig BM-Lam., viel cs-Zyl.
	50	50	38	62	wenig BM-Lam., cs-Zyl., cs-Gyr.
	60	40	48	52	cs-Zyl., cs-Gyr.
	80	20	71	29	cs-Gyr.
	90	10	85	15	cs-Gyr., SBM-Lam.
	95	5	92	8	SBM-Lam. ^{a)}

a) Es wird in den untersuchten Stellen der Probe keine andere Morphologie gefunden.

In den meisten Proben koexistieren Domänen verschiedener Morphologien nebeneinander. Das deutet wie bei der c_{ac} -Überstruktur in Kapitel 7.2.2 auf eine definierte Zusammensetzung der Überstrukturen hin, die einen Überschuß nicht tolerieren, sondern das betreffende Polymer als reine Phase oder Überstruktur mit anderer Zusammensetzung absondern. Im Folgenden werden die beiden Überstrukturen im einzelnen beschrieben. Danach wird auf ihre Zusammensetzung und den Zusammenhang mit Zweiblockcopolymer-Morphologien eingegangen.

core-shell-Zylinder-Überstruktur:

Abbildung 7-10 zeigt die TEM-Projektion und das entsprechende Schema der core-shell-Zylindermorphologie. Zu erkennen sind schwarze Ringe (B-Phase), die einen hellen Bereich (S-Phase) umschließen. Zwischen ihnen liegt ebenfalls eine hell erscheinende Fläche (M-Phase).

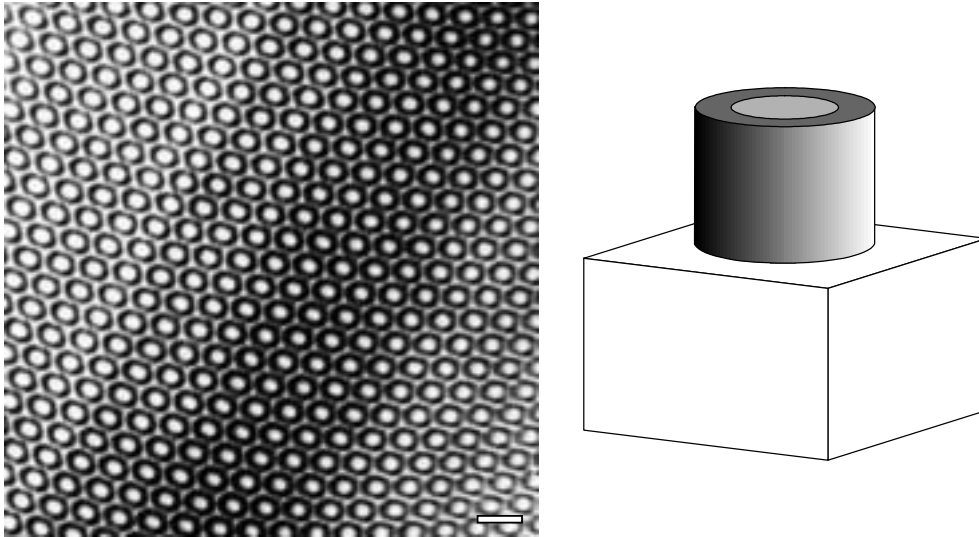


Abbildung 7-10. TEM-Abbildung einer zylindrischen Domäne von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm) und Schema der core-shell-Zylindermorphologie.

In der core-shell-Zylindermorphologie der Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ bildet die S-Phase Zylinder (core), die auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Sie sind umgeben von einer Hülle (shell) aus B, die sie anders als bei der c_{ac} -Morphologie (Kapitel 7.2.2) vollkommen umschließt und von der Matrix aus M-Phase trennt. Wie schon bei der c_{ac} -Morphologie gelingt es auch hier nicht, eine aussagefähige SAXS-Streukurve der cs-Zylinderstruktur aufzunehmen. Der Abstand der Zylinder wird mit TEM auf 76 nm bestimmt. Diese großen Dimensionen und die Koexistenz mit anderen Strukturen in den Proben verhindern die Messung der Reflexe des hexagonalen Gitters. So dominieren die Signale der reinen BM-Zweiblockcopolymer-Domänen in der Probe mit 29 vol% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 71 vol% $B_{53}M_{47}^{94}$ die Streukurve.

Bekannt ist die core-shell-Zylindermorphologie bei reinen SBM-Dreiblockcopolymeren, in deren Zusammensetzung ein Außenblock mit ca. 60-70 vol% vorliegt. Udo Krappe⁴ beschreibt cs-Zylinder mit M-Matrix, während Ulrike Breiner⁵ SBM-Blockcopolymeren mit S-Matrix untersucht. In allen Fällen bildet der B-Mittelblock die Hülle. Die Zylinder ordnen sich auf einem hexagonalen Gitter an.

Die core-shell-Zylinder-Struktur wurde zuerst von Thomas et al.⁶ bei einem Polystyrol-block-polyisopren-block-poly(2-vinylpyridin) (SIP) gefunden. Trotz der gleichen Volumenbrüche bildet dieses Dreiblockcopolymer core-shell-Zylinder mit einem P-Kern umgeben von einer I-Hülle in einer S-Matrix. Die Ursache liegt in den stark unterschiedlichen Grenzflächenspannungen. Die größere Unverträglichkeit zwischen I und P verglichen mit I-S bevorzugt eine kleinere I-P-Fläche, die in der core-shell-Struktur erreicht wird. Es kommt zu einer unterschiedlichen Dichte der Verknüpfungspunkte an den beiden

Grenzflächen. Die gleiche Triebkraft der asymmetrischen Grenzflächenspannungen bewirkt die in Kapitel 4.2.3 beschriebene core-shell-Gyroidmorphologie von $B_{32}S_{35}M_{33}$ ¹⁹⁶. Thomas et al. beschreiben eine hexagonale Verzerrung des Querschnittes der Zylinder, die sie auf Packungseffekte der matrixbildenden S-Ketten zurückführen. Eine analoge Deformation wird in der cs-Zylinderstruktur von $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ + $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ auch beobachtet, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß dies auch ein Effekt des Strahlabbaus der M-Matrix sein kann. In den Lücken zwischen je drei Zylindern ist ein größerer zusammenhängender Bereich der M-Phase vorhanden als zwischen je zwei Zylindern. Verringert sich die Fläche der M-Phase durch Abbau im Elektronenstrahl, so ist der Schwund dort am größten und die B-Hüllen werden entsprechend verzerrt.

core-shell-Gyroid-Überstruktur:

Bei einem größeren Dreiblockcopolymer-Anteil als in den zylinderbildenden Proben von $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ + $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ entsteht ebenfalls eine core-shell-Morphologie, die aber auf der Gyroidstruktur basiert. Der Kern aus S bildet zwei Gyroid-Netzwerke, die jeweils durch dreifache Knotenpunkte und dazwischen liegende Verbindungsstreben aufgebaut werden. Umgeben werden diese S-Gitter von geschlossenen B-Hüllen, die ihrerseits in eine Matrix aus M eingebettet sind. Die Grenzflächen S-B und B-M entsprechen denen einer Zweiblockcopolymer-Gyroidmorphologie. Die core-shell-Gyroidmorphologie hat wie die normale Doppelgyroidstruktur $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie und wurde bereits in Kapitel 4.2.3 für $B_{32}S_{35}M_{33}$ ¹⁹⁶ beschrieben. Der Unterschied besteht lediglich in den S- und B-Phasen, die hier vertauscht sind.

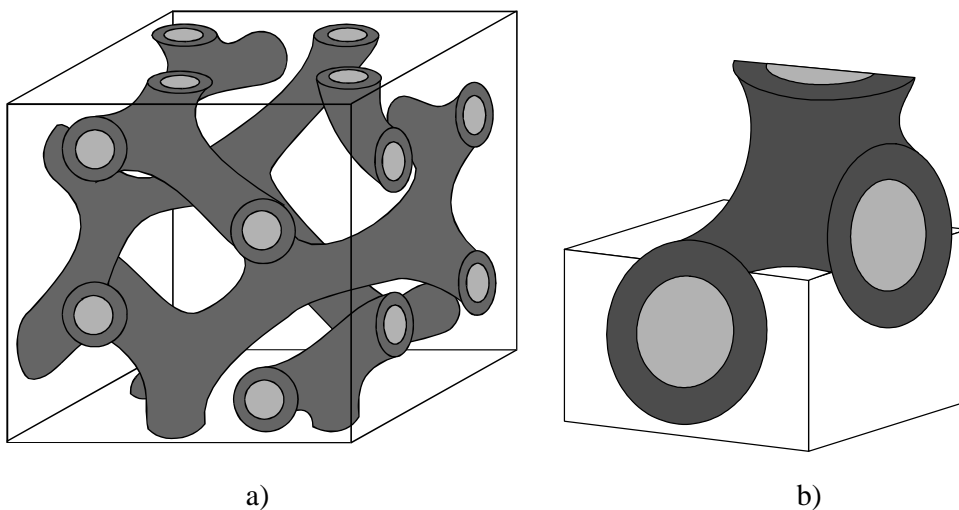


Abbildung 7-11. Schemata der core-shell-Gyroidmorphologie. a) Elementarzelle (M-Matrix transparent dargestellt), b) Ein dreiarmiger Knotenpunkt eines der Gyroid-Netzwerke.

Der Nachweis der Doppelgyroidmorphologie erfolgt wie beim BSM-Dreiblockcopolymer durch Vergleich mit simulierten TEM-Abbildungen¹⁰. SAXS ergibt aus den in Kapitel 4 genannten Gründen keine brauchbaren Resultate. Während bei der cs-Gyroidmorphologie des BSM-Dreiblockcopolymers der B-Kern kontrastiert und simuliert wurde, wird hier die B-Hülle geschwärzt. Dadurch sind sowohl der innere Gyroidkern als auch die Matrix deutlich zu identifizieren. In den Simulationen werden vier einfache Gyroidflächen verwendet. Zwei zu einander spiegelbildliche Flächen umschließen insgesamt 34 vol% und bilden das normale doppelte Gyroidgitter. Zusätzlich werden zwei weitere Gyroidflächen erzeugt, die einen größeren Volumenteil von insgesamt 68 vol% umschließen. In jedem der größeren Gyroidvolumina liegt eines der kleineren Gitter eingebettet. In der Simulation werden die Teilvolumina der kleineren Gitter (Simulation der S-Kerne) und der Raum zwischen den größeren Gittern (Simulation der M-Matrix) als transparent (weiß) behandelt. Die beiden Teilvolumina zwischen den größeren und den innenliegenden kleineren Gyroidflächen, die den B-Hüllen entsprechen, werden als schwarze Phasen simuliert.

Der Schnitt senkrecht zur [112]-Richtung erzeugt eine für Doppelgyroiden typische Ansicht, die beispielsweise in doppelten Diamantgittern (OBDD) nicht vorkommt.¹¹ Die Simulation ist in Abbildung 7-12 leicht vergrößert dargestellt.

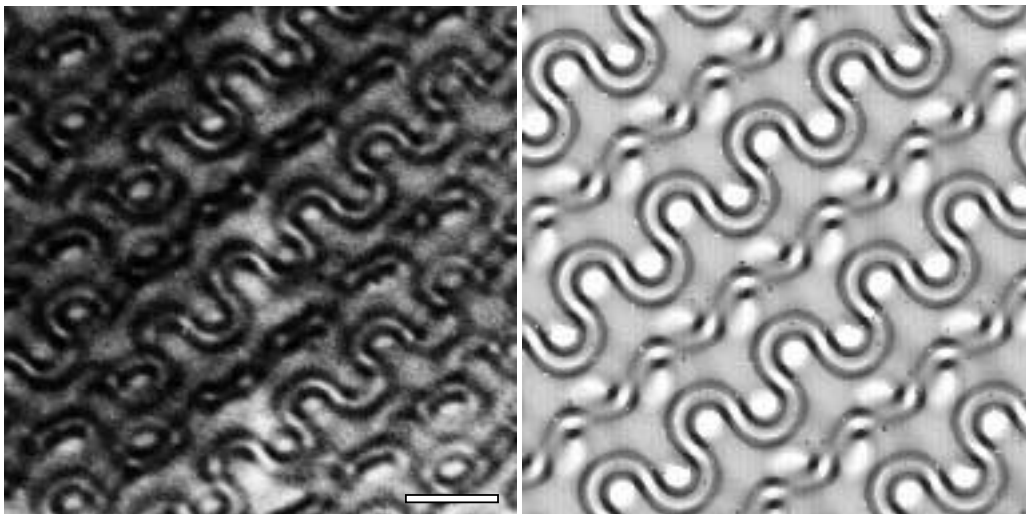


Abbildung 7-12. Links: TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Simulation der core-shell-Doppelgyroidmorphologie in [112]-Projektion (simulierte Schnittdicke: 33 % der Elementarzelle, Höhe der Schnittmitte in der Elementarzelle: 50 %)

Eine Besonderheit der Blendmorphologien ist die Größe ihrer Struktureinheiten. Das erschwert zwar die Identifizierung mit SAXS (die Winkel der auftretenden Reflexe werden zu klein), es erleichtert aber den eindeutigen Nachweis mit TEM. So beträgt die Kantenlänge der cs-Gyroidmorphologie nach TEM ca. 100 nm. Das ermöglicht Ultradünnschnitte, die nur einen Ausschnitt der Elementarzelle enthalten. Im Unterschied dazu sind die Zweiblockcopolymer-Gyroidmorphologien, mit denen die Existenz dieser Morphologie in Blockcopolymerern ursprünglich nachgewiesen wurde, viel kleiner als die Schnittdicke. Daher entspricht ihre TEM-Abbildung immer einer Projektion der gesamten Elementarzelle, in der die Teilgitter sich überlagern und nicht mehr anschaulich gedeutet werden können, zumal sie keinen transparenten Kern haben. Der Vergleich von TEM-Abbildung und Simulation erfolgt über die Symmetrie der Projektion, nicht über die einzelnen abgebildeten Strukturelemente. Dagegen stellen die TEM-Abbildungen der hier untersuchten Überstruktur Querschnitte durch die Elementarzelle dar, bei denen beide Gitter individuell zugeordnet werden können. Das Erscheinungsbild der Struktur variiert nicht nur mit der Orientierung [hkl] des Schnitts sondern auch mit der Höhe, in der die Elementarzelle geschnitten wird. So gibt es Orientierungen, die in bestimmten Schnitthöhen charakteristische Signaturen erzeugen, wie zum Beispiel [112] in Abbildung 7-12.

Meistens haben die Gitter in den betrachteten Domänen nicht perfekt die entsprechende Orientierung, sondern sind um einen geringen Winkel geneigt. Dann ändert sich entlang einer Richtung in der TEM-Abbildung die Schnitthöhe kontinuierlich. Die Projektion der Struktur ändert sich daher und die Abbildung durchläuft die Signaturen verschiedener Höhen der Elementarzelle in der gegebenen Orientierung.

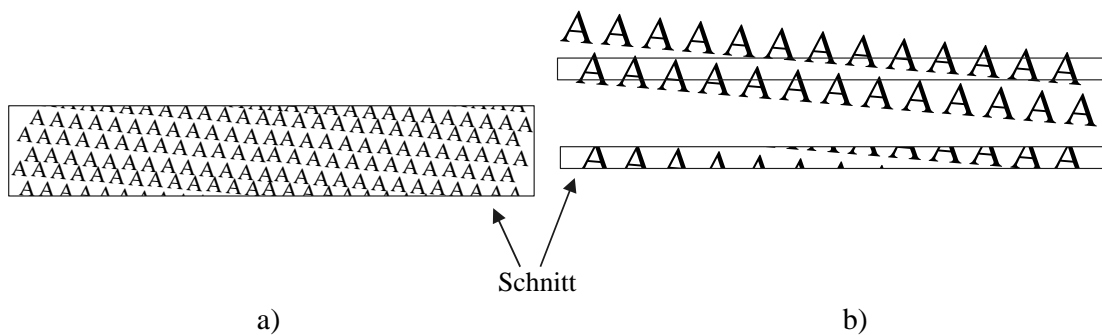


Abbildung 7-13. Unterschiedliche Verhältnisse von Schnittdicke und Elementarzelle bei gekippter Orientierung. a) Der Schnitt umfaßt mehrere Elementarzellen (typisch bei Morphologien kleinerer Zweiblockcopolymerer): Die Projektion sieht überall gleich aus, da das Abschneiden einer Schicht durch die anderen abgebildeten Schichten überdeckt wird. b) Die Schnittdicke ist kleiner als die Elementarzelle (ist der Fall bei den hier untersuchten Überstrukturen): Der Schnitt durchläuft verschiedene Höhen der Elementarzelle und bildet entsprechend die Übergänge der unterschiedlichen Ansichten entsprechend ab (oben mit umgebender Struktur, unten nur der Schnitt).

Die zu untersuchende Struktur ist in Abbildung 7-13 durch den Buchstaben A als Struktureinheit wiedergegeben, der sich in zwei zu einander versetzten Zeilen wiederholt. Angenommen, der Querstrich der Buchstaben A erzeugt eine charakteristische Projektion. Das resultierende Bild der Situation b) zeigt Bereiche, in denen die Projektion der Querstriche der unteren Reihe zu sehen ist (linkes Ende des Schnitts). In dem Maße, wie die Querstriche aus dem Schnitt laufen, verschwindet ihre Projektion, bis nach einem Übergangsbereich die Querstriche der oberen Reihe zu sehen sind (rechtes Ende des Schnitts). Dagegen erscheint die Projektion der relativ zur Schnittdicke kleinen Struktur (a) immer gleich und zeigt die Projektionen der gesamten beiden Zeilen. Der dünnere Schnitt enthält also ungleich mehr Informationen und erlaubt beispielsweise mit der zu Abbildung 7-13 b) gehörende Projektion die Bestimmung, um welchen Buchstaben des Alphabets es sich handelt.

Ähnlich läßt sich die Projektion in Abbildung 7-14 erklären. Es handelt sich um einen Schnitt der *cs*-Gyroidmorphologie, der gegenüber der [110]-Richtung des Gitters leicht gekippt ist. Die Abweichung ist klein genug, um noch die typischen [110]-Projektionen zu erzeugen, in denen sich beispielsweise der Gyroid von der OBDD-Morphologie deutlich unterscheiden.¹² Die Achse, um die die Gyroidgitter gegenüber der Schnittrichtung gekippt sind, läuft in der Abbildung 7-14 von links oben nach rechts unten. Die Lage in der Elementarzelle variiert also entlang der Bilddiagonalen von links unten nach rechts oben. Da die Elementarzelle größer ist als die Schnittdicke, sind von beiden Teilgittern nur Ausschnitte zu sehen. Die [110]-Richtung zeichnet sich gerade dadurch aus, daß die säulenförmigen Verbindungsstreben zwischen den Knotenpunkten des Gyroidgitters auf bestimmten Höhen in der Elementarzelle vorwiegend senkrecht oder vorwiegend parallel zur (110)-Ebene orientiert sind. Dabei sind bei einer Doppelgyroid-Morphologie die Ausrichtungen beider Teilgitter gegenläufig. Auf einer Höhe, bei der das eine Teilgitter senkrecht ausgerichtet ist, liegen die Streben des anderen Gitters mit vorwiegend waagerechter, d.h. parallel zu (110) liegender Orientierung.

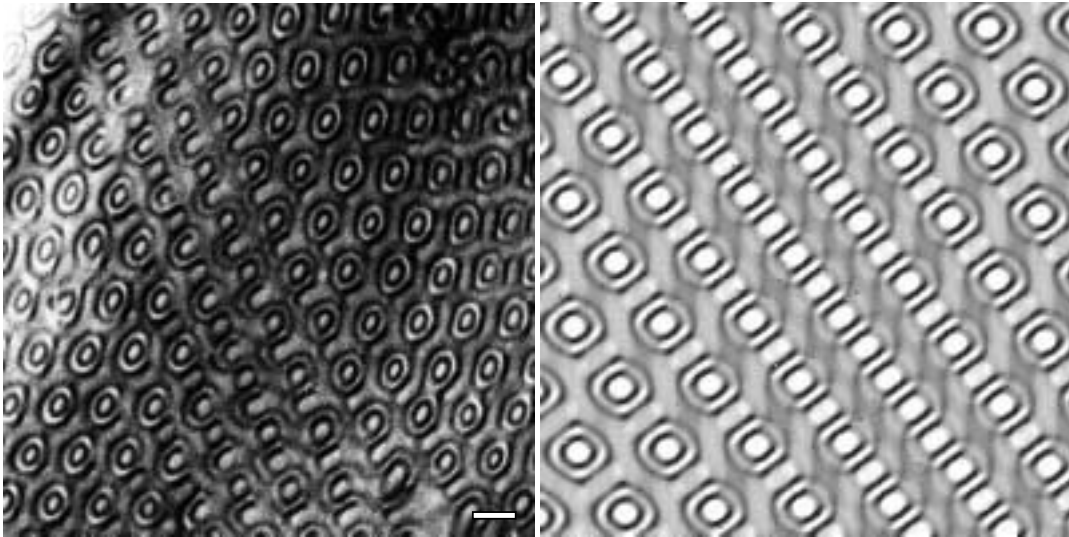


Abbildung 7-14. Links: TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Simulation der core-shell-Doppelgyroidmorphologie in $[1,02 \ 0,99 \ 0,05]$ -Projektion¹³ (simulierte Schnittdicke: 72 % der Elementarzelle, Höhe der Schnittmitte in der Elementarzelle: 50 %)

In beiden Teilen der Abbildung 7-14 liegt die Schnittmitte der rechten unteren Ecke auf der Höhe 25 % bezüglich der Elementarzelle. (Die entsprechende zu (110) parallele Ebene schneidet die Achsen in den Punkten $1/4$, $1/4$ und ∞ .) Die Gitterstreben des ersten Gyroid-Teilgitters liegen in dieser Höhe der Elementarzelle vorwiegend parallel zur (110)-Ebene. Sie bilden im Schnitt ein gewelltes Gitter^{a)} mit verzerrt hexagonalen Fenstern. Die senkrechten Streben dieses ersten Gyroid-Teilgitters gehen an zwei Stellen jedes Fensters nach oben und an zwei anderen Stellen nach unten ab. Diese senkrechten Streben liegen außerhalb des Schnittes. Daher sind nur die Konturen der vorwiegend parallelen Streben des gewellten Gitters zu erkennen (als schwarze Rahmen um die Fenster). Die Streben des zweiten Gyroid-Teilgitters durchlaufen auf dieser Höhe den Schnitt senkrecht und stoßen durch die Fenster des ersten Gyroid-Teilgitters. Von diesem zweiten Gyroid-Teilgitter sind alle vorwiegend parallel orientierten Streben abgeschnitten, so daß die Umrisse der senkrechten Streben als Ringe in den Fenstern zu erkennen sind. Im Inneren dieser kleinen Ringe liegt der helle Kern aus S, um den die hier schwarze B-Schicht liegt. Zwischen diesen Ringen des senkrecht und den Fenstern des parallel ausgeschnittenen Gyroid-Teilgitters ist die helle Matrix aus M sichtbar. Das helle Innere der parallelen Fensterstege ist der S-Kern des ersten Gyroid-Teilgitters.

^{a)} Hier muß sprachlich unterschieden werden zwischen den Begriffen "Gyroid-Teilgitter", der wie üblich das von einer Gyroidfläche umschlossene Volumen meint (ein dreidimensionales Gitter) und "gewelltes Gitter", der die im wesentlichen zweidimensionale Struktur einer regelmäßig perforierte Lamelle meint, deren Stege geordnet nach oben und unten gewölbt sind. Dieses gewellte Gitter ist ein Ausschnitt eines Gyroidteilgitters, der von den vorwiegend parallel zum Schnitt liegenden Gitterstreben gebildet wird.

Auf einer Höhe von 50 % bezüglich der Elementarzelle (es handelt sich gerade um die Netzebene (110)) durchlaufen beide Gyroid-Teilgitter einen Übergangszustand zwischen paralleler und senkrechter Orientierung. Diese Höhe hat die Schnittmitte in Abbildung 7-14 entlang der Diagonalen von links oben nach rechts unten. Die rechte obere Ecke liegt auf der Höhe 75 % der Elementarzelle. (Die entsprechende Ebene parallel zu (110) schneidet die Achsen in den Punkten $3/4$, $3/4$ und ∞ .) Hier haben die im Schnitt liegenden Streben beider Gyroid-Teilgitter die umgekehrte Orientierung wie auf der Höhe 25 %. Während vom ersten Gyroid-Teilgitter nur die Querschnitte der senkrechten Streben (kleine Kreise) zu sehen sind, formen die vorwiegend parallelen Streben des zweiten die gewellten Fenster.

Folgt man den parallelen Stegen (den "Fensterrahmen") des ersten Gyroid-Teilgitters von links unten nach rechts oben, so erkennt man auf beiden Seiten der Fenster die allmähliche Ausbildung der senkrecht zur Schnittfläche hochstehenden Streben auf den parallelen Stegen. Aus ihnen werden schließlich die senkrechten Verbindungsstücke, die in der rechten oberen Ecke als Kreise in den Fenstern zu sehen sind. Dagegen kommen vom zweiten Teilgitter von links unten nach rechts oben immer mehr Teile der parallelen Streben in den abgebildeten Ausschnitt, so daß die senkrechten Zylinder zu einem gewellten Gitter zusammenwachsen.

Die Übereinstimmung der TEM-Abbildungen mit den Simulationen beweist die core-shell-Gyroidmorphologie als zweite Überstruktur in Blends aus $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$.

Diskussion der Zusammensetzung der Überstrukturen

Wie im Fall der c_{ac} -Überstruktur in Kapitel 7.2.2 kommt es zu Koexistenzen zwischen verschiedenen Morphologien. Bei einem hohen Anteil an $B_{53}M_{47}^{94}$ liegen neben der reinen lamellaren BM-Zweiblockcopolymer-Morphologie Domänen aus core-shell-Zylindern vor. Der Anteil dieser Überstruktur steigt mit dem Anteil an $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$. Der Grund dafür ist wohl auch hier die definierte Zusammensetzung der cs-Zylinderstruktur von ca. 50 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und 50 wt% $B_{53}M_{47}^{94}$. Die Überstruktur toleriert keinen Überschuß des SB-Zweiblockcopolymers, sondern dieser separiert makroskopisch. Wenn die Zusammensetzung der Probe zwischen denen zweier Strukturen (nämlich 100 wt% und ca. 50 wt% $B_{53}M_{47}^{94}$) liegt, bilden sich beide Morphologien.

Im Blend mit 50 wt% beider Polymere liegen wenig BM-Lamellen neben den beiden core-shell-Überstrukturen Zylinder und Gyroid vor. Die Koexistenz dreier Phasen läßt sich zwar mit einem Tripelpunkt im Phasendiagramm erklären, viel wahrscheinlicher ist es allerdings, kinetische Ursachen anzunehmen. Offensichtlich sind nämlich Keimbildung

und/oder Wachstum der Gyroidmorphologie schneller als bei der Zylindermorphologie. Die einmal gebildeten Gyroiddomänen werden später nicht mehr zugunsten von Zylindern aufgelöst, sondern bleiben in der Probe erhalten. Da die Gyroidmorphologie mehr SBM-Dreiblockcopolymer enthält als die Zylindermorphologie, verschiebt deren Wachstum die Zusammensetzung der restlichen Probe auf die Seite des BM-Zweiblockcopolymer. Der Anteil an $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ überschreitet die Zusammensetzung der cs-Zylindermorphologie und das überschüssige Zweiblockcopolymer separiert in reiner Form als Lamellen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Bruttozusammensetzung der Probe der der cs-Zylindermorphologie nahekommt (je 50 wt%). Alternativ ist es auch denkbar, daß zuerst die reinen BM-Lamellen gebildet werden und diese die spätere Entstehung des Gyroiden neben der Zylindermorphologie bewirken. Da die Bruttozusammensetzung der Probe (50 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³) der in der Gyroidmorphologie (80 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³) ähnlicher ist als in der reinen BM-Struktur (0 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³), erreichen die Konzentrationsfluktuationen, die die zur Keimbildung notwendige lokale Zusammensetzung erzeugen, eher die Gyroidzusammensetzung. Einmal ausgelöst, schiebt die wachsende Gyroiddomäne einer Bugwelle gleich eine Zone mit erhöhtem BM-Anteil vor sich her, da für den Aufbau der Gyroidstruktur mehr SBM-Dreiblockcopolymer verwendet wird, als in der Probe durchschnittlich vorhanden ist. Die Moleküldiffusion ist bei der Konzentration, bei der die Gyroidbildung stattfindet, auch in der noch ungeordneten Phase bereits so weit eingeschränkt, daß der erhöhte BM-Anteil um die Gyroiddomänen nicht mit der restlichen ungeordneten Phase equilibrieren kann und so weit ansteigt, bis die Bildung reiner SB-Lamellen ausgelöst wird. Dies erklärt auch, daß man bei TEM-Untersuchungen oft Lamellendomänen des reinen Zweiblockcopolymer unmittelbar neben Gyroiddomänen findet, obwohl ihre Zusammensetzung stark unterschiedlich ist.

Erhöht man den gesamten SBM-Anteil der Proben, so findet man zunächst neben der core-shell-Gyroidstruktur noch core-shell-Zylinder. Auch hier gilt, daß eine Bruttozusammensetzung zwischen der von Gyroid- und Zylinderüberstruktur Domänen beider Strukturen zu entsprechenden Anteilen erzeugt. Bei einer Zusammensetzung von 80 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ und 20 wt% $B_{53}M_{47}$ ⁹⁴ liegt nur noch die Gyroidmorphologie vor. Die Bruttozusammensetzung entspricht der der Überstruktur. Proben mit mehr SBM-Anteil zeigen wieder eine makroskopische Separation der Überschußkomponente, diesmal des Dreiblockcopolymer.

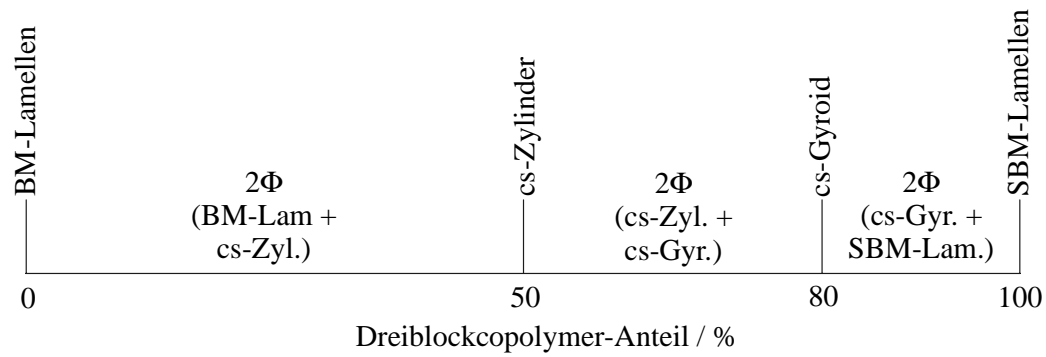


Abbildung 7-15. Phasendiagramm der Komponenten $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$. Zwischen den Zusammensetzungen der Morphologien koexistieren die beiden angrenzenden Morphologien im entsprechenden Verhältnis zueinander (2Φ = Koexistenz zweier Phasen).

In dieser Abfolge von core-shell-Strukturen gibt es drei Analogien zu entsprechenden Zweiblockcopolymer-Morphologien. Neben der cs-Zylinder- und der cs-Gyroidüberstrukturen, die der Zylinder- und der Gyroidmorphologie bei Zweiblockcopolymeren entsprechen, kann man auch die lamellare Morphologie des reinen SBM-Dreiblockcopolymeren als core-shell-Analogie zu reinen Zweiblockcopolymer-Lamellen sehen. Eine S-Lamelle ist in der lamellaren SBM-Morphologie auf beiden Seiten von B-Schichten umhüllt und von der M-Schicht getrennt. Damit ergibt sich eine Abfolge von Zylindern über Gyroidstruktur zu Lamellen, die bei den core-shell-Strukturen gleich ist wie bei reinen Zweiblockcopolymeren.

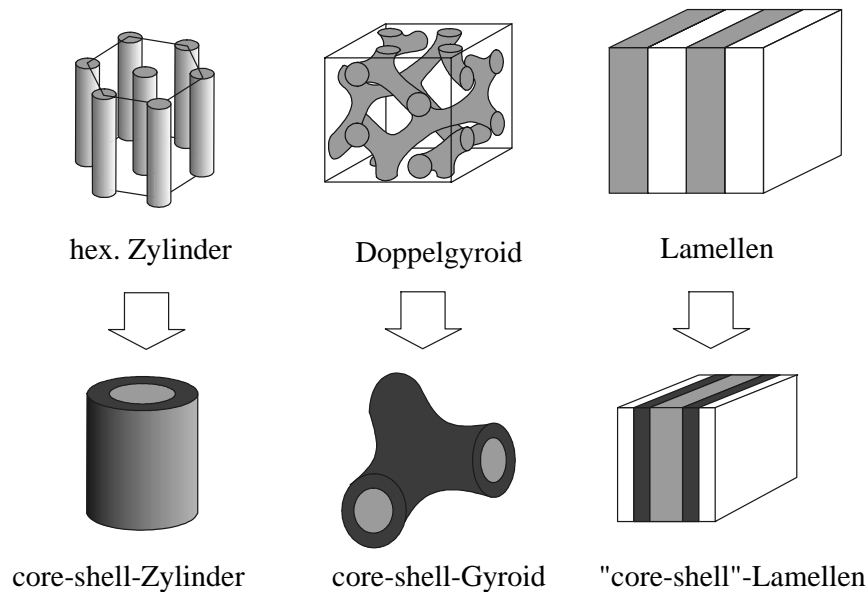


Abbildung 7-16. Analogie zwischen drei Zweiblockcopolymer-Morphologien und den entsprechenden core-shell-Varianten in Dreiphasensystemen, bei der die graue S-Phase vollständig von der schwarzen B-Phase umschlossen wird (Außer bei den lamellaren Schemata ist M transparent dargestellt). Die entsprechende core-shell-Kugelmorphologie wird bei den Blends aus $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$ nicht beobachtet.

Um die core-shell-Überstrukturen mit den entsprechenden einfachen Zweiblockcopolymerstrukturen zu vergleichen, kann man die Volumenbrüche heranziehen. Dabei muß man die B-Hülle entweder der Matrix aus M oder der Kernphase aus S zuordnen, da sowohl die äußere als auch die innere Grenzfläche der cs-Strukturen den Flächen der jeweiligen Zweiblockcopolymer-Morphologie entspricht. Außerdem ist der Vergleich mit den Volumenbrüchen eines bereits von Udo Krappe untersuchten reinen SBM-Dreiblockcopolymers mit cs-Zylindermorphologie möglich. (Alle anderen bekannten cs-Zylinderstrukturen bei SBM-Dreiblockcopolymeren haben eine S-Matrix.) Dagegen ist kein SBM-Dreiblockcopolymer bekannt, das eine cs-Gyroidstruktur bildet.

Tabelle 7-7. Volumenbrüche der betrachteten core-shell-Strukturen und eines früher untersuchten SBM-Dreiblockcopolymers^{a)}.

Polymer(e)	Struktur	ϕ_S	ϕ_B	ϕ_M
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (50 wt%) + $B_{53}M_{47}^{94}$ (50 wt%)	core-shell-Zylinder	0,16	0,45	0,38
$S_{26}B_{10}M_{64}^{47 a)}$	core-shell-Zylinder	0,28	0,12	0,60
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (80 wt%) + $B_{53}M_{47}^{94}$ (20 wt%)	core-shell-Gyroid	0,26	0,41	0,33
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$	"core-shell"-Lamellen	0,33	0,37	0,30

a) Synthetisiert und untersucht von Udo Krappe.⁴

Im Vergleich mit dem reinen SBM-Dreiblockcopolymer enthält die cs-Zylinderüberstruktur der Mischung viel mehr B-Phase und weniger matrixbildende M-Phase. Dagegen ist die Zusammensetzung von $S_{26}B_{10}M_{64}^{47}$ der des Blends mit cs-Gyroidüberstruktur ähnlicher als der des Blends mit cs-Zylinderüberstruktur. Die Volumenbrüche der kombinierten B-M-Matrix ($\phi_B + \phi_M$) entsprechen für beide core-shell-Überstrukturen den Werten für die entsprechenden Zweiblockcopolymer-Morphologien. (Eine ähnliche Betrachtungsweise wurde schon bei der core-shell-Gyroidmorphologie von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ in Kapitel 4.2.3 angewandt.) Faßt man bei der "core-shell"-Lamellenstruktur von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ ϕ_B und ϕ_M in analoger Weise zusammen, so entsteht eine fiktive Asymmetrie der Zusammensetzung ($\phi_B + \phi_M = 0,67$), die gegen eine lamellare Morphologie spricht. (Ein entsprechendes AB-Zweiblockcopolymer mit $\phi_A = 0,67$ neigt eher zur Gyroidmorphologie als zu Lamellen.) Dies zeigt, daß die alleinige Betrachtung der Volumenbrüche nur bedingt zur Erklärung der Strukturen beiträgt. Insbesondere vernachlässigt sie die Asymmetrie der Zahl der Verknüpfungspunkte, die sich an den verschiedenen Grenzflächen anordnen (bzw. der Polymerknäuel, die an ihnen hängen). Schon bei der

Beschreibung der c_{ac} -Überstruktur in Kapitel 7.2.2 hat sich eine Asymmetrie der Zahl der Verbindungspunkte als ausschlaggebend für die Struktur erwiesen. Sie bewirkt eine Krümmung der entsprechenden Grenzfläche.

Bei Zweiblockcopolymer-Morphologien nehmen die Krümmungen der Flächen in der Reihenfolge Kugel, Zylinder, Gyroid, Lamelle ab. Während bei Zweiblockcopolymeren die Krümmung durch die Verknüpfung unterschiedlich großer Polymerknäuel an beiden Seiten der Grenzfläche (Abbildung 7-8) entsteht, sind im SBM + BM-Blend die beiden Seiten der jeweiligen Grenzfläche S-B oder S-M durch die Symmetrie der beiden Blockcopolymeren gleich. Dagegen unterscheidet sich die Zahl der Verknüpfungspunkte beider Flächen untereinander. Während an der S-B-Grenzfläche lediglich die Verknüpfungspunkte der $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ -Moleküle vorhanden sind, kommen an der B-M-Grenzfläche noch die der $B_{53}M_{47}^{94}$ -Moleküle hinzu. Die äußere Fläche der cs-Zylinder enthält ca. die dreifache Menge an Verknüpfungspunkten verglichen mit der inneren Fläche, bei der cs-Gyroidstruktur ist es weniger als die 1 1/2-fache Menge. Eine Überstruktur mit ebenen Grenzflächen (Lamellen) würde eine ungleiche Verknüpfungspunktdichte zwischen beiden Flächen erzeugen und damit wie von Birshtein et al. (siehe Kapitel 7.1) beschrieben eine größere Streckung der Ketten. Um diese Kettenstreckung und den damit einhergehenden konformativen Entropieverlust zu vermeiden, krümmen sich die Grenzflächen, so daß die B-M-Fläche relativ zur S-B-Fläche größer wird.

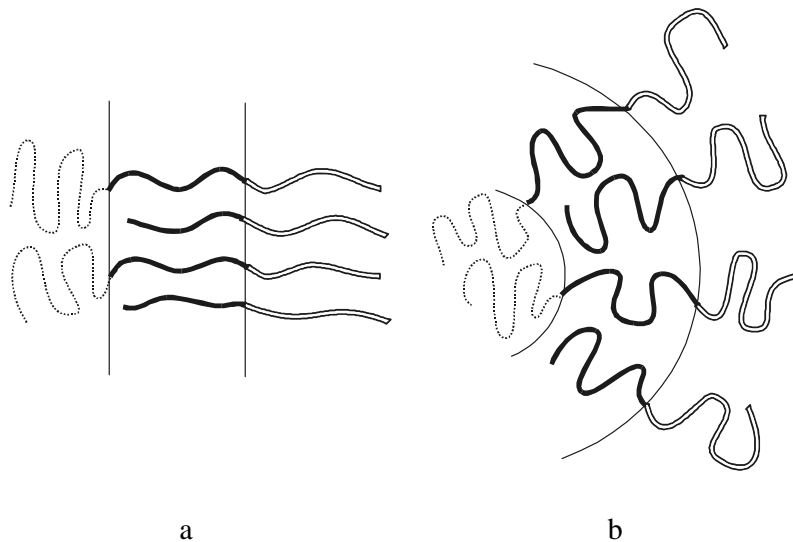


Abbildung 7-17. Schema der möglichen Überstrukturen in einer Mischung aus ABC-Dreiblockcopolymer und BC-Zweiblockcopolymer. a) Lamellen: Die B- und C-Blöcke müssen sich stärker strecken, da die Dichte der Verknüpfungspunkte an der B-C-Grenzfläche höher ist. b) Gekrümmte Grenzflächen: Die äußere Grenzfläche hat einen größeren Radius und daher die gleiche Dichte der Verknüpfungspunkte wie die innere Grenzfläche.

Je stärker die Krümmung beider Grenzflächen ist, umso größer ist die relative Differenz zwischen der inneren und der äußeren Fläche. Daher können die stärker gekrümmten cs-Zylinderflächen mehr Zweiblockcopolymer aufnehmen als die weniger gekrümmten Fläche der cs-Gyroidmorphologie. Die "core-shell"-Lamellenmorphologie mit einer Krümmung gleich Null hat keine Unterschiede beider Flächen und nimmt kein Zweiblockcopolymer auf, es handelt sich um die Morphologie des reinen SBM-Dreiblockcopolymers. Damit ist die Abfolge cs-Zylinder, cs-Gyroid, "core-shell"-Lamelle bei den Überstrukturen aus $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$ erklärt.

7.3.2. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$

Die Mischung vom Typ ABC + AB, bei der die B-Blocklänge des Zweiblockcopolymers größer ist als die des Dreiblockcopolymers, bildet nach der theoretischen Untersuchung von Birshtein et al.¹ keine thermodynamisch stabilen Überstrukturen. In der B-Schicht wäre unter diesen Umständen die "living zone" in Abbildung 7-3 größer als die "dead zone", was keine stabile Schicht erlaubt. Eine wie in den Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ vom Dreiblockcopolymer dominierte Überstruktur, die von den zusätzlichen BM-Molekülen gekrümmt wird, ist hier also nicht zu erwarten, da die kleine B-Phase des $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ die B-Ketten des $B_{53}M_{47}^{94}$ nicht aufzunehmen vermag. Wie sich zeigt, bildet sich aus keinem der drei zur Präparation verwendeten Lösungsmittel eine Überstruktur aus. Es kommt vielmehr zur makroskopischen Separation in die beiden Polymerphasen, die sich wie in reinen Proben verhalten, d. h. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ bildet in allen drei Fällen die lc-Morphologie (B-Zylinder zwischen S- und M-Lamellen) und $B_{53}M_{47}^{94}$ formt bis auf die ungeordnete Struktur aus Toluol typische Zweiblockcopolymer-Lamellen.

Tabelle 7-8. Mit TEM bestimmte Strukturen von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + B_{53}M_{47}^{94}$ präpariert aus verschiedenen Lösungsmitteln. Die Komponenten werden zu gleichen Gewichtsanteilen eingewogen.

Polymere	aus $CHCl_3$	aus Toluol	aus MEK
$S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + B_{53}M_{47}^{94}$	2 Φ	ohne Fernordnung	2 Φ

Die Makrophasenseparation aus $CHCl_3$ und MEK lassen sich mit dem Mechanismus: *Mikrophasenseparation vor Makrophasenseparation* erklären. Die makroskopische Domänenform ist nicht vom Bestreben nach einer kleinsten Grenzfläche geprägt, sondern richtet sich nach dem Verlauf der Lamellen in beiden Domänen. Die M-Lamellen laufen

dabei über die Domänengrenze fort, während die S-Schichten der lc-Morphologie des $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ mit den B-Schichten der lamellaren $B_{53}M_{47}^{94}$ -Morphologie zusammenstoßen.

7.4. SBT + SB

Da bereits mit $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ weder mit SB- noch mit BM-Zweiblockcopolymeren geordnete Überstrukturen gebildet werden, ist nicht zu erwarten, daß $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ mit nur 8 vol% B-Phase dies tut. Es werden daher mit diesem SBT-Dreiblockcopolymer keine Blends vom Typ ABC + AB untersucht.

7.4.1. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{49}B_{51}^{87}$

Anders als im Blend $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$ ist hier die Grenzflächenspannung der gemeinsamen S-B-Grenzfläche höher als die andere zwischen B und T (siehe Kapitel 4). Entsprechend der Vorhersage von Birshstein et al.¹ sollte mit der Voraussetzung $\gamma_{SB} > \gamma_{BT}$ die Bildung einer Überstruktur mit gemeinsamer Grenzfläche mit dem SB-Zweiblockcopolymer eher möglich sein als mit dem BT-Zweiblockcopolymer.

Tabelle 7-9. Mit TEM bestimmte Strukturen von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{49}B_{51}^{87}$ präpariert aus verschiedenen Lösungsmitteln. Die Komponenten werden zu gleichen Gewichtsanteilen eingewogen. (2Φ = beide Polymere makrophasenseparieren zu Domänen aus den Strukturen, die sie in reinem Zustand aus dem Lösungsmittel bilden; cs-Gyroid = core-shell-Gyroid mit T-Kern, B-Hülle und S-Matrix.)

Polymere	aus $CHCl_3$	aus Toluol	aus MEK	schmelzgepr.
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + $S_{49}B_{51}^{87}$	2Φ + wenig cs-Gyroid	2Φ	2Φ	ohne Fern- ordnung

Im wesentlichen kommt es bei allen drei Lösungspräparationen zu einer makroskopischen Entmischung, d.h. zwei getrennte Polymorphologien haben eine geringere freie Energie als eine gemischte Überstruktur. Das steht im Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen, wofür verschiedene Gründe denkbar sind. Zum einen werden in den theoretischen Berechnungen keine Lösungsmittelleffekte berücksichtigt. Diese haben aber, wie schon mehrfach gezeigt, einen starken Einfluß auf die Morphologie. Zum anderen sind alle Grenzflächenspannungen von Poly(tert-butylmethacrylat) mit einer gewissen Unsicherheit verbunden, da die Werte auf unsicheren Daten für den Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter δ_T basieren.

Bemerkenswert ist, daß es in der aus CHCl_3 präparierten Probe zu Domänen aus core-shell-Gyroidstruktur kommt. Diese Bereiche treten nur sehr vereinzelt neben einem großen Überschuß der reinen Lamellenstrukturen auf und sind im Vergleich zu der cs-Gyroidstruktur aus $\text{S}_{33}\text{B}_{34}\text{M}_{33}^{153}$ und $\text{B}_{53}\text{M}_{47}^{94}$ weniger gut geordnet. Die in Abbildung 7-18 gezeigten Flächenverhältnisse entsprechen nicht den wahren Verhältnissen in der Probe.

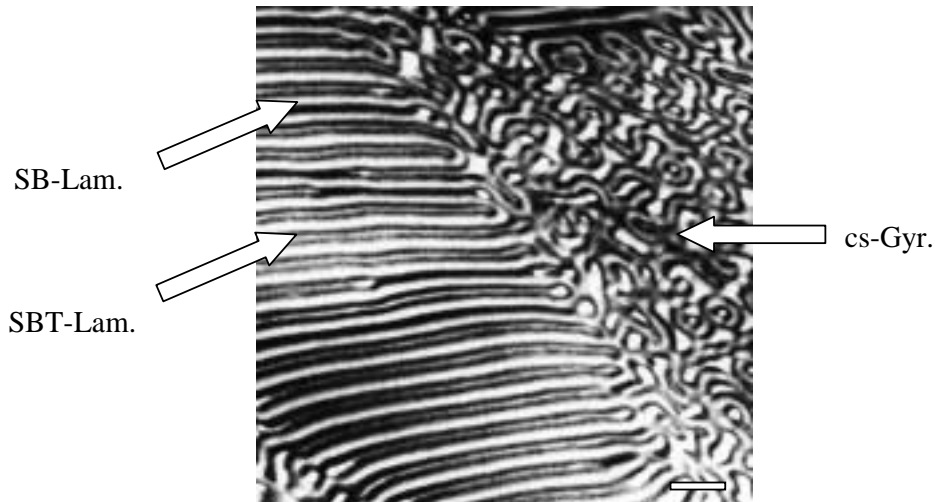


Abbildung 7-18. TEM-Abbildung des Blends $\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160} + \text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ (50 : 50 wt%) (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 100 nm). Die reinen SBM- und SB-Lamellen (gekennzeichnet) sind unregelmäßig in einander gemischt. Es kommt daneben zu Bereichen, die eine core-shell-Gyroidstruktur aufweisen.

Die verschiedenen Lamellensorten (mit Pfeilen markiert) lassen sich gut den beiden Polymeren zuordnen. Das SBM-Dreiblockcopolymer bildet charakteristische Doppellamellen, bei denen zwischen zwei schwarz kontrastierten B-Schichten eine durch Strahlschaden dünner gewordene (siehe Kapitel 4.3) T-Schicht umgeben. Die SB-Lamelle erscheint dagegen als dickere schwarze Linie, die auf beiden Seiten von der hellen S-Phase umgeben ist. Beim Kontakt beider Lamellensorten bilden diese S-Schichten gemischte Lamellen, in denen von der einen Seite die S-Ketten des Zweiblock- und von der anderen Seite die des Dreiblockcopolymers miteinander mischen. Die S-B-Verknüpfungspunkte beider Polymere mischen sich nicht innerhalb einer Grenzfläche, sondern liegen sich auf beiden Seiten der S-Lamelle gegenüber. Dies stellt die zu Beginn dieses Kapitels (Abbildung 7-1 a) diskutierte alternative Überstruktur dar. Im Blend $\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160} + \text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ wird sie allerdings nicht regelmäßig ausgebildet, sondern es gibt eine leichte Präferenz für reine Lamellen einer Sorte, in deren Domänen die Schichten der jeweils anderen Sorte gleichsam Defekte bilden.

Eine mögliche Erklärung für die Gyroiddomänen und die Durchmischung beider Lamellensorten ist, daß bei der Präparation die Mikrophasenseparation wie bei den Mischungen des Typs ABC + ADC (Kapitel 6) in zwei Stufen abläuft. Demnach trennt sich zuerst die S-Phase beider Polymere von einer noch gemischten B- und T-Schicht. (S

ist zu B und T unverträglicher als die beiden letzteren untereinander.) Dabei kommt es vermutlich zu einem konkurrierenden Wachstum zwischen Lamellen und einer Gyroidmorphologie (aufgrund des S-Volumenbruchs gegenüber dem der B-T-Mischphase). Entweder entsteht dabei nur in geringem Umfang die Gyroidstruktur oder diese wandelt sich im Verlauf der Präparation später bis auf einen kleinen Rest in Lamellen um. In der zweiten Stufe trennen sich die Phasen B und T. Wäre die Ausbildung gemischter Lamellen mit gegenüber liegenden Verknüpfungspunkten gemäß Abbildung 7-1 a) günstiger als die sortenreinen Lamellen, so käme es zu einer alternierenden Abfolge aus Doppelschichten mit der Wiederholungseinheit SBT TBS SB BS. Da dies nicht der Fall ist und sich statt dessen beide Schichtstrukturen lediglich zufällig in einander schieben, ist die freie Energie der Überstruktur offensichtlich höher als der beiden reinen Lamellenmorphologien. Die Energieunterschiede zwischen den Lamellenabfolgen TBS SB und TBS SBT sind aber so klein, daß bei der Makrophasenseparation zahlreiche Defekte entstehen, wie in Abbildung 7-18 links zu sehen ist.

7.4.2. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$

Da $S_{69}B_{31}^{71}$ mit dem symmetrischen SBM-Dreiblockcopolymer Überstrukturen mit gemischten S-B-Verknüpfungspunkten auf einer gemeinsamen Grenzfläche bildet, sind auch hier solche Strukturen zu erwarten. Allerdings sind hier nur core-shell-Morphologien zu erwarten, da nur in solchen die Ausbildung der ungünstigen S-T-Grenzfläche verhindert werden kann. Es werden Blends mit verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht.

Tabelle 7-10. Mit TEM identifizierte Strukturen von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$ ($CHCl_3$) in Abhängigkeit der Zusammensetzung. (cs-Morphologie = core-shell-Analoges der Zweiblockcopolymer-Morphologie.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBT	SB	SBT	SB	
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + $S_{69}B_{31}^{71}$	20	80	10	90	SB-Gyroid + cs-Kugeln
	50	50	31	69	wenig cs-Kugeln + cs-Zylinder
	80	20	64	36	cs-Gyroid

Es kommt in der Blendserie zur Ausbildung von allen drei gekrümmten core-shell-Strukturen, so daß zusammen mit der reinen SBT-Lamellenmorphologie als "core-shell"-Lamellen jede Zweiblockcopolymer-Morphologie ihre core-shell-Entsprechung findet. Wie bei den

bisherigen Überstrukturen kommt es auch hier zu Koexistenzen zweier Strukturen, wenn die Bruttozusammensetzung der Probe zwischen denen der Strukturen liegt. Zunächst werden die Strukturen im einzelnen beschrieben und anschließend die Zusammensetzungen diskutiert.

core-shell-Kugel-Überstruktur:

In der TEM-Abbildung 7-19 sieht man die core-shell-Kugel-Morphologie mit T-Kern, B-Hülle und S-Matrix. Von Zylindern unterscheidet sich die Projektion einer Kugelmorphologie durch einen kreisrunden Umriß. Zylinder sind dagegen oft gekippt und erscheinen oval. Nur in exakt paralleler Projektion werden Zylinder als kreisrunde Objekte abgebildet. Dann haben sie allerdings eine hexagonale oder (seltener) tetragonale Anordnung. Dagegen bewirkt die räumliche Anordnung von Kugeln (meistens kubisch innenzentriert = bcc), daß je nach Projektionswinkel verschiedene Muster der stets kreisrunden Objekte abgebildet werden, wobei auch Kugeln übereinander liegen können. Bei core-shell-Kugeln mit dunkel kontrastierter Hülle sieht man meistens einen hellen Kern umgeben von einem dunklen Kreis. Das ist der Fall beim Blick durch eine ganze Kugel, da der Weg des Elektronenstrahls durch die Hülle in den Randbezirken länger ist. Oft wird außerdem an der Ober- oder Unterseite des Schnitts eine Kugelkappe abgeschnitten. Wird dagegen der größte Teil einer Kugel abgeschnitten und lediglich eine Kappe ist sichtbar, so erscheint diese in der Abbildung als kleineres schwarz ausgefülltes Objekt.

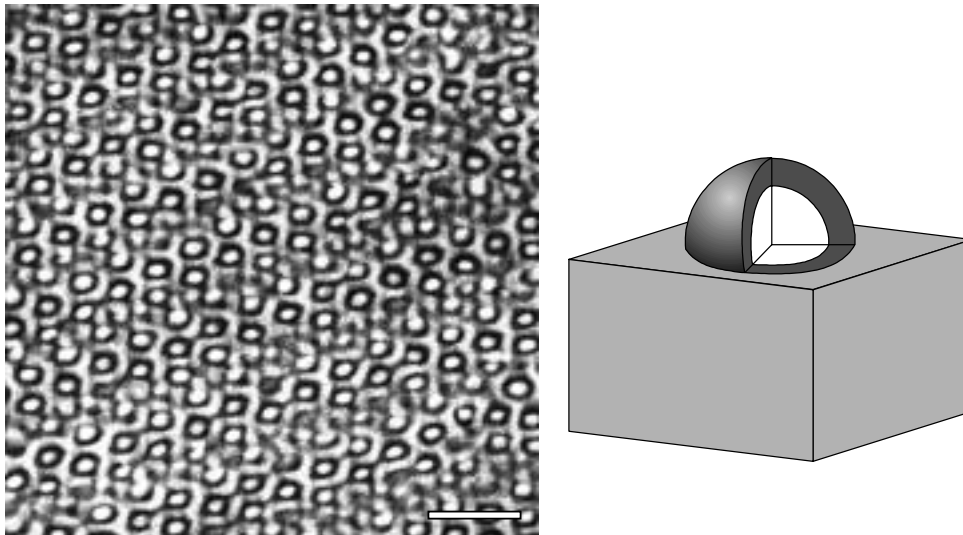


Abbildung 7-19. Links: TEM-Abbildung der core-shell-Kugelüberstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der core-shell-Kugelmorphologie mit T-Kern, B-Hülle und S-Matrix.

Ob die cs-Kugeln tatsächlich auf einem bcc-Gitter liegen, wie bei einer reinen Zweiblockcopolymer-Morphologie, kann anhand der Abbildungen nicht bestimmt werden. Insbesondere läßt sich das neben bcc für Kugelmorphologien diskutierte kubisch flächenzentrierte Gitter durch eine Stauchung in eine Richtung in das bcc-Gitter überführen. Die Projektionen sind daher sehr ähnlich. Daß es sich bei der in Abbildung 7-19 gezeigten Struktur um eine hochgeordnete Kugelpackung handeln muß, beweisen die regelmäßigen Reihen, in denen sie in der Projektion erscheinen. Außerdem ist in der TEM-Abbildung 7-20 die hexagonale [111]-Projektion^{a)} der kubischen Struktur zu sehen.

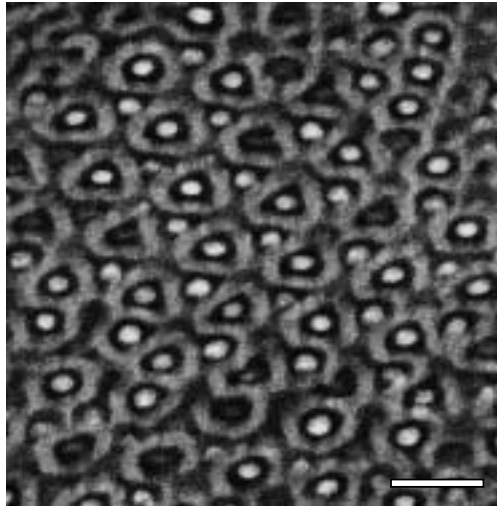


Abbildung 7-20. TEM-Abbildung eines Bereichs mit core-shell-Kugelüberstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + $S_{69}B_{31}^{71}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm)

Die Probe mit 80 wt% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 20 wt% $S_{69}B_{31}^{71}$ hat einen Überschuß des SB-Zweiblockcopolymer, der sich in Domänen mit reiner Zweiblock-Gyroidmorphologie absondert. Darüber hinaus wird ein Teil der überschüssigen SB-Moleküle in die cs-Kugelmorphologie eingebaut und bildet B-Stege, die die Kugeln miteinander verbinden (Abbildung 7-20).

core-shell-Zylinder-Überstruktur:

Eine Erhöhung des Dreiblockcopolymer-Anteils führt wie bei den Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + $B_{53}M_{47}^{94}$ zu einer Verringerung der Krümmung. Daher bilden sich hier statt Kugeln Zylinder, wie Abbildung 7-21 zeigt. Man erkennt alle drei Phasen in den Grautönen, wie sie

^{a)} Kubische Gitter haben in [111]-Richtung, d. h. entlang der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle eine dreifache Symmetrieachse.

auch in der nebenstehenden Schemazeichnung verwendet werden: T weiß, B schwarz und S grau. In der oberen Bildhälfte sind die Zylinder einer Reihe stärker aus der senkrechten Richtung gekippt und erscheinen als längliche Objekte. Das unterscheidet sie von den Projektionen der Kugeln und beweist eindeutig die Zylindermorphologie.

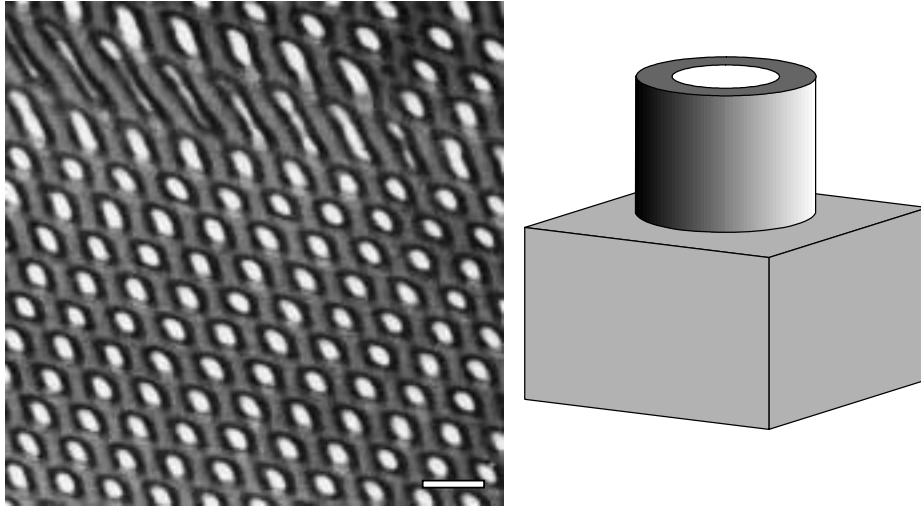


Abbildung 7-21. Links: TEM-Abbildung eines zylindrischen Bereichs des Blends $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der core-shell-Zylindermorphologie mit T-Kern, B-Hülle und S-Matrix.

core-shell-Gyroid-Überstruktur:

Ein noch größerer Anteil des Dreiblockcopolymers reduziert die Krümmung beider Grenzflächen abermals und führt zur core-shell-Gyroidmorphologie. In Abbildung 7-22 ist ein relativ dicker Schnitt in [110]-Projektion zu sehen, bei der zwischen S und T nicht mehr unterschieden werden kann. (Der Kontrast zwischen diesen beiden Phasen kommt zu einem Großteil durch die Abnahme der Schnittdicke bedingt durch Abbau der T-Phase im Elektronenstrahl, ein Effekt, der umso wirksamer ist, je dünner der Schnitt ist.) Dagegen wird deutlich die B-Hülle beider Gyroidgitter in den transparent wirkenden S- und T-Phasen abgebildet. Wie in der cs-Gyroidstruktur in Abbildung 7-14 ist die Struktur leicht aus der [110]-Richtung gekippt und der charakteristische Übergang im Muster der Projektion wird (von unten nach oben) durchlaufen.

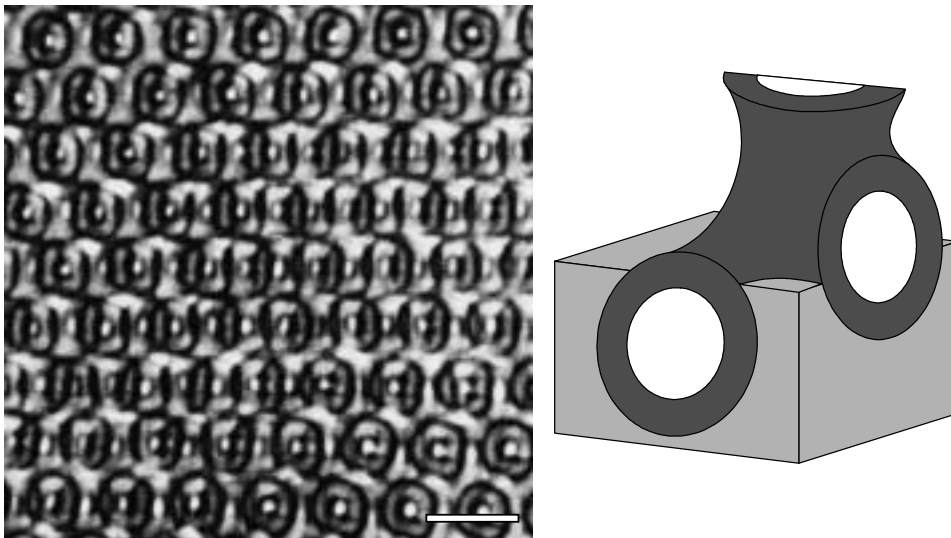


Abbildung 7-22. Links: TEM-Abbildung der core-shell-Gyroidüberstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$ (20 : 80 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der core-shell-Gyroidmorphologie mit T-Kern, B-Hülle und S-Matrix.

Eine dünnere Schnittstärke ermöglicht wie bei der Zylindermorphologie in Abbildung 7-21 die Unterscheidung zwischen der grauen S- und der weißen T-Phase. Dies ist besonders in der [112]-Projektion deutlich, die bereits in Abbildung 7-12 vorkam. Der Querschnitt der Matrix aus grauer S-Phase bildet Schlangenlinien, die auf beiden Seiten von schwarzen B-Schichten begrenzt werden. Da auch diese Struktur leicht von der [112]-Orientierung abweicht, verändert sich das Muster der TEM- oben links und unten rechts. Bei der entsprechenden Simulation wird der S-Phase ein 60 %iger Grauwert zugeordnet. Sie ist vergrößert dargestellt.

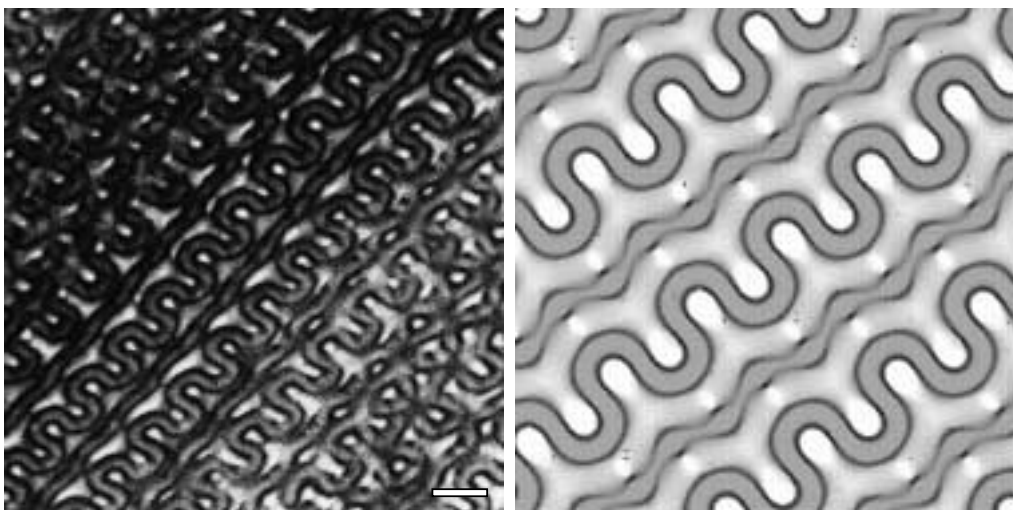


Abbildung 7-23. Links: TEM-Abbildung von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Simulation der core-shell-Gyroidmorphologie in [112]-Projektion (simulierte Schnittdicke: 33 % der Elementarzelle, Höhe der Schnittmitte in der Elementarzelle: 8 %)

Diskussion der Zusammensetzungen der Überstrukturen:

Zunächst fällt auf, daß es bei keiner Zusammensetzung zu einer Überstruktur der c_{ac} -Morphologie kommt wie im vergleichbaren Blend zwischen dem selben asymmetrischen SB-Zweiblockcopolymer und $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$. Dies liegt vermutlich, wie schon erwähnt, an der großen Unverträglichkeit zwischen S und T, die einen direkten Kontakt beider Phasen verhindert. Daher kommt es zwar wie in den Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94}$ mit zunehmendem Zweiblock-Anteil zu einer Krümmung der Grenzflächen, aber die zusätzliche Krümmung durch die Asymmetrie des $S_{69}B_{31}^{71}$ bewirkt keine zusätzliche Krümmung der S-B- gegenüber der B-T-Grenzfläche. Die Zusammensetzungen können hier nur grob abgeschätzt werden, sie entsprechen aber in etwa denen der $(S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + B_{53}M_{47}^{94})$ -Blends.

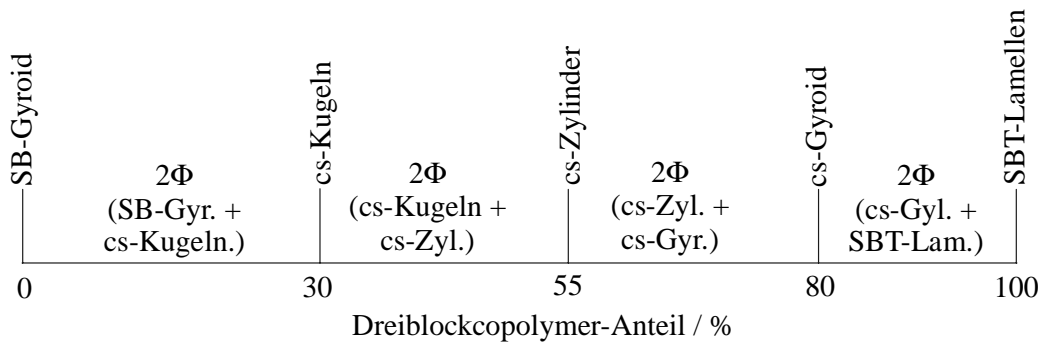


Abbildung 7-24. Phasendiagramm der Komponenten $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{69}B_{31}^{71}$. Zwischen den Zusammensetzungen der Morphologien koexistieren die beiden angrenzenden Morphologien im entsprechenden Verhältnis zueinander (2Φ = Koexistenz zweier Phasen).

Da die SBT-Dreiblockcopolymere morphologisch kaum untersucht sind, gibt es keine Vergleichsmöglichkeiten für die hier auftretenden Überstrukturen.

Tabelle 7-11. Volumenbrüche der betrachteten core-shell-Strukturen von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{69}B_{31}^{71}$.

$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ / wt% ^{a)}	$S_{69}B_{31}^{71}$ / wt% ^{a)}	Struktur	ϕ_S	ϕ_B	ϕ_T
30	70	core-shell-Kugeln	0,66	0,34	0,10
55	45	core-shell-Zylinder	0,48	0,34	0,18
80	20	core-shell-Gyroid	0,39	0,35	0,26
100	0	"core-shell"-Lamellen	0,32	0,35	0,33

a) Die Zusammensetzungen der Überstrukturen werden aufgrund der wenigen untersuchten Proben nur ungefähr abgeschätzt.

Der Volumenbruch der B-Phase ändert sich in den verschiedenen Mischungen kaum, da der B-Anteil in beiden Polymeren ungefähr gleich ist. Dagegen nimmt die Kernphase aus T nach unten hin zu, während die Matrixphase S abnimmt. Addiert man die Volumenbrüche ϕ_S und ϕ_B von Hülle und Matrix, so entsprechen sie ungefähr den Werten, die man allgemein bei reinen Zweiblockcopolymeren für die entsprechenden Morphologien findet.

7.5. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$

Von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$ werden verschiedene Zusammensetzungen präpariert. Die Situation der Grenzflächenspannung ist hier umgekehrt zu den entsprechenden Blends mit dem symmetrischen SBM-Dreiblockcopolymer, also $\gamma_{BT} < \gamma_{SB}$. Nach der Vorhersage von Birshtein et al.¹ sollte $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ eher mit $S_{49}B_{51}^{87}$ als mit $B_{50}T_{50}^{107}$ eine Überstruktur mit Mischung der gemeinsamen Verknüpfungspunkte auf einer Grenzfläche bilden. Wie in Kapitel 7.4.1 gesehen, entsteht eine solche Überstruktur bei $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{49}B_{51}^{87}$ nur rudimentär. Dagegen entsprechen die Überstrukturen der Blends von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ mit $B_{50}T_{50}^{107}$ denen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ mit $B_{53}M_{47}^{94}$. Es werden je nach Mischungsverhältnis gekrümmte core-shell-Überstrukturen mit Zylinder- und Gyroidgeometrie^{a)} gebildet. Dieser Widerspruch zur theoretischen Voraussage kann, wie in Kapitel 7.4.1 ausgeführt, mit Lösungsmittelleffekten oder fehlerhaften Werten der Grenzflächenspannungen von PtBMA mit den anderen Phasen erklärt werden.

^{a)} Aufgrund der starken Verzerrung durch den Abbau der T-Matrix können von der co-kontinuierlichen core-shell-Überstruktur der SBT + BT-Blends keine TEM-Abbildungen in einer Qualität erzeugt werden, die einen Vergleich mit simulierten Abbildungen zulässt. Daher kann diese Überstruktur nicht mit letzter Gewißheit als Doppelgyroidmorphologie nachgewiesen werden. Aus den - wenn auch verzerrten - typischen Gyroidmustern und in Analogie zu den SBM + BM-Blends kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit von einer Gyroidstruktur ausgegangen werden.

Tabelle 7-12. Mit TEM identifizierte Strukturen von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$ in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Lösungsmittel. (BT = reine BT-Lamellen, SBT = reine SBT-Lamellen, cs-Gyr = core-shell-Gyroid, cs-Zyl = core-shell-Zylinder, beide cs-Morphologien mit S-Kern, B-Hülle und T-Matrix.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur		
	SBT	BT	SBT	BT	CHCl ₃	Toluol	MEK
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$	20	80	14	86	(BT/cs-Zyl) ^{a)}	-	-
	40	60	31	69	cs-Zyl + cs-Gyr	cs-Gyr	cs-Zyl
	60	40	50	50	cs-Zyl ^{b)} + cs-Gyr	-	-
	80	20	73	27	cs-Gyr + SBT	-	-

a) Beide Strukturen sind nicht makrophasensepariert sondern durchmischen sich ohne langreichweitige Ordnung.

b) nur wenig cs-Zyl-Domänen, entsprechend mehr cs-Gyr.

Wie bei den Blends SBM + BM wird auch hier keine cs-Kugelmorphologie gebildet. Bei hohem Zweiblock-Anteil kommt es allerdings nicht zu der makroskopischen Trennung von reinen Zweiblockcopolymer-Lamellen und cs-Zylindern sondern zu der in Abbildung 7-25 gezeigten unregelmäßigen Mischstruktur. Dabei werden kugel- oder zylinderartige Objekte von Lamellen umgeben. Durch den Abbau der T-Phase kommt es vereinzelt zum Aufreißen der Struktur.

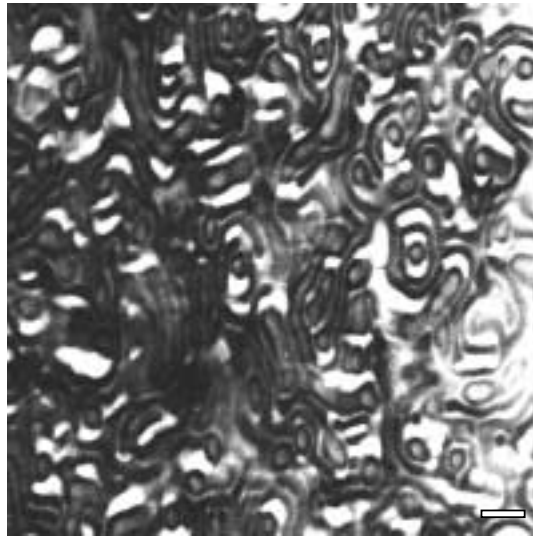
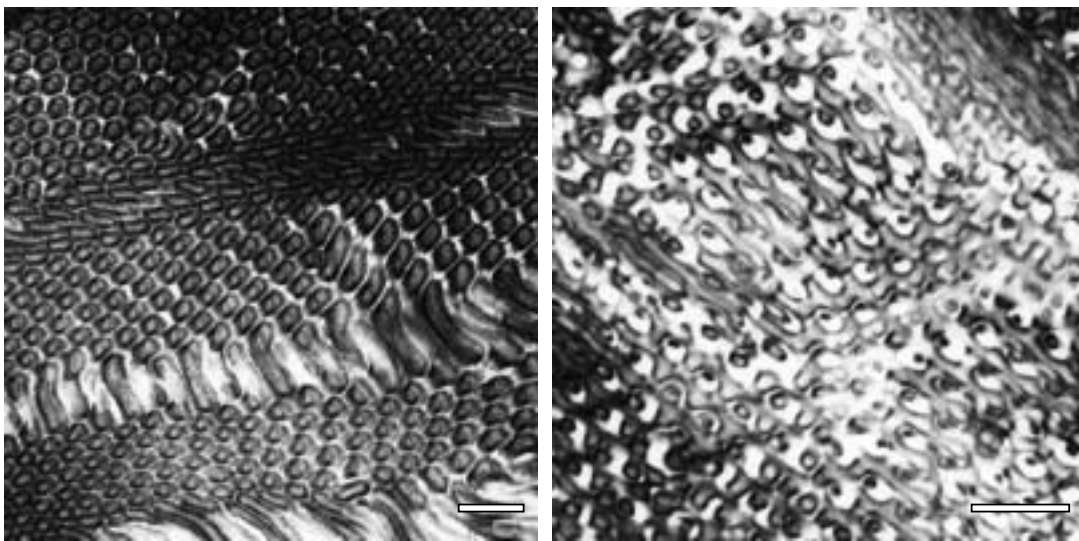


Abbildung 7-25. TEM-Abbildung vom Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$ (20 : 80 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Bei einem größeren Anteil von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ werden wieder die core-shell-Zylinder- und Gyroidmorphologien durchlaufen. Es kommt zur Koexistenz der verschiedenen Strukturen, in denen beide Polymere in jeweils fester Zusammensetzung gemischt sind. Da hier die T-Phase die Matrix bildet, die von allen Polymerphasen zu einem besonders starken Abbau im Elektronenstrahl neigt, werden die TEM-Abbildungen dieser Strukturen stark verzerrt. So erscheinen die Umrisse der core-shell-Zylinder in Abbildung 7-26 a) deutlich hexagonal verzerrt und nahezu ohne Zwischenraum aneinander gefügt. Dieser Zwischenraum, der in der cs-Zylinderstruktur eigentlich ca. 40 vol% ausmacht, wird von der T-Matrix gefüllt, die sich bei der TEM-Untersuchung stark kontrahiert oder aufreißt. Der gleiche Effekt ist in Abbildung 7-26 b) zu sehen, die die cs-Gyroidstruktur des Blends zeigt. Teilweise erkennt man die typische Ansicht der [110]-Projektion mit den kleinen kreisförmigen Querschnitten in verzerrt hexagonal angeordneten Fenstern. Die T-Matrix, die den Raum zwischen den kleinen runden Querschnitten und den Stegen der Fenster füllt, ist komplett abgebaut, so daß die kleinen Querschnitte nur noch am Rand des Fensters hängen.



a)

b)

Abbildung 7-26. a) TEM-Abbildung der cs-Zylinderstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$ (40 : 60 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm). b) TEM-Abbildung der cs-Gyroidstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + B_{50}T_{50}^{107}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm).

Die Zusammensetzungen der beiden geordneten Überstrukturen können nur ungefähr bestimmt werden. Sie entsprechen den Werten der Strukturen bei den SBM + BM-Blends. Die Entstehung der Krümmung der beiden Grenzflächen in den core-shell-Überstrukturen erfolgt aufgrund der gleichen Prinzipien wie bei SBM + BM, die in Kapitel 7.3rd1 erklärt werden.

Interessant ist die Auswirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf die Strukturbildung des Blends mit 40 wt % $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 60 wt% $B_{50}T_{50}^{107}$. Die Präparation aus $CHCl_3$ erzeugt koexistente Domänen mit cs-Zylinder- und cs-Gyroidstruktur. Dies ist eine Konsequenz der Bruttozusammensetzung der Probe, die zwischen den Zusammensetzungen beider Überstrukturen liegt. Beide Domänensorten tauschen Polymermoleküle aus, bis sie die für ihre Struktur ideale Zusammensetzung haben. Dabei diffundiert vermutlich das kleinere und beweglichere $B_{50}T_{50}^{107}$ gegen das Konzentrationsgefälle von den entstehenden Gyroiddomänen zu den Zylinderdomänen. Beide Überstrukturen haben eine ähnliche freie Energie, die unter der der vollständig entmischten Blockcopolymeren liegt. Wären sie stark unterschiedlich, so würde sich statt der energiereicheren die energieärmere bilden (großer Energiegewinn) und das in der energieärmeren Überstruktur überschüssige Polymer würde in reiner Form separieren (kleiner Energieverlust).

Wenn man eine Mischung aus 40 wt % $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 60 wt% $B_{50}T_{50}^{107}$ in Toluol präpariert, so erhält man eine Probe, die ausschließlich aus core-shell-Doppelgyroidmorphologie besteht. Es wird keinerlei Makrophasenseparation in eine weitere Struktur beobachtet. Eine mögliche Erklärung liegt in der unterschiedlichen Quellung der Phasen mit Toluol: Die B-Phase ist während der Strukturbildung vermutlich stärker mit Lösungsmittel gequollen als bei der Präparation aus $CHCl_3$, da die Wechselwirkung zwischen Toluol und B-Phase günstiger ist als die zwischen $CHCl_3$ und B-Phase. Die Wechselwirkungen der anderen Phasen S und T werden bei dieser Erklärung als invariant oder zumindest nicht günstiger gegenüber Toluol als gegenüber $CHCl_3$ betrachtet. Durch die stärker gequollenen B-Knäuel des BT-Zweiblockcopolymers wird dann, wie in Abbildung 7-27 gezeigt, der Platzbedarf an der konkaven B-Seite der B-T-Grenzfläche größer und eine Morphologie mit geringerer Krümmung ist vorteilhafter (es entsteht eine zusätzliche Krümmung, die der eigentlich in der core-shell-Struktur vorherrschenden entgegenwirkt). Da sich die S- und T-Knäuel gleich verhalten sollen, bleiben die Moleküle des symmetrischen SBT-Dreiblockcopolymers von diesem Lösungsmittelleffekt unbeeinflusst. Zwar quillt auch der B-Block des SBT-Dreiblockcopolymers in Toluol stärker an als in $CHCl_3$, aber die zusätzlichen Krümmungen, die die beiden Grenzflächen dadurch erfahren, sind spiegelsymmetrisch und haben keinen Einfluß auf die Gesamtkrümmung der Grenzflächen in der resultierenden core-shell-Struktur. Toluol bewirkt nach dieser Erklärung also eine insgesamt geringere Krümmung der B-T-Grenzfläche und gibt damit den Ausschlag für die core-shell-Gyroidmorphologie. In der gesamten untersuchten Probe finden sich keine Anzeichen für die Bildung von cs-Zylinderdomänen, in denen die Grenzflächen eine deutlich größere Krümmung aufweisen würden.

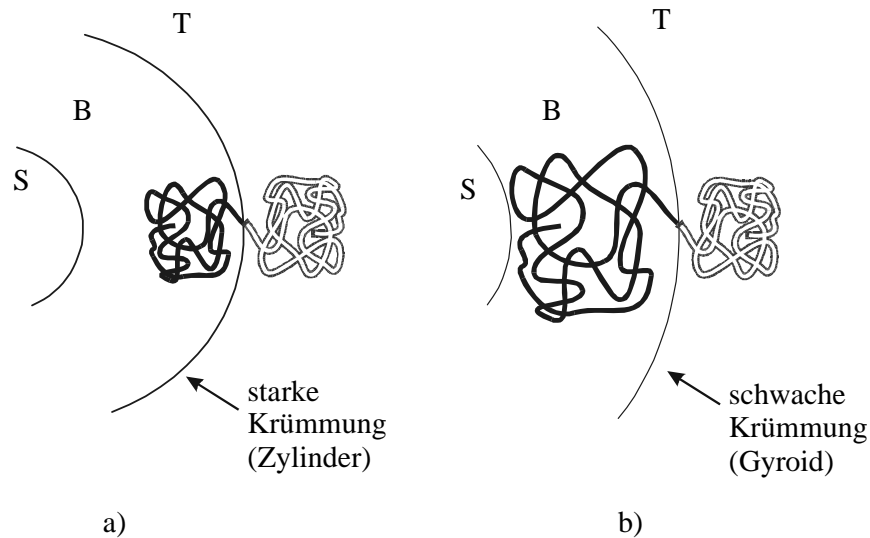


Abbildung 7-27. Schema der unterschiedlichen relativen Quellungen des B-Knäuels von $B_{50}T_{50}$ ¹⁰⁷ a) in CHCl_3 und b) in Toluol als Erklärung der unterschiedlichen auftretenden Strukturen.

Den umgekehrten Einfluß hat MEK, das ein schlechtes Lösungsmittel für Polybutadien ist. Die B-Phase ist im Zustand der Strukturbildung (bei und kurz nach der Mikrophasenseparation) vermutlich am wenigsten gequollen. Die dadurch asymmetrischen Knäuelradien des BT-Zweiblockcopolymers bewirken eine zusätzliche Krümmung der B-T-Grenzfläche in Richtung der B-Phase, die die ohnehin schon bestehende Krümmung verstärkt. Es wird demnach in der aus MEK präparierten Probe ausschließlich die core-shell-Zylindermorphologie gebildet.

Da in den aus Toluol und MEK präparierten Proben keinerlei Makrophasentrennung auftritt, entspricht die Bruttozusammensetzung exakt der in der Überstruktur. Die aus CHCl_3 präparierten core-shell-Strukturen weichen hingegen vermutlich von dieser ab. So ist es wahrscheinlich, daß die cs-Doppelgyroidmorphologie aus CHCl_3 mehr SBT-Dreiblockcopolymer enthält, die koexistierende cs-Zylindermorphologie entsprechend weniger. Da der Unterschied der freien Energie beider Strukturen offenbar sehr gering ist, genügt eine Weichenstellung durch das Lösungsmittel im Stadium ihrer Entstehung, um eine der beiden Strukturen auch bei einer vom Idealwert abweichenden Zusammensetzung zu erzeugen. Nur in CHCl_3 ist der Lösungsmiteleinfluß anscheinend gering genug, um im Gleichgewicht miteinander beide Strukturen in ihrer bevorzugten Zusammensetzung entstehen zu lassen. Bei den beiden anderen Lösungsmitteln gibt die zusätzliche Krümmung in die eine oder andere Richtung den Ausschlag für ausschließlich eine Überstruktur. Alle Strukturen sind hochgeordnet und in keiner Weise zu vergleichen mit den verzerrten Nicht-Gleichgewichtsstrukturen, die ein Vorzugslösungsmittel normalerweise erzeugt.

7.6. BSM + BS

Anders als die bisher untersuchten Dreiblockcopolymeren weist die aus CHCl_3 hauptsächlich gebildete Struktur von symmetrischem BSM bereits eine nach einer Seite gekrümmte core-shell-Morphologie auf, die in Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde. Anstelle zusätzlicher Zweiblockcopolymeren bei den gemischten cs-Überstrukturen sorgen hier die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen $\gamma_{\text{BS}} > \gamma_{\text{SM}}$ für eine Asymmetrie beider Grenzflächen, da die S-B-Verknüpfungspunkte dichter angeordnet sind als die S-M-Verknüpfungspunkte. Es wird neben wenig lamellarer Morphologie mit der Sequenz -S-B-S-M- daher hauptsächlich eine core-shell-Doppelgyroid-Struktur mit B-Kern, S-Hülle und M-Matrix gebildet. Das Polymer $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196}$ steht folglich an der Grenze zwischen den Stabilitätsbereichen beider Strukturen, von denen die Gyroidstruktur aus kinetischen oder thermodynamischen Gründen bevorzugt gebildet wird.

Die zusätzliche Einlagerung eines SB-Zweiblockcopolymeren in die B-S-Grenzfläche bewirkt auch hier vermutlich einen größeren Abstand der B-S-Verknüpfungspunkte des BSM-Dreiblockcopolymeren. Dadurch wird wie in den Überstrukturen der anderen ABC + AB-Blends eine zusätzliche Krümmung erzeugt, die hier der ursprünglichen Gyroidstruktur entgegengesetzt ist.

7.6.1. $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196} + \text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$

Tabelle 7-13. Mit TEM identifizierte Strukturen von $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196} + \text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$ (CHCl_3) in Abhängigkeit der Zusammensetzung. (SB-Lam. = reine Zweiblockcopolymer-Lamellen; cs-Gyr. (inv.) = zur ursprünglichen BSM-Gyroidmorphologie inverser core-shell-Gyroid mit M-Kern, S-Hülle und B-Matrix; gewellte Lam. = Lamellen, in denen sowohl Zweiblock- als auch Dreiblockcopolymer vorkommen; BSM-Lam. = Lamellen, die der lamellaren Dreiblockcopolymermorphologie entsprechen (Sequenz -B-S-M-S-).)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	SB	BSM	SB	
$\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196}$ + $\text{S}_{49}\text{B}_{51}^{87}$	10	90	5	95	viel SB-Lam. + wenig cs-Gyr. (inv.)
	25	75	13	87	SB-Lam. + cs-Gyr. (inv.)
	50	50	31	69	wenig SB-Lam. + viel cs-Gyr. (inv.)
	75	25	57	43	gewellte Lam.
	90	10	80	20	wenig SB-Lam. + viel BSM-Lam.

Bei einem hohen SB-Zweiblockcopolymer-Anteil wird eine Überstruktur gebildet, bei der die B-Phase die Matrix einer Doppelgyroidmorphologie bildet (dunkle Phase in Abbildung 7-28). Das Innere der Gyroidnetzwerke (helle Phase in Abbildung 7-28) besteht aus den Phasen M und S, die auch mit RuO₄-Kontrastierung nicht unterschieden werden können. Aufgrund ihrer Kettenlänge kann aber von einer Mikrophasenseparation zwischen beiden ausgegangen werden und es ist wahrscheinlich, daß M die Kerne und S die Hüllen einer core-shell-Doppelgyroidmorphologie bildet. Diese Überstruktur ist invers zu dem bevorzugt entstehenden cs-Gyroiden des reinen B₃₂S₃₅M₃₃¹⁹⁶ mit B-Kern und M-Matrix. Durch die Präsenz des SB-Zweiblockcopolymer werden also Innen- und Außenphase des Doppelgyroiden invertiert. Es handelt sich hierbei um die einzige Struktur dieser Arbeit mit einer Matrix aus B-Phase.

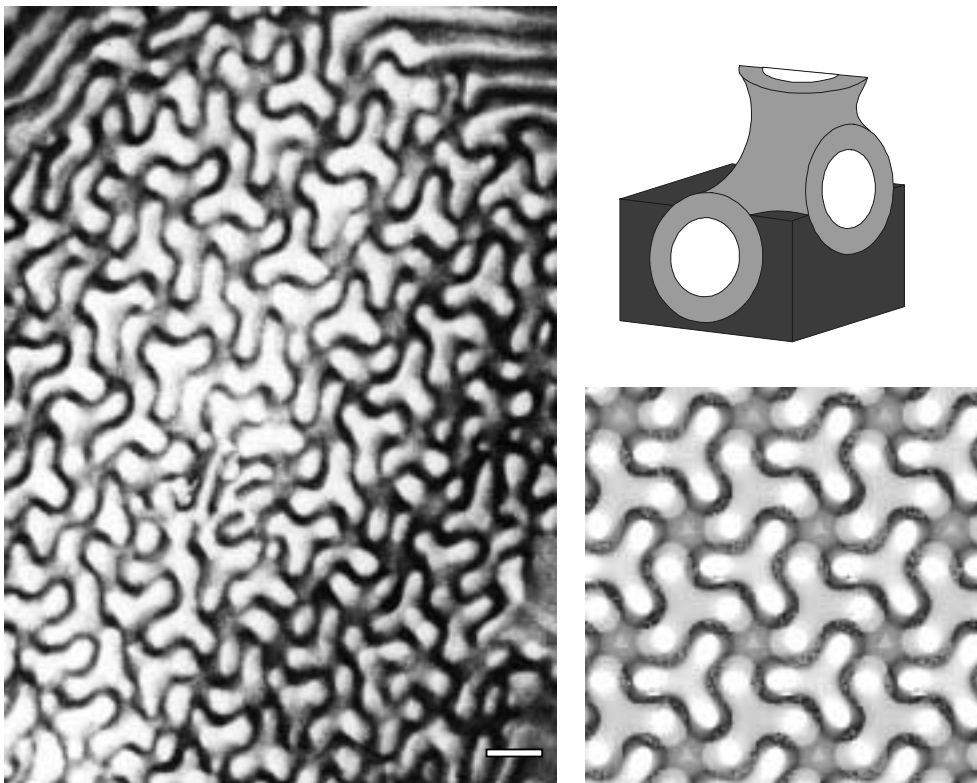


Abbildung 7-28. Links: TEM-Abbildung einer cs-Gyroiddomäne im Blend B₃₂S₃₅M₃₃¹⁹⁶ + S₄₉B₅₁⁸⁷ (50 : 50 wt%) (CHCl₃, OsO₄, Balken = 100 nm) Am oberen Rand ist der Anfang lamellarer Bereiche mit reinem SB-Zweiblockcopolymer zu erkennen. Rechts oben: Schema eines Strukturelements mit M-Kern, S-Hülle und B-Matrix. Rechts unten: Simulation der core-shell-Gyroidmorphologie in [111]-Projektion (simulierte Schnitt-dicke: 33 % der Elementarzelle, Höhe der Schnittmitte in der Elementarzelle: 8%).

Der Nachweis dieser inversen cs-Doppelgyroid-Überstruktur mit B-Matrix gelingt durch den Vergleich der TEM-Abbildung mit der Projektion einer simulierten Struktur (Abbildung 7-28). Für die Simulation werden zwei Gyroidflächen erzeugt, die zusammen

die beiden Teilgitter einer einfachen Doppelgyroidmorphologie bilden. Das zwischen beiden liegende Matrixvolumen von 45 % wird als schwarze Phase simuliert.

Ist in der Probe mehr SB-Zweiblockcopolymer enthalten, als seinem Anteil in der inversen cs-Gyroid-Überstruktur von ca. 45 wt% entspricht, so wird dessen Überschuß als Domänen mit reiner SB-Lamellenstruktur makroskopisch abgeschieden.

Bei sehr wenig Zweiblockcopolymer-Anteil bildet sich eine lamellare BSM-Morphologie (Abbildung 7-29). Auch hier können die Phasen S und M nur schwer unterschieden werden. Die Abstände der B-Schichten in ihrer äquidistanten Anordnung lassen (bei angenommener Phasentrennung zwischen S und M) aber auf eine Sequenz mit der Periodizität -S-B-S-M- schließen, wie sie auch im reinen BSM-Dreiblockcopolymer vorkommt. Dies ist ansatzweise auch im vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 7-29 sichtbar. Diese Struktur unterscheidet sich deutlich von dem ebenfalls in Abbildung 7-29 auftretenden SB-Zweiblockcopolymer-Lamellen (mit Pfeilen markiert).

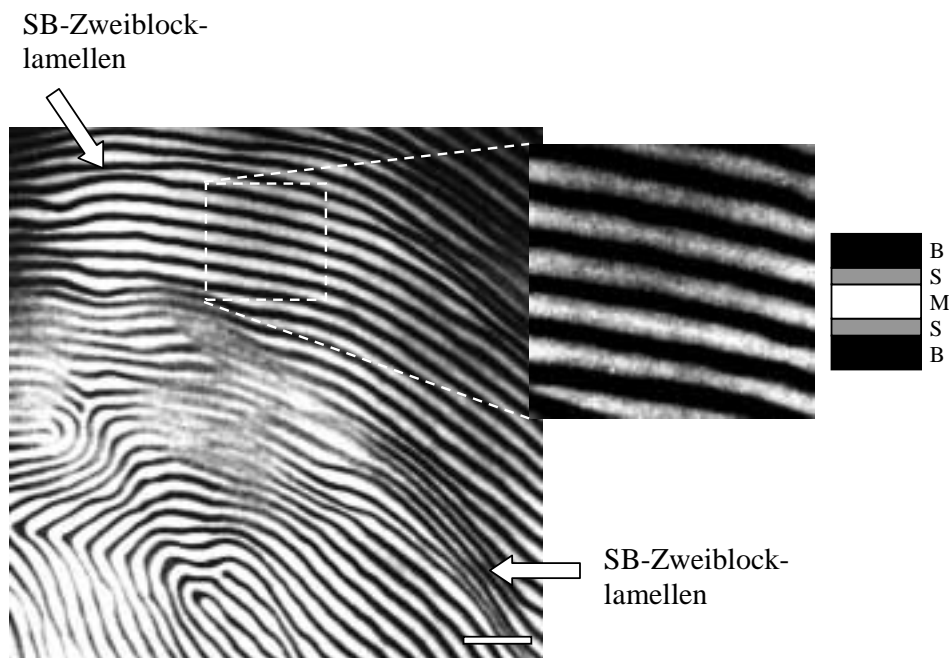


Abbildung 7-29. TEM-Abbildung von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}B_{51}^{87}$ (90 wt% : 10 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm). Der umrissene Ausschnitt ist rechts vergrößert und mit größerem Kontrast dargestellt. In ihm sind andeutungsweise alle drei Phasen in ihrer lamellaren Abfolge -B-S-M-S-B- zu erkennen. Zur Verdeutlichung ist die BSM-Lamellenmorphologie nebenstehend schematisch abgebildet. An einigen Stellen verengt sich der Abstand der schwarzen B-Schichten zu reinen SB-Zweiblocklamellen (markiert).

Die Lamellenstruktur mit der Periodizität -S-B-S-M- enthält vermutlich einen kleinen Anteil an $S_{49}B_{51}^{87}$, der die im reinen Dreiblockcopolymer vorhandene Tendenz zur Krümmung durch die Grenzflächenspannungen kompensiert und so verhindert, daß die cs-

Gyroidmorphologie von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ gebildet wird. Es handelt sich also ebenfalls um eine Überstruktur, in der wie bei den anderen geordneten Überstrukturen des Typs ABC + AB die gleichen Verknüpfungspunkte beider Polymere auf einer Grenzfläche gemischt sind. Da sich das reine BSM-Dreiblockcopolymer zwischen den Stabilitätsbereichen der Lamellen- und Gyroidstruktur befindet, gibt hier bereits die Einlagerung von wenig SB-Zweiblockcopolymer-Molekülen in die B-S-Grenzfläche den Ausschlag für die lamellare Morphologie und kompensiert die ursprüngliche Krümmung. Daher wird die Gyroidmorphologie des reinen BSM-Dreiblockcopolymers in diesen Blends nicht gefunden.

Bei Probenzusammensetzungen zwischen denen der inversen cs-Gyroidstruktur (ca. 55 wt% $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$) und der lamellaren Überstruktur (über 90 wt% $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$) kommt es nicht zur makroskopischen Trennung beider Überstrukturen, sondern zu gewellten B-Lamellen, die aus den B-Blöcken beider Polymere bestehen (Abbildung 7-30). Die alternierenden Krümmungen entlang der Lamellen werden vermutlich verursacht durch lokale Ansammlungen jeweils einer Polymersorte (einer lokalen Separation beider Polymere). An den Stellen, an denen sich die SB-Zweiblockcopolymere häufen, ist die in der Mitte zwischen zwei S-Schichten laufende M-Lamelle wahrscheinlich unterbrochen und daher verringert sich der Abstand beider B-Lamellen. Gleichzeitig vergrößert sich die Schichtdicke der B-Lamellen. (Im reinen $S_{49}B_{51}^{87}$ sind S- und B-Lamellen ungefähr gleich dick.) Da sich die Bereiche des SB-Zweiblock- und BSM-Dreiblockcopolymers entlang der Lamellen abwechseln, folgen die Lamellenflächen einem Wellenmuster.

Bemerkenswert ist, daß die Anordnung der beiden Polymersorten in parallel verlaufenden Nachbarlamellen gleich ist, so daß ein Wellenmuster entsteht. Die Moleküle lagern sich also bevorzugt so aneinander, daß die Lamellen gleicher Polymersorten zusammenkommen. Die Orientierung, bei der sich gemäß Abbildung 7-1 a) verschiedene Verknüpfungspunkte alternierend anordnen, wird nicht beobachtet. In diesem Fall käme es zu einer Sequenz mit der Periodizität SB BSM MSB BS, die durch alternierende Abstände der B-Lamellen identifizierbar wäre.

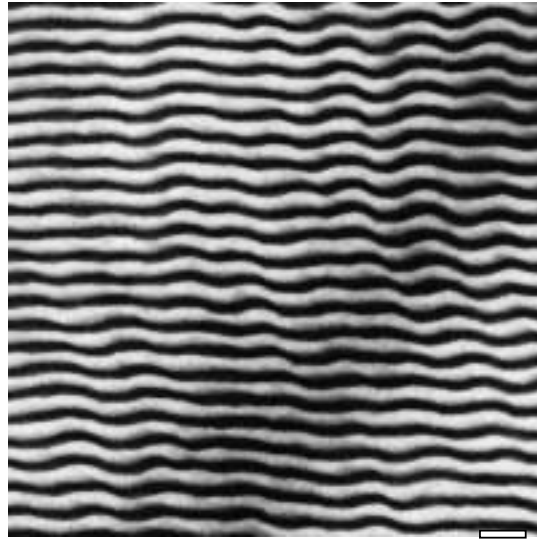


Abbildung 7-30. TEM-Abbildung von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}B_{51}^{87}$ (75 wt% : 25 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Eine mögliche Erklärung für die zum Wellenmuster führende periodische Ansammlung der beiden verschiedenen Polymersorten lautet wie folgt: Es kommt zu einer Makrophasenseparation beider lamellarer Morphologien, die nur auf kleinstem Raum stattfindet, nämlich in der Größenordnung einer Krümmung der Lamelle. Da nach dem schon mehrfach beschriebenen vorgeschlagenen Mechanismus *'Mikrophasenseparation vor Makrophasenseparation'* zum Zeitpunkt der Trennung beider Strukturen die Polymersorten in den bereits entstandenen B-Lamellen gemischt angeordnet sind, können sie nur parallel zu diesen separieren. Aus kinetischen Gründen (eingeschränkte Mobilität) findet diese Separation hier nur lokal statt, was bedeutet, daß die Separation zu einem späten Zeitpunkt bei der Probenpräparation stattfindet, bei dem die Konzentration der Lösung bereits sehr hoch ist. Das erklärt möglicherweise den Unterschied zur Mischung SBM + SB (Abbildung 7-4). Dort trennen sich die Phasen bei der Mischung $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}B_{51}^{87}$ früher und können entlang der B-Lamellen vollständig makroskopisch entmischen.

7.6.2. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{69}B_{31}^{71}$

Beide Blockcopolymere bilden für sich Gyroidstrukturen, bei denen die Grenzfläche(n) zur B-Phase hingekrümmt ist, d.h. B bildet jeweils die core-Domänen bzw. die beiden Netzwerke. Beide tragen also eine Asymmetrie, die in die gleiche Richtung wirkt. In einer Überstruktur, in der beide Polymere eine gemeinsame S-B-Grenzfläche ausbilden, verstärken sich diese Asymmetrien gegenseitig. Andererseits erhöht sich in dieser Mischung die Zahl der Verknüpfungspunkte an der S-B-Grenzfläche verglichen mit der an der S-M-

Grenzfläche. Dies bewirkt eine Asymmetrie beider Flächen, die in die entgegengesetzte Richtung wirkt, nämlich auf eine Krümmung zur M-Phase hin.

Es wird lediglich eine Probe aus CHCl_3 im Mischungsverhältnis 50 : 50 wt% untersucht. Zwei typische TEM-Abbildungen dieser Probe sind in Abbildung 7-31 wiedergegeben:

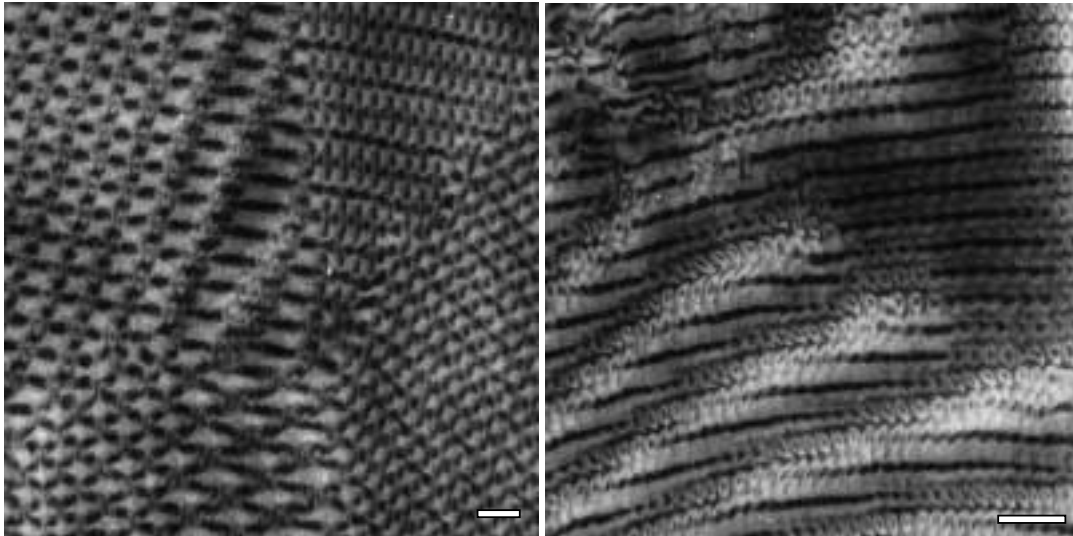


Abbildung 7-31. Verschiedene TEM-Abbildungen der gleichen Probe: $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{69}B_{31}^{71}$ (50 : 50 wt%) (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 100 nm).

Die Projektionen der TEM-Abbildungen entsprechen keiner der bisher bekannten Strukturen. Die linke Abbildung zeigt verschieden orientierte Domänen, in denen kurze schwarze Stücke aus B-Phase in einem Gitter angeordnet zu sein scheinen. Sie sind in den Punkten, in denen sie aufeinander stoßen, nicht einfach verbunden, sondern bilden dort eine filigrane Struktur. Die Abbildung auf der rechten Seite zeigt die typische Abfolge verschiedener Muster, die entsteht, wenn die Orientierung einer Morphologie zu der des Schnitts gekippt ist und mehrere Ebenen der Struktur durchlaufen werden (siehe die Diskussion der cs-Gyroidüberstruktur in Kapitel 7.3rd1). Zwei verschiedene Muster wechseln einander ab; eines aus dicken schwarzen Flecken, die teilweise zu Linien zusammenlaufen und eines, das wie die [110]-Projektion eines Gyroiden aus kleinen runden Objekten besteht, die in der Mitte von "Fenstern" erscheinen. Beim Übergang beider Ebenen wachsen die kleinen Objekte zu den dicken Linien zusammen.

Die den Bildern zugrunde liegende Morphologie kann im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Es ist darüber hinaus nicht auszuschließen, daß es sich um verschiedene koexistierende Strukturen handelt. Zwischen den Phasen S und M kann auch mit RuO_4 kein ausreichender Kontrast erzielt werden, um ihre Struktur zu identifizieren.

7.7. BSM + SM

Während die Zugabe eines SB-Zweiblockcopolymers der durch die Grenzflächen-
spannungen gegebene Krümmung in der reinen BSM-Morphologie entgegenwirkt, wird
diese durch ein Anschwellen der SM-Grenzfläche noch verstärkt. In der Reihe der Zwei-
blockcopolymer-Morphologien und ihrer core-shell-Analogien steigt die Krümmung hier
von Gyroid- über Zylinder- zu Kugelstrukturen.

7.7.1. $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$

Die Strukturen der Mischungen beider Polymere werden nur in Abhängigkeit der Zusam-
mensetzung untersucht. Da man als Überstruktur unter anderem Zylinder erwartet, diese
aber aus MEK auch vom reinen $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ gebildet werden (siehe Kapitel 4.2.3), könnte
bei einer Präparation der Blends aus diesem Lösungsmittel nicht zwischen dem Einfluß des
SM-Zweiblockcopolymers und des Lösungsmittels unterschieden werden. Daher wird als
Lösungsmittel in allen Fällen nur $CHCl_3$ verwendet.

*Tabelle 7-14. Mit TEM identifizierte Strukturen von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ ($CHCl_3$) in Abhängigkeit der
Zusammensetzung. (SM-Lam. = reine SM-Lamellen; B-Kugeln = vermutlich mit S-Hülle in M-Matrix (core-
shell-Kugeln), dies ist jedoch nicht nachgewiesen; B-Zyl. in S-Lam. = verzerrt hexagonale Anordnung von B-
Zylindern, die von einer S-Lamelle umschlossen sind, die sich mit einer M-Lamelle abwechselt; cs-Zyl. =
verzerrt hexagonale Anordnung von B-Zylindern umgeben von einer S-Hülle in einer M-Matrix.)*

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	SM	BSM	SM	
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ + $S_{49}M_{51}^{116}$	10	90	6	94	viel SM-Lam. + wenig B-Kugeln
	50	50	37	63	B-Kugeln + B-Zyl. in S-Lam.
	63	37	50	50	cs-Zyl. + B-Zyl. in S-Lam.
	80	20	70	30	cs-Zyl. + B-Zyl. in S-Lam.
	90	10	84	16	BSM-cs-Gyr.

core-shell-Kugel-Überstruktur:

Wie eingangs vermutet, krümmt ein hoher SM-Zweiblockcopolymer-Anteil die Grenzflächen des Dreiblockcopolymer zu B-Kugeln. In dieser Struktur kann die Grenzfläche zwischen S und M nicht sichtbar gemacht werden (RuO_4), weshalb Hülle und Matrix dieser Struktur nicht eindeutig nachgewiesen werden können. Da aber in den reinen Strukturen beider verwendeter Polymere die S- und M-Phasen deutlich separiert sind (siehe Kapitel 4), kann man in der Überstruktur ebenfalls von der Existenz einer Grenzfläche zwischen den beiden Phasen ausgehen und die naheliegendste Geometrie ist die core-shell-Morphologie.

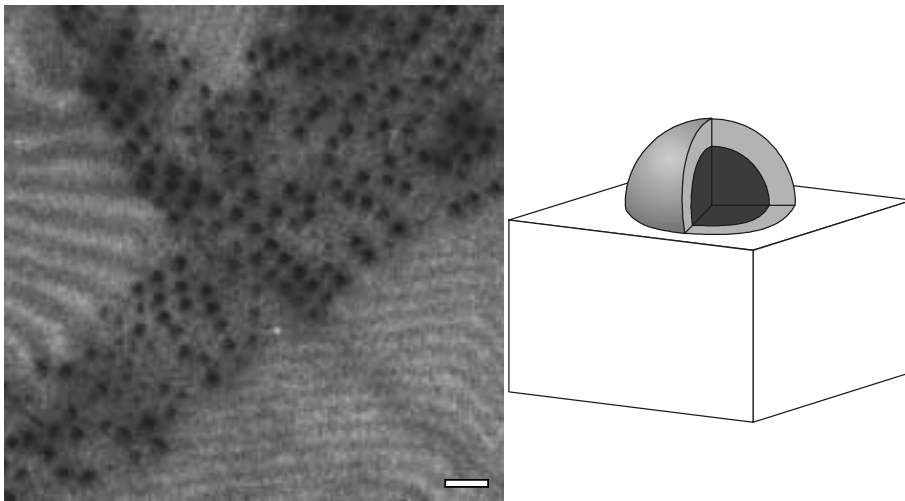


Abbildung 7-32. Links: TEM-Abbildung der cs-Kugelstruktur im Blend $B_{32}S_{33}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ (10 : 90 wt%) (CHCl_3 , OsO_4 , Balken = 250 nm). Daneben sieht man die reine SM-Lamellenmorphologie. Rechts: Schema der core-shell-Kugelmorphologie mit B-Kern, S-Hülle und M-Matrix.

In der TEM-Abbildung sieht man neben der von links unten nach rechts oben laufenden Domäne der cs-Kugelmorphologie auch die von dieser makroskopisch getrennte reine SM-Zweiblockcopolymer-Morphologie aus Lamellen. Bei einem Anteil von 90 wt% liegt $S_{49}M_{51}^{116}$ im Überschuss vor, der sich von der Überstruktur absondert. Die Kugeln liegen auf einem geordneten Gitter, wie ihre Projektion in regelmäßigen Mustern und Reihen zeigt. Ob es sich um die für Kugelmorphologien diskutierte kubisch innenzentrierte Kugelpackung (bcc) oder um eine flächenzentrierte Kugelpackung (fcc) handelt, kann mit den TEM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

zylindrische Überstrukturen:

Bei einem Polymerverhältnis von 50 : 50 wt% wird neben der Kugelmorphologie eine Struktur aus B-Zylindern gebildet, die auf einem verzerrt hexagonalen Gitter angeordnet sind. In Abbildung 7-33 a) sieht man zudem, daß die Domänengrenze zwischen beiden Strukturen nicht scharf ist, sondern in einem Übergangsbereich ungeordnete Zylinderstücke vorkommen. Die Zusammensetzung der Struktur variiert hier stetig zwischen den SM-reicheren Kugeldomänen (unten links und oben rechts) und der BSM-reicheren langgestreckten Zylinderdomäne (diagonal). Je zylinderähnlicher die Struktur im Zwischenbereich ist, umso ähnlicher ist die lokale Zusammensetzung der der Zylinderdomäne. Man kann die Strukturübergänge daher als direktes Abbild der Konzentrationsfluktuationen ansehen, die in der Probe zum Zeitpunkt der Strukturbildung herrschten und in diesem Zustand "eingefroren" sind. Dies läßt auf Unterschiede zu dem Mechanismus schließen, nach dem bei den anderen Blends zwei koexistierende Überstrukturen mit scharfen Domänengrenzen entstehen. Ob im Gegensatz zu den hier untersuchten Blends die anderen Proben während ihrer Strukturbildung ähnlich "unscharfe" Domänengrenzen bilden und diese anschließend bis zur vollständigen Präparation zugunsten der geordneten Überstrukturen aufgezehrt werden oder ob in den anderen Proben Inseln der Strukturen aus einer vollkommen gemischten Umgebung wachsen, bis diese schließlich mit scharfen Grenzen aneinander stoßen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

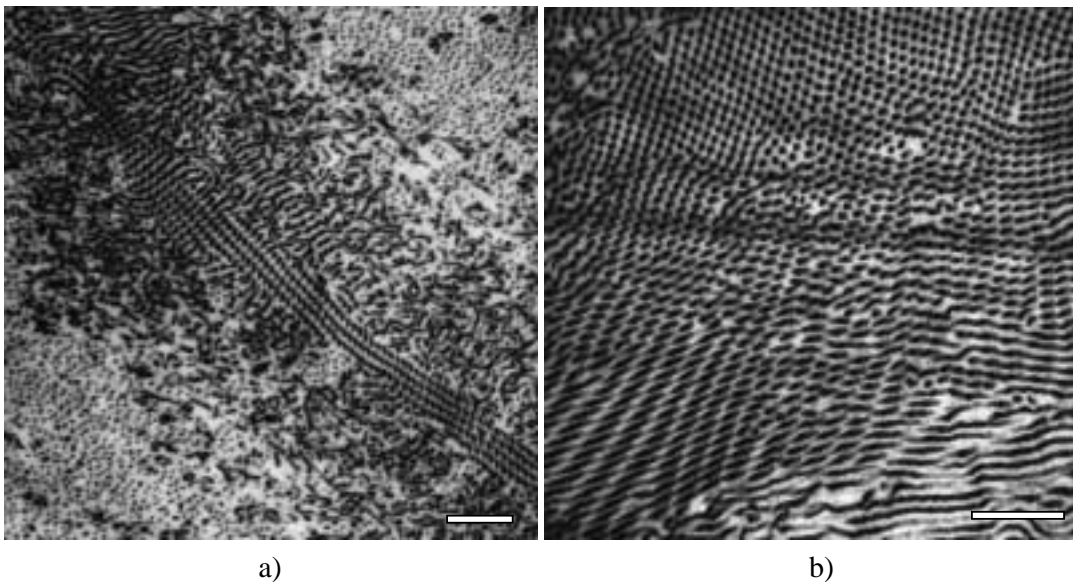


Abbildung 7-33. a) TEM-Abbildung der Mischung: $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 500 nm). b) TEM-Abbildung der Zylindermorphologie in der Mischung: $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ (63 : 37 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 500 nm).

Abbildung 7-33 b) zeigt die B-Zylinder oben in senkrechter und unten in schräger Orientierung zur Schnittfläche. Die Anordnung ist regelmäßig, jedoch weder tetragonal

noch hexagonal, wie man es für Zylinder normalerweise erwartet. Eine Erklärung liefern die Strukturen der S- und M-Phase, die zwischen den B-Zylindern liegen.

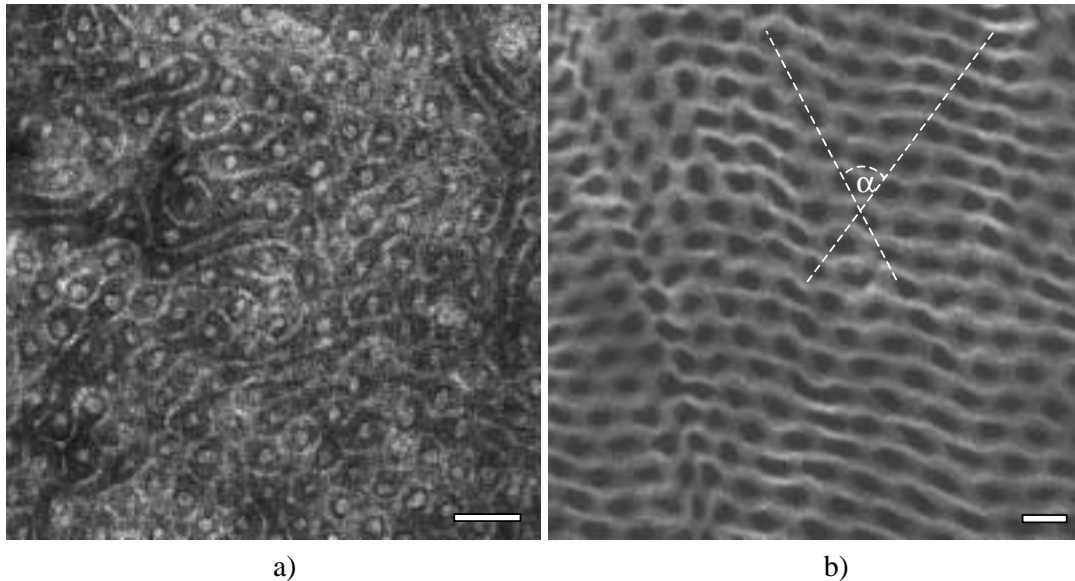


Abbildung 7-34. a) TEM-Abbildung der Mischung: $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ (63 : 37 wt%) ($CHCl_3$, RuO_4 , Balken = 250 nm). Die B-Zylinder sind hauptsächlich von deformierten S-Zylindern umgeben. b) TEM-Abbildung der Mischung: $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm). Die B-Zylinder liegen in S-Lamellen, eingezeichnet sind ihre Gitterebenen.

In Abbildung 7-34 a) sieht man die mit RuO_4 kontrastierte Probe mit 34 wt% SM-Zweiblockcopolymer, bei der die S-Phase angefärbt wird. Die meisten der B-Zylinder, die hier wie die M-Phase hell erscheinen, werden umgeben von einzelnen S-Zylindern. Diese haben allerdings nicht wie in den anderen Überstrukturen aus core-shell-Zylindern einen kreisrunden Umriß, sondern sind verzerrt, so daß sie bis auf eine dünne M-Schicht, die zwischen ihnen liegt, lückenlos aneinander gefügt sind. Oft sind die S-Hüllen mehrerer Zylinder mit einander verbunden, so daß sie kleine Lamellen bilden. Vollständig ist dieser Zusammenschluß der S-Hüllen in einer Probe mit 20 wt% $S_{49}M_{51}^{116}$ (Abbildung 7-34 b). Hier können mit der Kontrastierung mit OsO_4 alle drei Phasen unterschieden werden. Die B-Zylinder sind nicht mehr kreisrund sondern deformiert und liegen in durchgehenden S-Lamellen. Die Ebenen, auf denen die B-Zylinder liegen, sind nicht parallel zu den Lamellen sondern stehen in einem Winkel zu ihnen. Der Winkel α , den beide Ebenen einschließen, entspricht mit ca. 70° einem senkrecht zu den Lamellen gestauchten hexagonalen Gitter.

Sowohl die Deformationen der Umrisse der core-shell-Zylinder in Abbildung 7-34 a), als auch die Stauchung des Gitters senkrecht zu den Lamellen in Abbildung 7-34 b) läßt sich durch die Strukturbildung erklären, wenn man annimmt, daß die Verträglichkeit der Komponenten mit $CHCl_3$ in der Reihenfolge $B \ll S < M$ zunimmt. (Diese Unterschiede

sind natürlich sehr klein verglichen mit denen bei Toluol oder MEK, weshalb CHCl_3 für die betrachteten Polymere allgemein als nicht-selektives Lösungsmittel gilt.) Dies deckt sich mit den Werten der Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter (siehe Tabelle 4-1 in Kapitel 4).

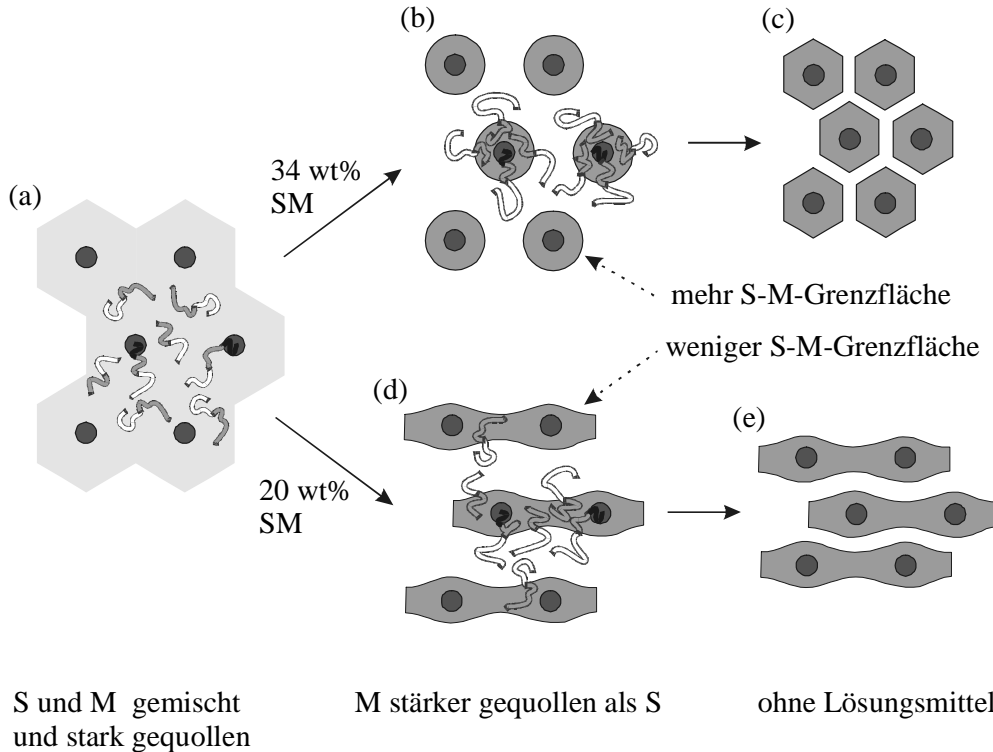


Abbildung 7-35. Mögliche Erklärung der gefundenen Überstrukturen in Blends aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{49}M_{51}^{116}$ mit B-Zylindern: Nach der Bildung der B-Zylinder in einer gemischten S/M-Matrix (a) kann die Phasenseparation zwischen S und M entweder zu core-shell-Zylindern (b) oder zu Lamellen (d) führen. Die stärker gequollene M-Phase schrumpft entsprechend stärker und verzerrt die Hüllenzylinder (c) bzw. das hexagonale Gitter (e).

Mit der Verträglichkeitsreihenfolge $B \ll S < M$ mit CHCl_3 kann man, wie bereits mehrfach in dieser Arbeit, einen zweistufigen Phasenseparationsmechanismus in Betracht ziehen. Mit diesem erklären sich die unterschiedlichen Strukturen wie folgt: Zuerst segregiert die B-Phase von der Lösung und bildet entsprechend ihrem Volumenbruch (bzw. der Knäuelradien verglichen mit denen der anderen Komponenten) in beiden Blends Zylinder, wie in Abbildung 7-35 (a) gezeigt. Da in der umgebenden Matrix die S- und M-Phasen noch homogen gemischt sind, ordnen sie sich hexagonal. In der zweiten Stufe der Phasenseparation trennen sich S und M. Dabei enthält die Probe mit 37 wt% $S_{49}M_{51}^{116}$ mehr S-M-Verknüpfungspunkte als die Probe mit nur 20 wt % $S_{49}M_{51}^{116}$. Die größere S-M-Grenzfläche bietet eine core-shell-Zylinderstruktur, bei der sich die S-Phase um die bereits bestehenden B-Zylinder legt (b). Diese Struktur wird von der Probe mit 37 wt% $S_{49}M_{51}^{116}$ gebildet. Die Probe mit 20 wt % $S_{49}M_{51}^{116}$ enthält zu wenig S-M-

Verknüpfungspunkte, um diese cs-Zylinderstruktur zu bilden. Die S-Phase formt statt dessen Lamellen um die B-Zylinder (d). Bei beiden Strukturbildungen der zweiten Stufe kommt es leicht zu Defekten, so daß die Zylinder verbunden oder die Lamellen unterbrochen sein können. Bei ihrer Entstehung richtet sich die S-M-Phasengrenze nach den B-Zylindern und sowohl Lamellen als auch cs-Zylinder folgen der hexagonalen Anordnung. Da S nach der oben gemachten Annahme schlechter in CHCl_3 löslich sein soll als M, sind die S-Hüllenzylinder bzw. die S-Lamellen bei ihrer Entstehung weniger gequollen als die M-Matrix bzw. die M-Lamellen. Die Verzerrung des Zylindergitters setzt ein, wenn die ungleichmäßig gequollenen S- und M-Phasen beim weiteren Trocknen der Probe unterschiedlich stark an Volumen verlieren. Die S-Phase der cs-Zylinder muß die Räume zwischen je drei Zylindern füllen, wenn die M-Matrix sich zu einer dünnen Schicht zusammenzieht. Dabei verlieren die S-Hüllen der Zylinder ihren kreisrunden Umriß (c). Wenn die M-Lamellen an Schichtdicke verlieren, rücken die B-Zylinder senkrecht zu den Lamellen auf einander zu und es kommt zu der in Abbildung 7-34 b) erkennbaren Verzerrung (e). Dabei verzerren sich auch die Umrisse der B-Zylinder unregelmäßig.

7.7.2. $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196} + \text{S}_{71}\text{M}_{29}^{72}$

Als zusätzliches Element der Strukturbildung kommt bei dieser Polymerkombination die Zusammensetzung des SM-Zweiblockcopolymers hinzu. Zwar wird auch hier die S-M-Grenzfläche einer eventuellen Überstruktur relativ zur B-S-Grenzfläche vergrößert und dadurch zusätzliche Krümmung induziert. Die molekulinterne Asymmetrie des $\text{S}_{71}\text{M}_{29}^{72}$ wirkt dem aber entgegen, so daß nicht unbedingt ein analoges Verhalten wie bei Mischungen mit dem symmetrischen $\text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116}$ zu erwarten ist.

Tabelle 7-15. Mit TEM identifizierte Struktur von $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196} + \text{S}_{71}\text{M}_{29}^{72}$ (CHCl_3).

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	SM	BSM	SM	
$\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196}$ + $\text{S}_{71}\text{M}_{29}^{72}$	50	50	27	73	wenig reines SM + B-Kugeln

Die Probe besteht hauptsächlich aus Domänen mit Kugelmorphologie (kein Bild) wie sie auch in den Mischungen von $\text{B}_{32}\text{S}_{35}\text{M}_{33}^{196}$ mit $\text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116}$ vorkommt (Abbildung 7-32). Die B-Phase bildet Kugeln, die vermutlich von S-Hüllen umschlossen sind, welche in einer M-Matrix liegen (nicht nachgewiesen). In einem entsprechenden Blend mit 50 wt% $\text{S}_{49}\text{M}_{51}^{116}$ wird allerdings im Gegensatz hierzu kein überschüssiges Zweiblockcopolymer abge-

schieden. Statt dessen kommt es neben der Kugelmorphologie zur Bildung von Zylinderdomänen. Betrachtet man allerdings die molaren Zusammensetzungen, so liegt die hier untersuchte Mischung mit 27 mol% Dreiblockcopolymer zwischen den Blends mit 6 mol% $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ (starker Überschuß der reinen $S_{49}M_{51}^{116}$ -Lamellen) und mit 37 mol% Dreiblockcopolymer (viel Kugeln, wenig Zylinder). Aus den Strukturen, die bei den gegebenen Zusammensetzungen entstehen, kann auf die ungefähre Zusammensetzung innerhalb der Überstrukturen geschlossen werden. Diese liegt für Kugeldomänen in den Blends beider SM-Zweiblockcopolymeren bei ca. 30 mol% Dreiblockcopolymer. Ein Einfluß der Asymmetrie des $S_{71}M_{29}^{72}$ kann daher nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung

Nach einer theoretischen Berechnung der freien Energien sollten Blends des Typs ABC + AB mit gemischten A-B-Grenzflächen bei einem hohen Dreiblockcopolymer-Anteil stabile Strukturen mit gemeinsamer A-B-Grenzfläche bilden. Solche Strukturen werden bei allen drei symmetrischen Dreiblockcopolymeren des Typs SBM, SBT und BSM gefunden, die mit entsprechenden Zweiblockcopolymeren ähnlicher Blocklängen gemischt werden (Präparation in der Regel aus $CHCl_3$). Makroskopisch entmischte Strukturen zeigen dagegen die Blends von SBM bzw. SBT mit dem symmetrischen SB-Zweiblockcopolymer. Das Dreiblockcopolymer $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ zeigt mit keinem SB- oder BM- Zweiblockcopolymer gemischte Strukturen.

Bei den meisten der gemischten Überstrukturen kommt es zu der Krümmung beider Grenzflächen, die mit der ungleichen Anzahl an Verknüpfungspunkten zwischen je zwei Blöcken erklärt wird. Jeder Verknüpfungspunkt steht für zwei Polymerknäuel, deren Platzbedarf eine Grenzfläche entsprechen muß. Die Überstrukturen werden, soweit reine Dreiblockcopolymeren mit der gleichen Struktur oder Zusammensetzung verfügbar sind, mit diesen verglichen und etwaige Unterschiede diskutiert. Die meisten Überstrukturen sind core-shell-Morphologien, bei denen die B-Phase des ABC + AB-Blends eine Hülle um die C-Phase bildet. Beide Grenzflächen einer core-shell-Morphologie entsprechen der einer Zweiblockcopolymer-Morphologie, nämlich Kugeln, Zylinder, Gyroid und Lamellen.

Je nach Bruttozusammensetzung der Probe können die Überstrukturen mit Domänen der reinen Polymere oder mit anderen Überstrukturen koexistieren. Aufgrund dieser Koexistenzen können den Überstrukturen definierte Zusammensetzungen zugeordnet werden. Die Abfolge der Überstrukturen entspricht denen der entsprechenden Zweiblockcopolymer-Morphologien, auch wenn bei den meisten Blendserien nicht alle core-shell-Strukturen beobachtet werden.

Die zusätzliche Krümmung der Grenzfläche von $S_{69}B_{31}^{71}$ und die geringe Unverträglichkeit von S- und M-Phase bewirken in der Mischung mit $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ statt einer core-shell-Morphologie eine c_{ac} -Überstruktur, bei der statt einer geschlossenen Hülle vier parallel laufende Zylinder um einen Kernzylinder gebildet werden. Die Packung dieser Zylindereinheiten wird diskutiert.

In Mischungen von BSM mit SM wird neben core-shell-Kugel- und Zylindermorphologien auch eine Struktur beobachtet, bei der B-Zylinder statt in S-Zylindern in S-Lamellen eingeschlossen sind.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ Birshstein, T.M.; Zhulina, E.B.; Polotsky, A.A.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Theory Simul.* 8, 151 (1999)
- ² Zhulina, E.B.; Halperin, A. *Macromolecules* 25, 5730 (1992)
- ³ Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 1051 (1997)
- ⁴ Krappe, U. *Dissertation Mainz* (1995)
- ⁵ Breiner, U. *Dissertation Mainz* (1996)
- ⁶ Gido, S.P.; Schwark, D.W.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 26, 2623 (1993)
- ⁷ Laves, F. 'Crystal Structures at Atomic Size' in: Theory of Alloy Phases, 124, Amer. Soc. for Metals, Cleveland (1956)
Laves, F. 'Phase Stability in Metals and Alloys' McGraw-Hill, New York (1967)
- ⁸ Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Efstratiadis, V.; Avgeropoylos, A. *J.M.S - Pure Appl. Chem.* A33(10), 1447 (1996)
- ⁹ Goldacker, T.; Abetz, V. *Macromolecules* 32, 5165 (1999)
- ¹⁰ <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/software/temsim/index.htm>
- ¹¹ Mariani, P.; Luzzati, V.; Delacroix, H. *J. Mol. Biol.* 204, 165 (1988)
- ¹² Avgeropoulos, A.; Dair, B.J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E.L. *Macromolecules* 30, 5634 (1997)
- ¹³ Es handelt sich hier streng genommen nicht um Miller'sche Indices, da diese per definitionem ganzzahlig sind. Da die korrekten Miller'schen Indices aber unhandlich große Zahlen enthalten, werden diese nicht verwendet.

8. Mischungen des Typs ABC + AC

Die Überstrukturen der Mischungen ABC + AB in Kapitel 7 entstanden, weil sich gleiche Verknüpfungspunkte zwischen den A- und B-Blöcken beider Polymere zu einer gemeinsamen Grenzfläche vereinten. Diese Möglichkeit ist hier nicht gegeben, da das AC-Zweiblockcopolymer eine Grenzfläche ausbildet, die in der Sequenz des Dreiblockcopolymer nicht vorkommt. Alle drei möglichen Verknüpfungspunkte zwischen den Komponenten A, B und C sind präsent und müssen in einer Überstruktur realisiert werden. Es gibt reine ABC-Dreiblockcopolymer-Morphologien, die auch ohne entsprechende Verknüpfungspunkte die A-C-Grenzfläche bilden, z. B. die lc-Morphologie von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$, bei der zwischen B-Zylindern ein direkter Kontakt zwischen S- und M-Phasen besteht. Mischt man zu diesem Dreiblockcopolymer ein SM-Zweiblockcopolymer hinzu, so ist zu erwarten, daß dieses sich an eben dieser Grenzfläche anordnen wird (Abbildung 8-1).

Weniger offensichtlich ist die mutmaßliche Strukturbildung mit einem lamellaren ABC-Dreiblockcopolymer, das in seiner reinen ll-Morphologie mit der Sequenz ABC CBA lediglich A-B- und B-C-Grenzflächen enthält. Wie bei der lc- oder ls-Morphologie des reinen ABC-Dreiblockcopolymers kann es auch hier zur Unterbrechung der Mittelblocklamelle kommen, so daß sich die A-C-Verknüpfungspunkte zwischen Bereiche der B-Phase schieben:

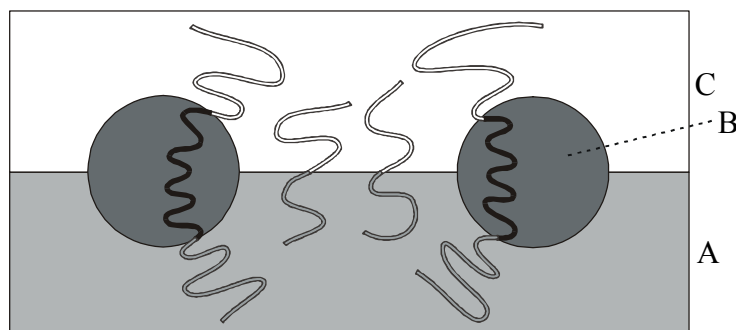


Abbildung 8-1. Überstruktur, bei der die Mittelblocklamelle analog der lc- oder ls-Dreiblockcopolymer-Morphologie reiner ABC-Dreiblockcopolymere durch eine Schicht des AC-Zweiblockcopolymers unterbrochen wird.

Des Weiteren sind Überstrukturen denkbar, bei denen die Mittelblock-Lamelle durchgängig bleibt. Die A-C-Grenzflächen wechseln sich mit den A-B- und B-C-Grenzflächen ab, die

ebenfalls ununterbrochen sind. Dabei sind mehrere Abfolgen der parallelen Lamellen möglich, wie in Abbildung 8-2 gezeigt ist.^{a)}

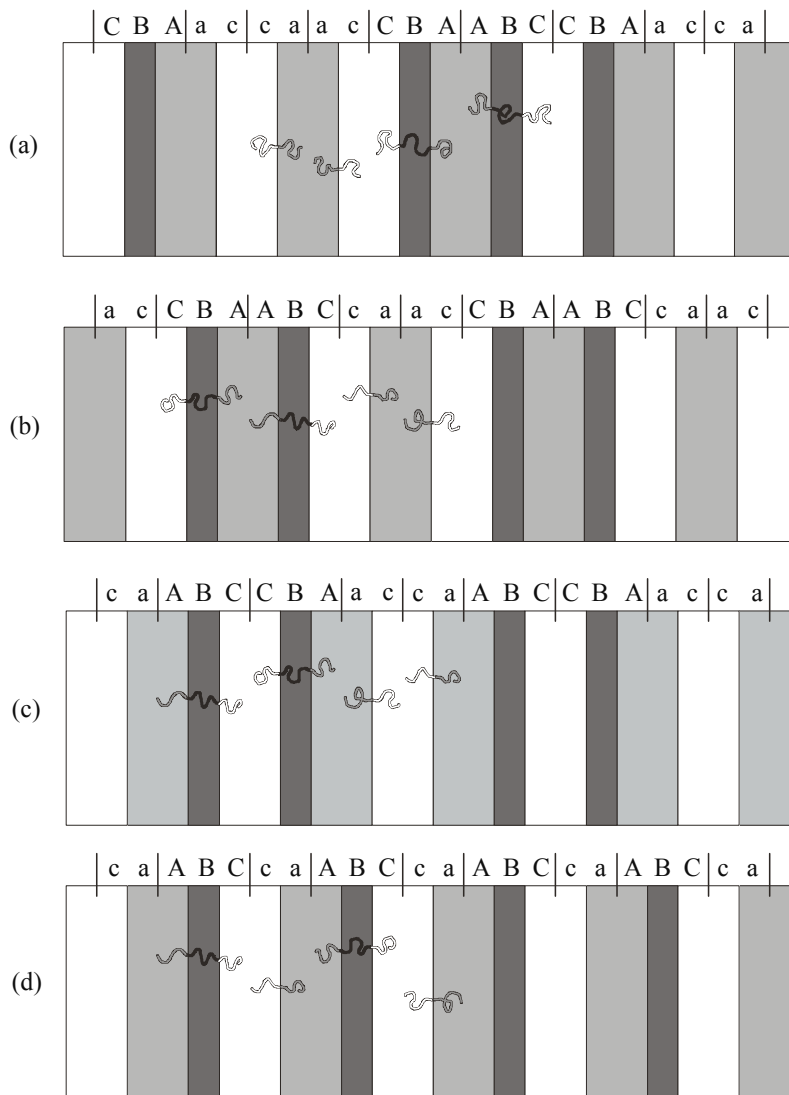


Abbildung 8-2. Verschiedene Abfolgen bei lamellaren Überstrukturen. a) Statistische Sequenz; b) alternierende Doppelschichten CBA ABC ca ac; c) alternierende Doppelschichten ABC CBA ac ca; d) alternierende Einzelschichten ABC ca (zur Nomenklatur der Lamellen siehe Fußnote auf dieser Seite).

Bei den möglichen lamellaren Überstrukturen kommt es zu gemischten A- und/oder C-Lamellen, die zwischen zwei Grenzflächen mit Verknüpfungspunkten von nur je einer

^{a)} Die Halblamellen der Dreiblockcopolymeren werden wie bisher entsprechend der Phasen, aus denen sie bestehen, mit Großbuchstaben bezeichnet. Um sie von den Halblamellen der Zweiblockcopolymeren unterscheiden zu können, werden letztere in diesem Kapitel mit kleinen Buchstaben bezeichnet. Eine A-Lamelle der reinen Dreiblockcopolymer-Morphologie entspricht also AA, die des reinen Zweiblockcopolymeren aa. Besteht die eine Halblamelle aus A-Ketten des Dreiblockcopolymeren, die andere aus solchen des Zweiblockcopolymeren, so wird sie mit Aa bezeichnet.

Polymersorte gebildet werden. Sie werden mit Aa bzw. Cc bezeichnet. Die statistische Sequenz (a) enthält in zufälliger Reihenfolge gleich viele gemischte wie reine Lamellen von A und C. Die freien Energien von reinen und gemischten Lamellen sind hier sowohl für A als auch für C gleich. Dagegen werden in (b) bevorzugt Cc-Mischlamellen gebildet, während die A-Ketten von Dreiblock- und Zweiblockcopolymer im reinen Zustand eine niedrigere freie Energie haben. Es entstehen Doppellamellen mit der Wiederholungseinheit "CBA ABC ca ac". Umgekehrt verhält es sich in (c), wo die Wiederholungseinheit "ABC CBA ac ca" resultiert. Die beiden Lamellenstrukturen (b) und (c) sind wie die der reinen Polymere *zentrosymmetrisch*, d. h. ihre Sequenzen enthalten Spiegelachsen. Die Struktur (d) mit der Wiederholungseinheit "ABC ca" ist dagegen *nicht-zentrosymmetrisch*. Die Abfolge der Phasen ist richtungsabhängig, weshalb man auch von einer gerichteten oder polaren Struktur spricht. Sie kommt zustande, wenn sowohl A- als auch C-Phasen gemischte Lamellen Aa und Cc ausbilden.

So wie zu Beginn von Kapitel 7 kann man auch hier zwei grundsätzliche Orientierungen der Polymere zueinander unterscheiden, wie in Abbildung 8-3 gezeigt ist.

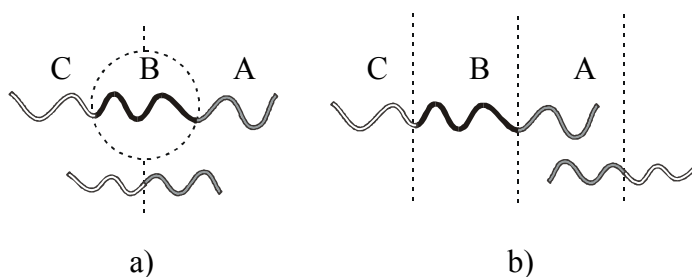


Abbildung 8-3. Orientierung der Polymerebenen: a) in Überstrukturen mit unterbrochener B-Lamelle; b) in rein lamellaren Überstrukturen.

In den möglichen Strukturen mit unterbrochener B-Schicht (Abbildung 8-1) sind die unmittelbar benachbarten Zwei- und Dreiblockcopolymermoleküle in gleicher Richtung orientiert (a). Dagegen sind bei lamellaren Überstrukturen unabhängig von der Sequenz die in Kontakt stehenden Zwei- und Dreiblockcopolymermoleküle antiparallel ausgerichtet (b).

Wie in Kapitel 1.5 der Einleitung erklärt wurde, ist die Realisierung der nicht-zentrosymmetrischen lamellaren Überstruktur (Abbildung 8-2 d) ein konkretes Ziel dieser Arbeit. Abgesehen von der theoretischen Untersuchung in Unterkapitel 8.1 dokumentiert das Kapitel 8 die Verwirklichung dieses Ziels. So erklärt sich auch die überproportionale Anzahl der SM-Zweiblockcopolymere und die Synthese und Untersuchung von $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$, obwohl dieses in der übrigen Arbeit keine Rolle mehr spielt.

8.1. Theoretische Untersuchungen

Leibler, Gay und Erukhimovich berechneten die Stabilität einer gemischten Lamelle Aa bzw. Cc in Mischungen ABC + AC, deren Bildung die Grundlage der lamellaren Überstrukturen in Abbildung 8-2 ist.¹ Nach ihrer Beschreibung gibt es in allen Lamellen aus chemisch gleichen Polymerketten eine Zone in der Lamellenmitte, in der sich beide freien Enden der Ketten durchdringen. Ursache ist ein Entropiegewinn der Kettenenden, der mit einem Ansatz von de Gennes² beschrieben wird. Zusammen mit der elastischen Energie, die aus der Streckung der Ketten resultiert, ergibt sich ein Ausdruck für die freie Energie, den man bezüglich der Dicke 2λ der Durchdringungszone minimieren kann. λ entspricht der Eindringtiefe einer Kettensorte in die Halblamelle der anderen und hängt ab von Polymerisationsgrad N und Grenzfläche pro Kette Σ . Die Durchdringung ist im Fall der Lamellen AA und aa symmetrisch mit den Eindringtiefen λ_A bzw. λ_a .

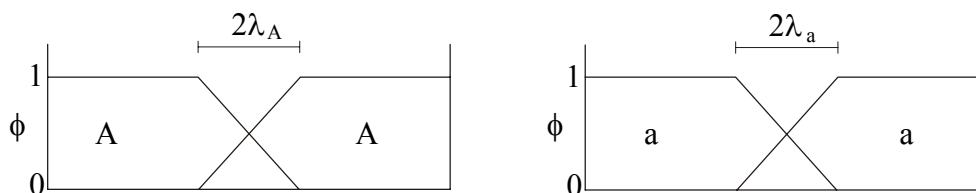


Abbildung 8-4. Konzentrationsprofile der beiden reinen Lamellen AA und aa mit der Annahme eines linearen Verlaufs der Durchdringung.

Betrachtet man in einfachster Näherung die Durchdringung beider unterschiedlicher A-Ketten in der gemischten Lamelle Aa ebenfalls als symmetrisch, so folgt keinerlei Energiegewinn gegenüber den reinen Lamellen und es resultiert eine statistische Sequenz (Abbildung 8-2 a). Sind dagegen die einen Ketten, z. B. A aufgrund der höheren Grenzflächenspannung an der A-B-Seite ($\gamma_{AB} > \gamma_{AC}$) dichter gepackt als die anderen Ketten a ($\Sigma_A < \Sigma_a$), so wird das Konzentrationsprofil asymmetrisch. Die loser gepackten a-Ketten können schwerer in die Bereiche stärker gestreckter A-Ketten eindringen (Abbildung 8-5 a).

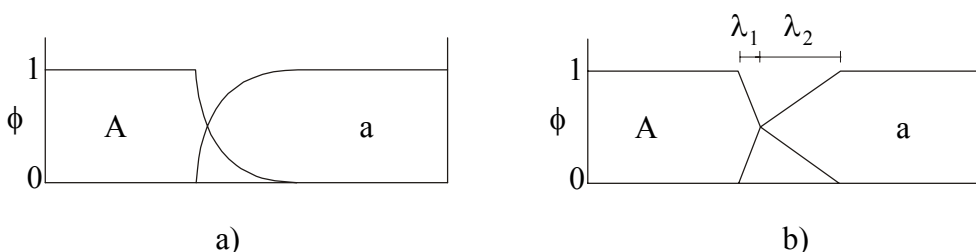


Abbildung 8-5. Konzentrationsprofile für asymmetrische Durchdringung bei gemischten Lamellen Aa.

Für eine Berechnung des freien Energiegewinns bei asymmetrischer Durchdringung in der Aa-Lamelle werden für beide Kettensorten lineare Profile angenommen (Abbildung 8-5 b).

Die beiden Polymere sollen ferner symmetrisch sein, d.h. $N_A = N_B = N_C = N_{ABC}$, $\gamma_{AB} = \gamma_{BC} = \gamma_{ABC}$ und $N_a = N_c = N_{ac}$. Der maximale Gewinn an freier Energie bei der Ausbildung beider gemischter Lamellen Aa und Cc, also der Triebkraft für die nicht-zentrosymmetrische Sequenz mit der Wiederholungseinheit "ABC ca" herrscht dann unter der Bedingung:

$$\frac{N_{ac}}{N_{ABC}} = \left(\frac{\gamma_{ac}}{\gamma_{ABC}} \right)^{1/4} \quad (8-1)$$

Die Neigung zur Bildung der Überstruktur mit gemischten Lamellen kann also durch Variation von Molekulargewichten und Grenzflächenspannungen (d. h. Wahl der Komponenten) beeinflusst werden. Durch die Vielzahl der verschiedenen Zwei- und Dreiblockcopolymeren, die experimentell untersucht wurden, ist ein ungefährender Vergleich mit der theoretischen Vorhersage möglich.³ Dabei bleibt das unterschiedliche Volumen der Wiederholungseinheiten unberücksichtigt. Die größte Einschränkung stellt aber der nicht abschätzbare Fehler der Grenzflächenspannungen dar, wie sie in Tabelle 4-1 (Kapitel 4) aufgeführt sind.

8.2. SBM + SM

Die mittlere Grenzflächenspannung des SBM-Dreiblockcopolymeren ist deutlich höher als die des SM-Zweiblockcopolymeren. Da die Polymere den ungünstigen Kontakt minimieren, sind die S- und M-Ketten, die mit einem Ende an der B-Mittelblocklamelle fixiert sind, stärker gestreckt als die Ketten des Zweiblockcopolymeren. Es herrscht also das in Abbildung 8-5 beschriebene asymmetrische Konzentrationsprofil, das den Energiegewinn der gemischten Lamelle theoretisch ermöglicht. Die Grenzflächenspannungen des Dreiblockcopolymeren γ_{SB} und γ_{BM} sind entgegen den theoretischen Annahmen nicht gleich groß. Daher wird γ_{SBM} als arithmetischer Mittelwert beider Grenzflächenspannungen berechnet. Das Verhältnis der Grenzflächenspannungen aus Gleichung 8-1 lautet dann mit den Werten aus Tabelle 4-2 (mit $\gamma \sim \chi^{1/2}$):

$$\left(\frac{\gamma_{SM}}{\gamma_{SBM}} \right)^{1/4} = 0,90$$

8.2.1. $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ + verschiedene SM-Zweiblockcopolymeren

Das im Vergleich zu anderen Dreiblockcopolymeren dieser Arbeit relativ niedermolekulare $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ wird mit vier verschiedenen symmetrischen SM-Zweiblockcopolymeren gemischt. Die Verhältnisse der Molekulargewichte der Blöcke (für

jedes Polymer gemittelt) sind in Tabelle 8-1 dargestellt. Nach Gleichung 8-1 ist die Bildung der nicht-zentrosymmetrischen lamellaren Überstruktur bei einem Wert von $N_{SM}/N_{SBM} = 0,90$ am ehesten zu erwarten.

Tabelle 8-1. Verhältnis der Blocklängen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und verschiedenen SM-Zweiblockcopolymeren. Es werden jeweils die Mittelwerte aus den S- und M-Blöcken verwendet.

Polymer I	$S_{34}B_{34}M_{32}^{54} +$			
Polymer II	$S_{49}M_{51}^{20}$	$S_{50}M_{50}^{38}$	$S_{50}M_{50}^{52}$	$S_{49}M_{51}^{116}$
N_{SM}/N_{SBM}	0,56	1,07	1,47	3,27

Wie man der Tabelle entnehmen kann, kommt die Kombination von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ mit $S_{50}M_{50}^{38}$ dem theoretisch geforderten Wert von 0,90 am nächsten. Dagegen sind mit dem sehr viel größeren Polymer $S_{49}M_{51}^{116}$ lamellare Überstrukturen am unwahrscheinlichsten.

Neben der Präparation aus $CHCl_3$, auf deren Proben unten ausführlich eingegangen wird, werden auch aus Toluol Mischungen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ mit den Zweiblockcopolymeren $S_{49}M_{51}^{20}$, $S_{50}M_{50}^{38}$ und $S_{50}M_{50}^{52}$ mit einem Anteil von jeweils 75, 50 und 25 wt% präpariert. Es entsteht in allen Fällen eine ungeordnete Struktur, wobei bei den verschiedenen Blends mit jeweils gleicher Zusammensetzung kein Unterschied auszumachen ist. Die B-Phase bildet bei 75 wt% $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ eine Netzwerkstruktur, bei 50 wt% ungeordnete Zylinderstücke und bei 25 wt% des Dreiblockcopolymeren kurze Zylinderstücke und Kugeln. Da das reine $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ im Gegensatz zu den höhermolekularen SBM-Dreiblockcopolymeren auch aus Toluol seine lamellare Gleichgewichtsstruktur ausbildet, ist die ungeordnete Struktur auf die Anwesenheit des jeweiligen SM-Zweiblockcopolymeren zurückzuführen

Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{49}M_{51}^{20}$:

Bei keiner Zusammensetzung dieser beiden Polymere wird eine regelmäßige lamellare Überstruktur wie in Abbildung 8-2 beobachtet. Statt dessen verhindert das Zweiblockcopolymer eine durchgehende B-Lamelle und bewirkt die Ausbildung von isolierten B-Domänen in Form von Zylindern und Kugeln ähnlich der in Abbildung 8-1. Die scharfe Grenze zwischen S- und M-Phase, wie sie in der lamellar-zylindrischen lc-Morphologie vorkommt, wird dabei allerdings durch das niedrige Molekulargewicht des $S_{49}M_{51}^{20}$ verhindert.

Tabelle 8-2. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{49}M_{51}^{20}$ ($CHCl_3$). (SM = unstrukturierte Phase, in der S und M nahezu gemischt vorliegen.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	SM	SBM	SM	
$S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$	90	10	77	23	leicht gestörte SBM-Lam.
	75	25	53	47	tetr. B-Zyl. + SBM-Lam.
	50	50	27	73	B-Zyl. + SBM-Lam. + SM
	25	75	11	89	B-(Kugeln/kurze Zyl.) + SM
	10	90	4	94	wenig B-(Kugeln/kurze Zyl.) + SM

Bei einem Zweiblockcopolymeranteil von nur 10 wt% (kein Bild) mischt dieser in die S- und M-Phase der lamellaren Dreiblockcopolymermorphologie. Die lamellare Struktur bleibt im wesentlichen erhalten, wird jedoch durch diese Einlagerungen verformt. Außerdem treten häufig Unterbrechungen der B-Lamellen auf.

Bei einem Zweiblockcopolymeranteil von 25 wt% kommt es zu der in Abbildung 8-6 gezeigten Struktur. Hier bildet die B-Phase neben den Lamellen der Dreiblockcopolymermorphologie Zylinder, die auf einem tetragonalen Gitter angeordnet sind.



Abbildung 8-6. TEM-Abbildung $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$ (75 : 25 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Da man weder in der mit OsO₄ noch in einer mit RuO₄ kontrastierten Probe die S- und M-Phasen unterscheiden lassen, ist keine Aussage über die Struktur der die Zylinder umgebenden Matrix möglich. Aus Kapitel 4 ist bekannt, daß S₄₉M₅₁²⁰ kaum Phasenseparation aufweist, die S- und M-Phasen bei reinem S₃₄B₃₄M₃₂⁵⁴ jedoch getrennt sind. Wären die Zylinder von einer vollkommen strukturlosen Phase umgeben, d. h. wären S- und M-Ketten auf den Zylinderoberflächen gleichmäßig gemischt, dann sollten sie statt einer tetragonalen eine hexagonale Anordnung bilden. Im Umkehrschluß folgt, daß die Oberfläche der Zylinder strukturiert sein muß und Domänen mit vorwiegend S- bzw. M-Phase existieren. Die Anordnung dieser Phasen bewirkt die tetragonale Ausrichtung der B-Zylinder. Dabei sind die S- und M-Bereiche vermutlich nicht im Sinne des "strong segregation limit" phasensepariert, sondern sie entsprechen lediglich Bereichen, in denen die Konzentrationen der beiden Phasen vom Mittelwert abweicht. Das niedrige Molekulargewicht des SM-Zweiblockcopolymers sorgt für eine hohe Durchmischung auch der längeren S- und M-Ketten des SBM-Dreiblockcopolymers. Damit wird eine - wenn auch nicht dominante - Triebkraft zur Bildung der lamellaren Dreiblockmorphologie weitgehend außer Kraft gesetzt, nämlich die Tendenz zur Vermeidung der S- und M-Phasen. Die kurzen S₄₉M₅₁²⁰-Moleküle stellen quasi ein Lösungsmittel dar, in dem die S- und M-Ketten des Dreiblockcopolymers gelöst sind und vor den Wechselwirkungen mit anderen Ketten abgeschirmt werden. Die Quellung der Ketten vergrößert aber auch die Knäuelradien der Außenblöcke, was zu einer Krümmung der B-Grenzfläche führt, wie in Abbildung 8-7 gezeigt. Daher bilden sich statt Lamellen Zylinder der B-Phase.



Abbildung 8-7. Die S- und M-Ketten des SBM-Dreiblockcopolymers sind vermutlich durch die kleinen Moleküle des SM-Zweiblockcopolymers gequollen. Dadurch krümmt sich die Grenzfläche zur B-Phase, deren Knäuel einen geringeren Radius haben.

Der Verlauf der neben den Zylindern in der Probe vorhandenen B-Lamellen folgt dem durch die Zylinder vorgegebenen Gitter. So stehen die Lamellen oft in rechtem Winkel aufeinander und scheinen durch eine Verbindung der Zylinder entstanden zu sein. Dies läßt den Schluß zu, daß während der Strukturbildung in der Probe zuerst die B-Zylinder

entstehen und diese sich anschließend zu Lamellen und reinen Zweiblockcopolymer-Domänen, die man in Abbildung 8-6 ebenfalls sieht (helle Flächen), umformen. Das bedeutet, daß die Matrixphase aus den gequollenen Knäuel nicht stabil ist bezüglich des Zerfalls in beide reinen Polymerstrukturen. Offenbar überwiegt die enthalpisch ungünstige Wechselwirkung des S- bzw. M-blocks von $S_{49}M_{51}^{20}$ mit der jeweils anderen Kette des Dreiblockcopolymers über den Gewinn an Mischungsentropie. Bei der Bildung der Zylinderstruktur sind vermutlich noch reichlich $CHCl_3$ -Moleküle vorhanden, die die enthalpischen Wechselwirkungen verringern, indem sie die Polymere voneinander abschirmen. Ohne diese diffundieren dann die $S_{49}M_{51}^{20}$ -Moleküle aus der Zylinderstruktur und bilden eigene Domänen. Die Knäuelradien der Blöcke des $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ gleichen sich an und eine gekrümmte Zylindergrenzfläche ist nicht mehr stabil. Die Zylinder verschmelzen zu Lamellen. Da dies zwischen jeweils nächsten Nachbarzylindern geschieht, folgen die entstehenden Lamellen der tetragonalen Anordnung der Zylinder. Die Diffusion der Moleküle geht langsam vor sich und da das Verschmelzen der Zylinder eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt, bleiben in der Probe noch zahlreiche Zylinderdomänen erhalten. Auch nach einem 7-tägigen Tempern bei $180^\circ C$ wird keine Veränderung der Struktur oder eine Abnahme der Zylinderbereiche festgestellt.

Eine Mischung mit einem Zweiblockcopolymeranteil von 50 wt% ist in Abbildung 8-8 abgebildet. Es existieren kaum Zylinder, sondern statt dessen kurze Stücke aus SBM-Lamellen. Oft bilden sich Doppellamellen, bei denen meistens eine M-Schicht von zwei B-Lamellen umgeben ist. Offensichtlich ist die S-Phase des $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ verträglicher mit der Mischphase des SM-Zweiblockcopolymers als die M-Phase. Weshalb die Probe keinen größeren Anteil an B-Zylindern enthält, kann nicht geklärt werden.

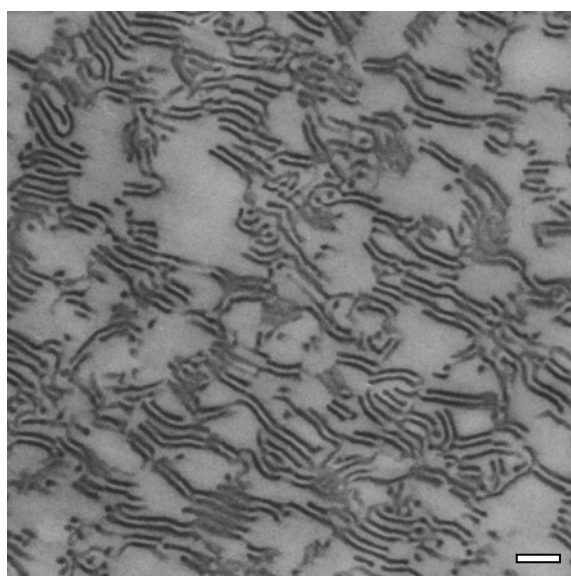


Abbildung 8-8. TEM-Abbildung $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Eine Mischung der gleichen Zusammensetzung, nämlich 50 wt% beider Polymere, wird mit einem Doppelschneckenmischer⁴ aus der Schmelze präpariert. Dabei wird die aufgeschmolzene Mischung durch eine Düse zu einem ca 3 mm dicken Strang extrudiert. Die Struktur, die in Abbildung 8-9 a) dargestellt ist, weist keine Orientierung auf, wie sie zum Beispiel durch das Scherfeld entstanden sein könnte. Die Struktur besteht aus einem ungeordneten Netzwerk der B-Phase. Die Probe wird für 7 Tage bei 180°C in vac. getempert⁵ (Abbildung 8-9 b). Es bilden sich die charakteristischen Doppellamellen mit M-Kern sowie vereinzelt Zylinder aus. Dies ist der einzige Fall in der gesamten Arbeit, wo es gelingt, durch Tempern die Struktur einer Probe deutlich zu verändern. Die Struktur ähnelt der aus CHCl₃ präparierten. Die Trennung in beide reine Polymerstrukturen ist daher thermodynamisch stabiler als die Überstruktur aus tetragonal gepackten Zylindern.

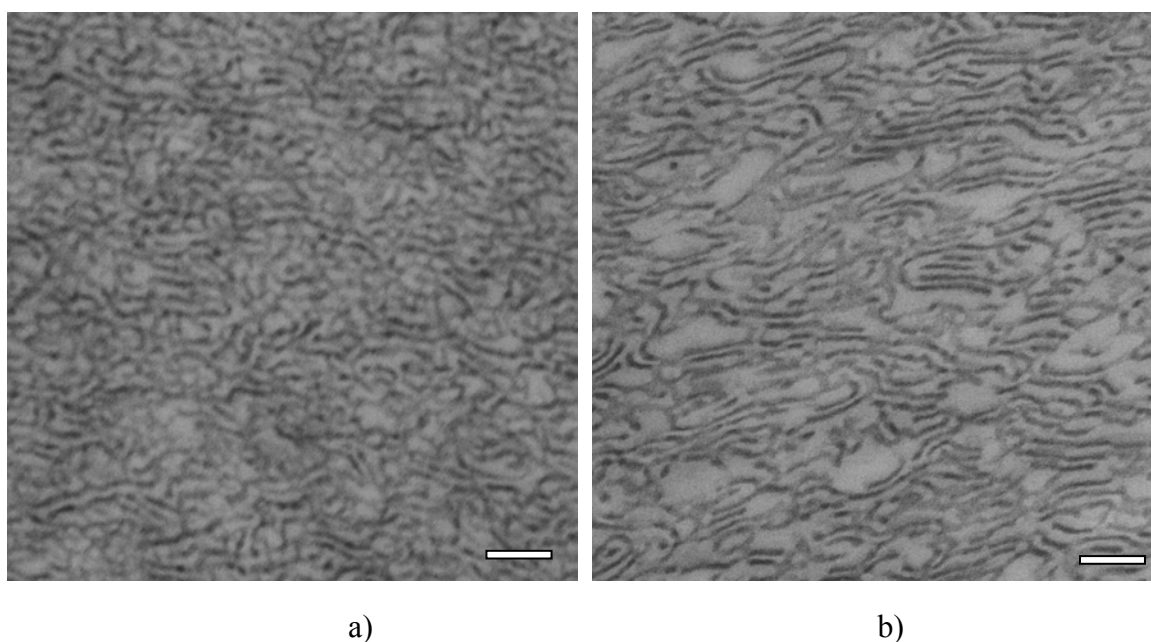


Abbildung 8-9. TEM-Abbildungen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$ (50 : 50 wt%) (extrudiert, OsO₄, Balken = 100 nm) a) ungetempert; b) nach 7 d Tempern bei 180°C.

Bei einer Zusammensetzung von 25 wt% $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und 75 wt % $S_{49}M_{51}^{20}$ wird aus CHCl₃ die in Abbildung 8-10 gezeigte Struktur gebildet. Der große Anteil des Zweiblockcopolymer bewirkt eine stärkere Krümmung als in der Überstruktur der tetragonalen Zylinder, da die Ketten der SBM-Außenblöcke stärker gequollen sind. So entstehen neben kurzen Zylinderstücken hauptsächlich Kugeln aus B-Phase. (Die mittlere Krümmung einer Kugelfläche ist doppelt so groß wie die eines Zylinders mit gleichem Radius.) Die Energiebarriere zum Verschmelzen der Kugeln zu Lamellen ist offensichtlich höher als bei Zylindern, vermutlich weil sie von mehr SM-Phase umgeben sind. Daher werden in dieser Probe keine Lamellen gebildet.

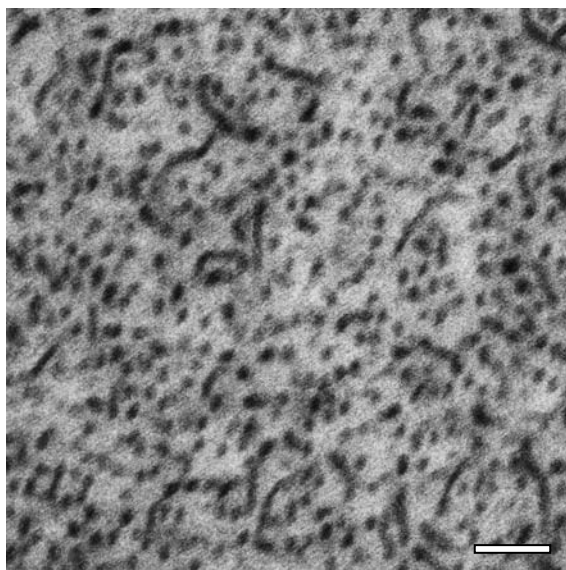


Abbildung 8-10. TEM-Abbildungen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$ (25 : 75 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{50}M_{50}^{38}$

Wie bei den zuvor untersuchten Blends mit $S_{49}M_{51}^{20}$ kommt es auch hier nicht zu der in Abbildung 8-2 wiedergegebenen lamellaren Überstruktur sondern zu einer Zylinderstruktur, die der in Abbildung 8-1 ähnelt.

Tabelle 8-3. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{50}M_{50}^{38}$ ($CHCl_3$).

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	SM	SBM	SM	
$S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{50}M_{50}^{38}$	90	10	86	14	gestörte SBM-Lam. + wenig B-Zyl.
	75	25	68	32	tetr. B-Zyl.
	66	33	58	42	tetr. B-Zyl. + wenig SM-Lam.
	50	50	41	59	B-Zyl. + SBM-Lam. + SM-Lam.
	25	75	19	81	B-Zyl. + SM-Lam.
	10	90	7	93	wenig B-Zyl. + viel SM-Lam.

Repräsentative Ansichten aller Mischungen sind in TEM-Abbildung 8-11 mit steigendem Zweiblockcopolymer-Gehalt dargestellt. Bei 90 wt % $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ (a) ist dessen Lamellenstruktur noch weitgehend intakt, wenn auch stark deformiert. Die B-Lamellen sind allerdings oft unterbrochen und an einigen Stellen treten bereits Zylinder auf.

Bei 75 wt% $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ wird wie in den Blends mit $S_{49}M_{51}^{20}$ eine Überstruktur aus tetragonal angeordneten B-Zylindern gebildet (Abbildung 8-11 b). Es entsteht ausschließlich diese Struktur ohne Domänen aus reinem Zweiblockcopolymer. Dagegen tritt als zufällig vorkommender Defekt die Verbindung von Zylindern durch längliche Stege oder Lamellenstücke auf. Obwohl bei dieser Polymerkombination sowohl im reinen Dreiblockcopolymer als auch im reinen Zweiblockcopolymer S- und M-Phasen separiert vorliegen, können bei der Überstruktur beide Phasen nicht von einander unterschieden werden. Eine vollständige Phasentrennung in S- und M-Lamellen entspräche der lc-Morphologie, wie sie für das Polymer $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ gefunden wird. Die oben erwähnten Verbindungen mehrerer B-Zylinder zu einem kurzen Lamellenstück wären in einer echten lc-Morphologie parallel zu den S- und M-Lamellen orientiert. Dagegen würden senkrecht zur lc-Struktur orientierte Zylinderverbindungen die S- oder M-Lamelle unterbrechen bzw deren Richtung ändern, was energetisch ungünstig wäre. Wie man in Abbildung 8-11 b) sieht, sind die defektartigen Verbindungen statistisch sowohl in beide orthogonale Orientierungen des tetragonalen Zylindergitters als auch entlang der Gitterdiagonale orientiert. Damit kann eine vollständige lc-Morphologie mit definierten S- und M-Lamellen ausgeschlossen werden. Wie in der zylindrischen Überstruktur bei den Blends $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{49}M_{51}^{20}$ muß auch hier von einer teilweisen Durchmischung der beiden Phasen S und M ausgegangen werden.

Die Mischung aus 66 wt% $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und 33 wt% $S_{50}M_{50}^{38}$ enthält ebenfalls große Bereiche der tetragonalen Zylinderstruktur (Abbildung 8-11 c). Daneben kommt es auch zu Domänen aus reinem SM-Zweiblockcopolymer. In der TEM-Abbildung erkennt man auch mit der OsO_4 -Kontrastierung die S- und M-Lamellen. Sie verlaufen parallel zu den Reihen der B-Zylinder. Aus der Koexistenz beider Strukturen folgt, daß das SM-Zweiblockcopolymer in der Probe im Überschuß vorliegt. In der Zylinderstruktur ist also weniger als 33 wt% $S_{50}M_{50}^{38}$ enthalten, nämlich ca. 25 wt%, da die vorherige Probe mit der entsprechenden Bruttozusammensetzung ausschließlich aus Zylindermorphologie besteht.

Bei 50 wt% Zweiblockcopolymer sondert sich das überschüssige $S_{50}M_{50}^{38}$ nicht mehr makroskopisch ab, sondern bleibt um die Zylinder verteilt. Diese verlieren dadurch ihre langreichweitige Ordnung wie in Abbildung 8-11 d) dargestellt ist. Steigert man den SM-Zweiblockcopolymer-Anteil auf 75 wt% (Abbildung 8-11 e) bildet, so die B-Phase vereinzelte Gruppen aus zwei oder mehr Zylindern mit reinem $S_{50}M_{50}^{38}$ dazwischen. Es kommt hier nicht zur Bildung von B-Kugeln wie beim entsprechend zusammengesetzten Blend mit $S_{49}M_{51}^{20}$. Bei einem extremen Überschuß von 90 wt% $S_{50}M_{50}^{38}$ (Abbildung 8-11 f) liegen die B-Zylinder einzeln oder paarweise ungeordnet in einer lamellaren Matrix aus dem Zweiblockcopolymer, dessen Lamellenmorphologie man hier als graue und helle Streifen erkennt.

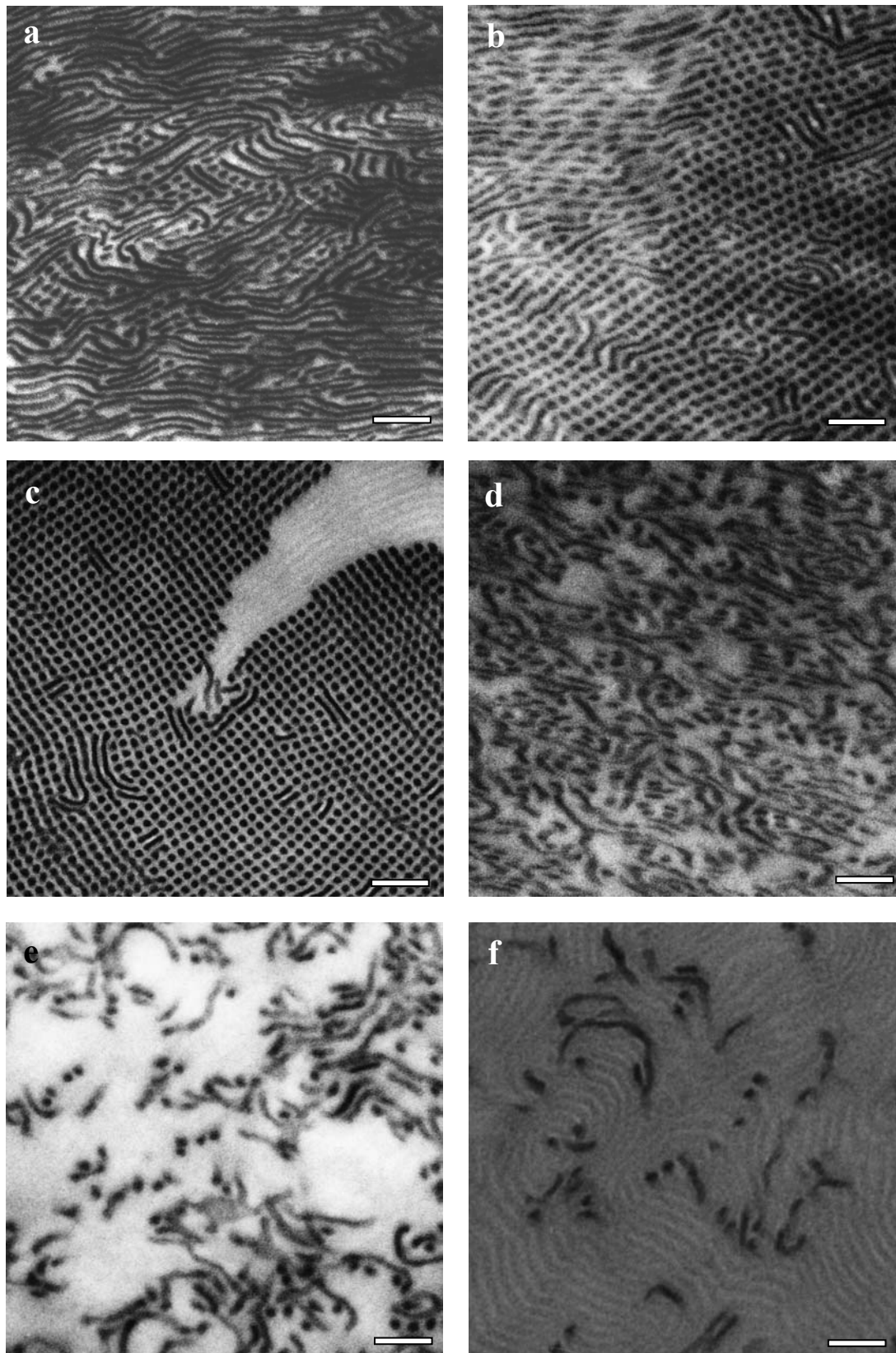


Abbildung 8-11. TEM-Abbildungen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{50}M_{50}^{38}$ in verschiedenen Zusammensetzungen ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken jeweils = 100 nm): a) 90 : 10 wt%; b) 75 : 25 wt%; c) 66 : 33 wt%; d) 50 : 50 wt%; e) 25 : 75 wt%; f) 10 : 90 wt%.

Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{50}M_{50}^{52}$

Die Strukturen gleichen im wesentlichen denen entsprechend zusammengesetzter Mischungen mit $S_{50}M_{50}^{38}$, wie sie oben beschrieben wurden. Es kommt ebenfalls nicht zu einer lamellaren sondern zu einer zylindrischen Überstruktur.

Tabelle 8-4. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{50}M_{50}^{52}$ ($CHCl_3$)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	SM	SBM	SM	
$S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ + $S_{50}M_{50}^{52}$	90	10	90	10	gestörte SBM-Lam. + wenig B-Zyl.
	75	25	74	26	tetr. B-Zyl. + wenig SM-Lam.
	50	50	49	51	B-Zyl. + SM-Lam.
	25	75	24	76	B-Zyl. + SM-Lam.
	10	90	10	90	wenig B-Zyl. + viel SM-Lam.

Auch hier ist nicht klar, in wie weit es sich um eine wirkliche lc-Morphologie mit scharfer S-M-Grenzfläche zwischen den B-Zylindern handelt. Die in Abbildung 8-12 gezeigte Überstruktur weist zwar nicht die defektartigen Verbindungen zwischen den Zylindern auf, hat aber abgesehen davon eine große Ähnlichkeit mit den anderen zylindrischen Überstrukturen. Ein Unterschied liegt allerdings in der Zusammensetzung. Während bei 75 wt% Dreiblockcopolymer der Blend mit $S_{50}M_{50}^{38}$ außer tetragonalen Zylindern keine andere Struktur aufweist, separiert hier $S_{50}M_{50}^{52}$ in kleinen Domänen, wie man in Abbildung 8-12 sehen kann. Das bedeutet, daß die zylindrische Überstruktur mit $S_{50}M_{50}^{38}$ mehr Gewichtsanteile dieses Zweiblockcopolymers enthält als die Überstruktur mit $S_{50}M_{50}^{52}$. Die S- und M-Knäuel des Dreiblockcopolymers können also mehr Masse (hier gleichbedeutend mit Volumen) vom kleineren Zweiblockcopolymer aufnehmen als vom größeren.

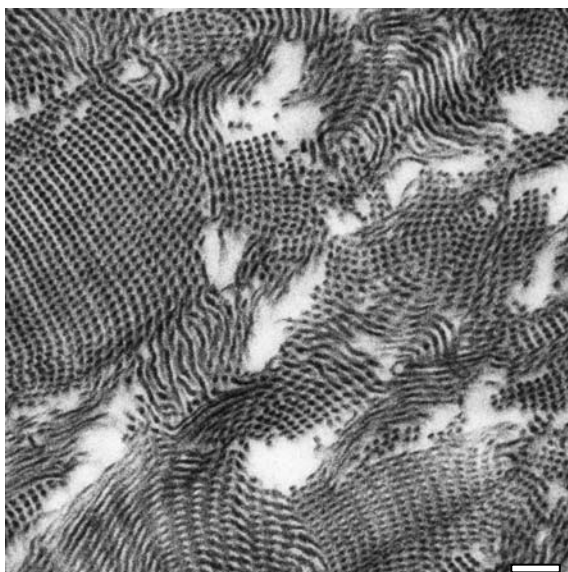


Abbildung 8-12. TEM-Abbildungen von $S_{34}B_{34}M_{32}^{54} + S_{50}M_{50}^{52}$ (75 : 25 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Vermutlich ist der Anteil des noch kürzeren $S_{49}M_{51}^{20}$ in der zylindrischen Überstruktur noch größer, so daß deren Zweiblockanteil kontinuierlich mit abnehmendem Molekulargewicht zunimmt. Bei den Blends mit $S_{49}M_{51}^{20}$ wird sogar ein so großer Quellungsgrad der beiden äußeren Dreiblockketten erreicht, daß für die B-Phase eine Kugelfläche resultiert. Leider ist die Zusammensetzung der Zylinderstruktur mit $S_{49}M_{51}^{20}$ nicht ermittelbar, da sie instabil ist bezüglich des Zerfalls in die reinen Polymerphasen.

Mischung aus $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ und $S_{49}M_{51}^{116}$

Es wird eine Mischung des $S_{34}B_{34}M_{32}^{54}$ mit dem viel größeren $S_{49}M_{51}^{116}$ mit je 50 wt% untersucht. Wie schon das ungünstige Blocklängenverhältnis von $N_{SM}/N_{SBM} = 3,27$ vermuten läßt, passen beide Polymere nicht zueinander und entmischen makroskopisch. Es kommt zu keiner Durchdringung der beiden lamellaren Strukturen und beide Domänen streben eine möglichst kleine Kontaktfläche mit der jeweils anderen Sorte an (analog den AB + AC-Mischungen in Kapitel 5). Die Gesamtunverträglichkeit der Polymere ist aufgrund des unterschiedlichen Molekulargewichts so groß, daß sie schon vor der Mikropasenseparation in reine makroskopische Domänen entmischen.

8.2.2. $S_{34}B_{44}M_{23}^{162} + S_{49}M_{51}^{116}$

Aus dem vorherigen Unterkapitel folgt, daß SBM + SM-Blends mit relativ niedrigem Molekulargewicht zwar Überstrukturen ausbilden, es handelt sich aber um zylindrische Überstrukturen nach dem Schema in Abbildung 8-1 und nicht um solche, die aus gemischten Lamellen aufgebaut sind. Zudem handelt es sich nur um teilweise stabile Strukturen, die unter Umständen in die reinen Polymerstrukturen zerfallen. Um dem Ziel einer lamellaren Überstruktur näher zu kommen, sind zwei Konsequenzen zu ziehen:

- Zum einen wird das Molekulargewicht vergrößert, damit das SM-Zweiblockcopolymer nicht eine partielle Durchmischung der S- und M-Phasen verursacht.
- Zum anderen wird der Volumenbruch des Polybutadienmittelblocks erhöht, um ein Einschnüren der B-Lamellen zu verhindern. Je größer das Volumen der B-Phase ist, umso mehr Grenzflächenenthalpie kostet eine zylindrische Morphologie verglichen mit einer lamellaren.

Es werden daher Mischungen aus dem Dreiblockcopolymer $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ und dem entsprechenden Zweiblockcopolymer $S_{49}M_{51}^{116}$ untersucht. Das Verhältnis der Blocklängen N_{SM}/N_{SBM} , das nach den theoretischen Ergebnissen in Kapitel 8.1 einen idealen Wert von 0,90 hat, beträgt hier 1,26. Wie man der Tabelle 8-5 entnehmen kann, tritt bei allen Zusammensetzungen Makrophasenseparation in die reinen lamellaren Polymerphasen auf.

Tabelle 8-5. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ und $S_{49}M_{51}^{116}$ ($CHCl_3$). (2Φ = Makrophasenseparation in beide lamellare Polymorphologien.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM	SM	SBM	SM	
$S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ + $S_{49}M_{51}^{116}$	80	20	74	26	2Φ
	60	40	52	48	2Φ
	40	60	32	68	2Φ
	20	80	15	85	2Φ

Einen typischen Ausschnitt der Makrophasenseparation zeigt TEM-Abbildung 8-13, in der man beide lamellare Strukturen sieht. Es kommt kaum zur Durchdringung beider Lamellensorten oder zu Domänengrenzen, bei denen die Lamellen gleicher Phase in der anderen Struktur fortlaufen. Statt dessen stoßen die Domänen beider Polymere mit

parallelen Lamellen aneinander. Die eckige Form der $S_{49}M_{51}^{116}$ -Domänen wird geprägt vom Verlauf der SBM-Lamellen in den umgebenden Bereichen mit reiner Dreiblock-Morphologie. Auch die Richtung der SM-Zweiblockcopolymer-Lamellen folgt diesem Verlauf. Die Entstehung der Strukturen kann man daher wie folgt erklären: Zuerst trennen sich die beiden Blockcopolymermakroskopisch, wie es auch für die reinen Zweiblockcopolymerblends $AB + AC$ angenommen wurde. Während die Beweglichkeit der Polymere noch hoch ist, also zu einem frühen Zeitpunkt der Präparation, erfolgt in den reinen SBM-Bereichen Mikrophasenseparation in die lamellare Morphologie. (Die Unverträglichkeit der Komponenten des SBM-Dreiblockcopolymer ist höher als die im SM-Zweiblockcopolymer, daher findet die Mikrophasenseparation vermutlich zuerst in den reinen Dreiblock-Domänen statt.) Dies erfolgt unter Minimierung des Kontakts der B-Mikrophasen zur noch homogen gemischten SM-Phase, was dazu führt, daß die Zweiblockdomänen von den S- oder M-Schichten der SBM-Lamellen umgeben werden und die SBM-Lamellen parallel zu der Domänengrenze orientiert sind. Die noch unstrukturierten und formbaren Zweiblockdomänen erhalten dabei ihre in Abbildung 8-13 zu sehende eckige Form. Erst danach folgt die Mikrophasenseparation innerhalb des SM-Zweiblockcopolymer.

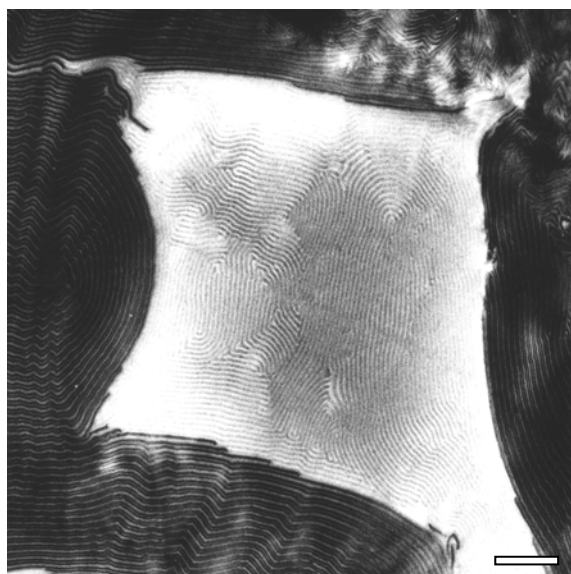


Abbildung 8-13. TEM-Abbildungen von $S_{34}B_{44}M_{23}^{162} + S_{49}M_{51}^{116}$ (60 : 40 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 500 nm).

Der Ablauf der Strukturbildung und die resultierende makroskopische Trennung beider Polymere nach der oben geschilderten Erklärung entspricht dem bei den Mischungen $AB + AC$ angenommenen Mechanismus 'Makrophasenseparation vor der Mikrophasenseparation'. Dabei ist das Dreiblockcopolymer $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ vermutlich aufgrund seines hohen B-Anteils so unverträglich mit der homogenen Mischung aus $CHCl_3$, S- und M-Phase, daß es entmischt, bevor sich eine gemeinsame Überstruktur ausbilden kann.

Das Fazit dieser Blendserie ist, daß es zwar durch das hohe Molekulargewicht beider Polymere gelungen ist, die partielle Mischung von S- und M-Phase und damit die Zylinderbildung zu vermeiden. Gleichzeitig wurde aber auch die Gesamtunverträglichkeit beider Polymere erhöht, was zur makroskopischen Entmischung führt. Um diese Gesamtunverträglichkeit zu verringern, die Polymere also chemisch mehr anzugleichen, wird im nächsten Schritt zur Verwirklichung einer lamellaren Überstruktur der B-Anteil im SBM-Dreiblockcopolymer auf ca. 1/3 verringert.

8.2.3. $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ + verschiedene SM-Zweiblockcopolymeren

Das symmetrische Dreiblockcopolymer $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ wird mit drei verschiedenen SM-Zweiblockcopolymeren gemischt, zum einen mit $S_{49}M_{51}^{116}$, das eine ähnliche Blocklänge hat ($N_{SM}/N_{SBM} = 1,15$), zum anderen mit dem viel kleineren $S_{50}M_{50}^{38}$ ($N_{SM}/N_{SBM} = 0,38$) und schließlich mit dem asymmetrischen $S_{71}M_{29}^{72}$. Von der ersten Kombination werden Mischungen unter den verschiedenen Bedingungen präpariert. Im letzten Fall ist aufgrund der Asymmetrie des Zweiblockcopolymeren nicht mit einer lamellaren Überstruktur zu rechnen.

Tabelle 8-6. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ mit zwei verschiedenen SM-Zweiblockcopolymeren (je 50 : 50 wt%). (2Φ = Makrophasenseparation in beide reinen Polymermorphologien; SM-Lam. = Lamellenmorphologie des $S_{49}M_{51}^{116}$; B-Zyl. (verz.) = unregelmäßig geformte und angeordnete B-Zylinder.)

Polymer I	Polymer II	CHCl ₃	Toluol	MEK	Schmelzpr.
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$	$S_{49}M_{51}^{116}$	2Φ	ungeordnet	B-Zyl. (verz.) + SM-Lam	ungeordnet
	$S_{50}M_{50}^{38}$	B-Zylinder + SM-Lam.	-	-	-
	$S_{71}M_{29}^{72}$	2Φ	-	-	-

Die aus CHCl₃ präparierte Mischung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ und $S_{49}M_{51}^{116}$ (kein Bild) formt die gleiche Makrophasenseparation wie die in Abbildung 8-13 des vorigen Abschnitts gezeigte Probe aus $S_{34}B_{44}M_{23}^{162}$ und $S_{49}M_{51}^{116}$. Die Verringerung des B-Anteils bewirkt also keine Verbesserung der Verträglichkeit mit SM-Zweiblockcopolymeren.

Ungeordnete Strukturen (kein Bild) erhält man bei der Präparation aus Toluol und durch Schmelzpressen. Dies ist wie bei den Mischungen und den reinen Polymeren der anderen Kapitel vermutlich auf die selektive Unverträglichkeit der M-Phase bzw. auf die hohe Schmelzviskosität zurückzuführen. Dagegen kommt es in MEK neben der makroskopischen Separation des $S_{49}M_{51}^{116}$ zu unregelmäßig geformten B-Zylindern (Abbildung 8-14 a). Die schon in reinem $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ vorhandene Tendenz zu Zylindern (siehe Kapitel 4.2.1) wird hier vermutlich durch die Anwesenheit des SM-Zweiblockcopolymeren noch verstärkt. Da die B-Phase in MEK schlechter löslich ist als die anderen beiden, sind S und M während der Zylinderbildung wahrscheinlich noch weitgehend gemischt. Insofern ähnelt die Situation der in den Mischungen mit kurzen SM-Zweiblockcopolymeren, bei denen es aufgrund der partiellen Mischung beider Außenblöcke zur tetragonalen Zylinderstruktur kommt. Da es im weiteren Verlauf der MEK-Präparation doch noch zur Separation der S- und M-Phasen kommt, werden die B-Zylinder stark verzerrt, wie in der Abbildung 8-14 a) zu sehen ist. Eine regelmäßige Zylinderstruktur bildet die Mischung mit dem niedermolekularen $S_{50}M_{50}^{38}$ (Abbildung 8-14 b). Dieses bewirkt anscheinend ebenfalls eine partielle Durchmischung der S- und M-Phasen, was die Knäuel der Außenblöcke des Dreiblockcopolymeren aufweitet und dadurch die Oberfläche der B-Mikrophase zu Zylindern krümmt.

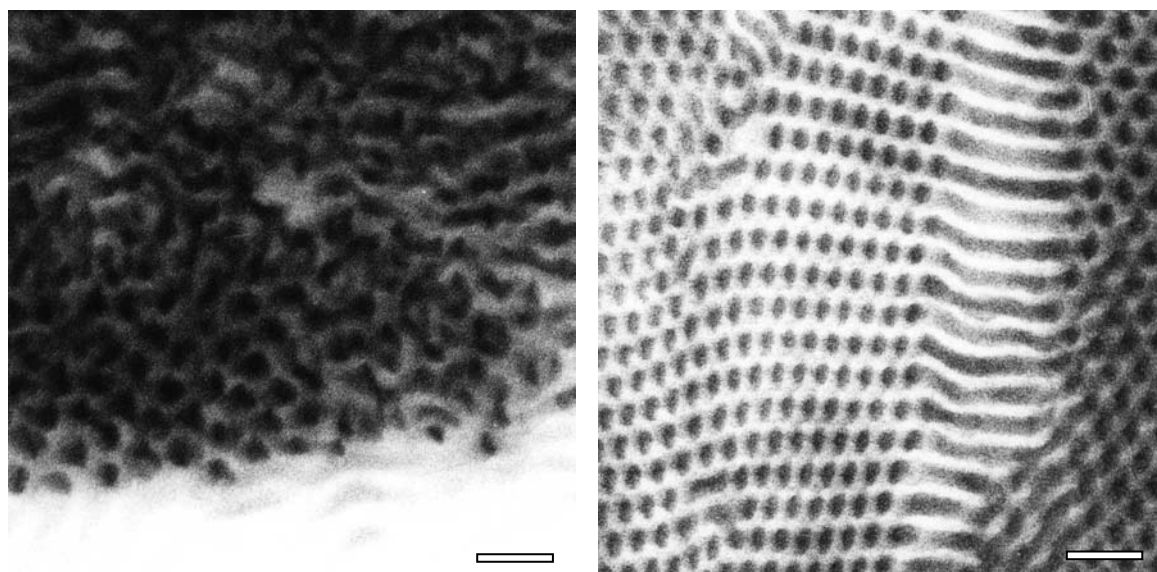


Abbildung 8-14. a) TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{49}M_{51}^{116}$ (50 : 50 wt%) (MEK, OsO_4 , Balken = 100 nm). b) TEM-Abbildung von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{50}M_{50}^{38}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

8.2.4. $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}M_{51}^{116}$

Da die lc-Morphologie des reinen $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ bereits aus B-Zylindern besteht, zwischen denen eine S-M-Grenzfläche existiert, ist zu erwarten, daß die SM-Zweiblockcopolymer-Moleküle sich an eben dieser Grenzfläche anordnen. Das Dreiblockcopolymer mit einem B-Anteil von nur 14 wt% ist dem Zweiblockcopolymer in seinen Eigenschaften (Gesamtverträglichkeit) sehr ähnlich, so daß eine makroskopische Entmischung nicht zu erwarten ist.

Eine aus $CHCl_3$ präparierte Mischung beider Polymere mit gleichen Gewichtsanteilen ist in Abbildung 8-15 wiedergegeben. Wie erwartet bleiben die S- und M-Lamellen der lc-Morphologie erhalten, während die B-Zylinder, die sich auf den S-M-Grenzflächen befinden, durch die Einlagerung der Zweiblockcopolymeren auseinanderrücken. Dadurch verlieren sie die langreichweitige Ordnung ihrer Orientierung. Man sieht sie in unregelmäßigen Abständen auf den Lamellengrenzflächen sowohl in paralleler Projektion (runde Flecken) als auch gekippt zur Betrachtungsrichtung (länglich). Es kommt wie erwartet zu keiner Makrophasenseparation.

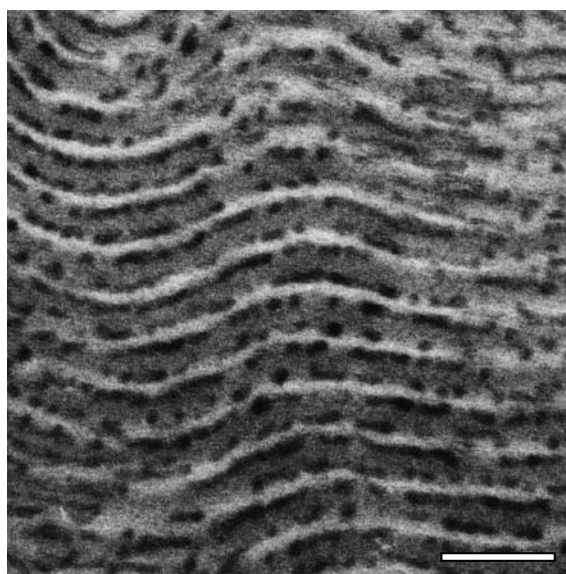


Abbildung 8-15. TEM-Abbildung von $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}M_{51}^{116}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm)

8.3. SBT + ST ⁶

Aus dem vorherigen Unterkapitel kann geschlossen werden, daß es nicht gelingt, mit SBM-Dreiblockcopolymeren und SM-Zweiblockcopolymeren lamellare Überstrukturen zu bilden. Hinreichend hochmolekulare und in reinem Zustand lamellenbildende

Blockcopolymeren entmischen makroskopisch. Durch Reduzierung des Molekulargewichts oder die Wahl des Lösungsmittels kann der Einfluß der Unverträglichkeit der S- und M-Blöcke reduziert werden. Damit sinkt die Gesamtunverträglichkeit beider Polymere und eine Makrophasenseparation wird verhindert. Allerdings bewirkt diese verminderte Abstoßung der S- und M-Phasen eine Einschnürung der B-Lamellen zu Zylindern analog zu einer lc-Morphologie. Eine lamellare Überstruktur ist damit nicht möglich.

Um in der Mischung ABC + AC die Zielstruktur aus gemischten Lamellen mit nicht-zentrosymmetrischer Sequenz zu erreichen, muß

- die Gesamtunverträglichkeit der beiden Polymere verringert werden, indem der Einfluß des B-Blocks verringert wird. Dies verhindert die Makrophasenseparation von Zweiblock- und Dreiblockcopolymer.
- die Abstoßung der beiden Außenblockphasen A und C vergrößert werden. Dies verhindert die Zylinderbildung.

Beides erreicht man durch die Verwendung von Poly(tert-butylmethacrylat) T anstelle von Polymethylmethacrylat als C-Block. Die T-Phase ist mit dem Mittelblock aus Polybutadien besser verträglich als M, mit S aber schlechter.

Mit den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern aus Tabelle 4-2 und mit $\gamma \sim \chi^{1/2}$ ergibt sich für die Mischung SBT + ST ein Verhältnis der Grenzflächenspannungen nach Gleichung 8-1 von:

$$\left(\frac{\gamma_{ST}}{\gamma_{SBT}}\right)^{1/4} = 1,00$$

Allerdings sei darauf hingewiesen, daß sich die mit dem Löslichkeitsparameter von Poly(tert-Butylmethacrylat) berechneten Wechselwirkungsparameter bereits mehrfach als ungenau erwiesen haben. Das Verhältnis von eins würde nämlich bedeuten, daß es keine unterschiedliche Verstreckung der Zweiblock- und Dreiblockcopolymerketten gäbe. Damit wäre auch die entropische Triebkraft für eine gemischte Lamelle nicht vorhanden und eine zufällige Abfolge der Schichten würde resultieren.

8.3.1. $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + verschiedene ST-Zweiblockcopolymeren

Das Dreiblockcopolymer $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ wird mit zwei verschiedenen ST-Zweiblockcopolymeren gemischt, zum einen mit $S_{47}T_{53}^{103}$ und zum anderen mit $S_{42}T_{58}^{61}$. Mit $S_{47}T_{53}^{103}$ ist das Verhältnis der mittleren Blocklängen $N_{ST}/N_{SBT} = 0,97$. Damit kommt

von allen untersuchten Polymerkombinationen die aus $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{47}T_{53}^{103}$ dem entsprechenden theoretischen Idealwert am nächsten. Dagegen hat die Mischung mit $S_{42}T_{58}^{61}$ ein Verhältnis von $N_{ST}/N_{SBT} = 0,56$, was theoretisch keine lamellare Überstruktur erwarten läßt.

Mischungen aus $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{47}T_{53}^{103}$

Die unten ausführlich beschriebene Untersuchung der verschiedenen Mischungen mit TEM und SAXS zeigt, daß die Zielmorphologie einer gemischten Überstruktur aus nicht-zentrosymmetrischen (nzs.) Lamellen mit der Sequenz SBT ts gebildet wird.⁶

Tabelle 8-7. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{47}T_{53}^{103}$ ($CHCl_3$). (SBT-Lam. und ST-Lam. = reine lamellare Polymerstrukturen; nzs.-Lam. = Überstruktur aus nicht-zentrosymmetrischen Lamellen.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBT	ST	SBT	ST	
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + $S_{47}T_{53}^{103}$	90	10	85	15	viel SBT-Lam. + wenig nzs.-Lam.
	80	20	72	28	SBT-Lam. + nzs.-Lam.
	70	30	60	40	wenig SBT-Lam. + viel nzs.-Lam.
	65	35	55	45	nzs.-Lam.
	60	40	50	50	viel nzs.-Lam. + wenig ST-Lam.
	50	50	39	61	viel nzs.-Lam. + wenig ST-Lam.
	40	60	30	70	nzs.-Lam. + ST-Lam.
	30	70	22	78	nzs.-Lam. + ST-Lam.
	20	80	14	86	wenig nzs.-Lam. + viel ST-Lam.
10	90	7	93	wenig nzs.-Lam. + viel ST-Lam.	

Aus den verschiedenen Strukturen der Proben folgt, daß die nicht-zentrosymmetrische lamellare Überstruktur eine definierte Zusammensetzung hat. Die Probe, deren Bruttozusammensetzung der dieser Überstruktur entspricht, bildet ausschließlich nicht-zentrosymmetrische Lamellen. Ihre Zusammensetzung beträgt 55 mol% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 45 mol% $S_{47}T_{53}^{103}$. Weicht die Bruttozusammensetzung der Probe davon ab, so wird die

überschüssige Menge des einen Polymers nicht in die Überstruktur eingebaut, sondern in Form reiner Domänen makroskopisch abgeschieden.

In der TEM-Abbildung 8-16 a) ist eine Ansicht der nicht-zentrosymmetrischen Lamellenstruktur wiedergegeben. In ihr gelingt die Unterscheidung aller drei Phasen (S grau, B schwarz und T weiß). Die Lamellen sind senkrecht geschnitten, verlaufen also parallel zur Betrachtungsrichtung und erscheinen als Streifen. Die Farbfolge "grau-schwarz-weiß-grau", die in der linken oberen Hälfte von oben nach unten durchlaufen wird entspricht einer Schichtsequenz mit der Periodizität "SBT ts". Zwischen den schwarzen B-Schichten ist je ein Übergang von der weißen T-Phase zur grauen S-Phase zu erkennen. Er wird gebildet durch eine Lage ST-Zweiblockcopolymer, denn diese Grenzfläche kommt in der reinen Dreiblockcopolymer-Lamellenmorphologie nicht vor.

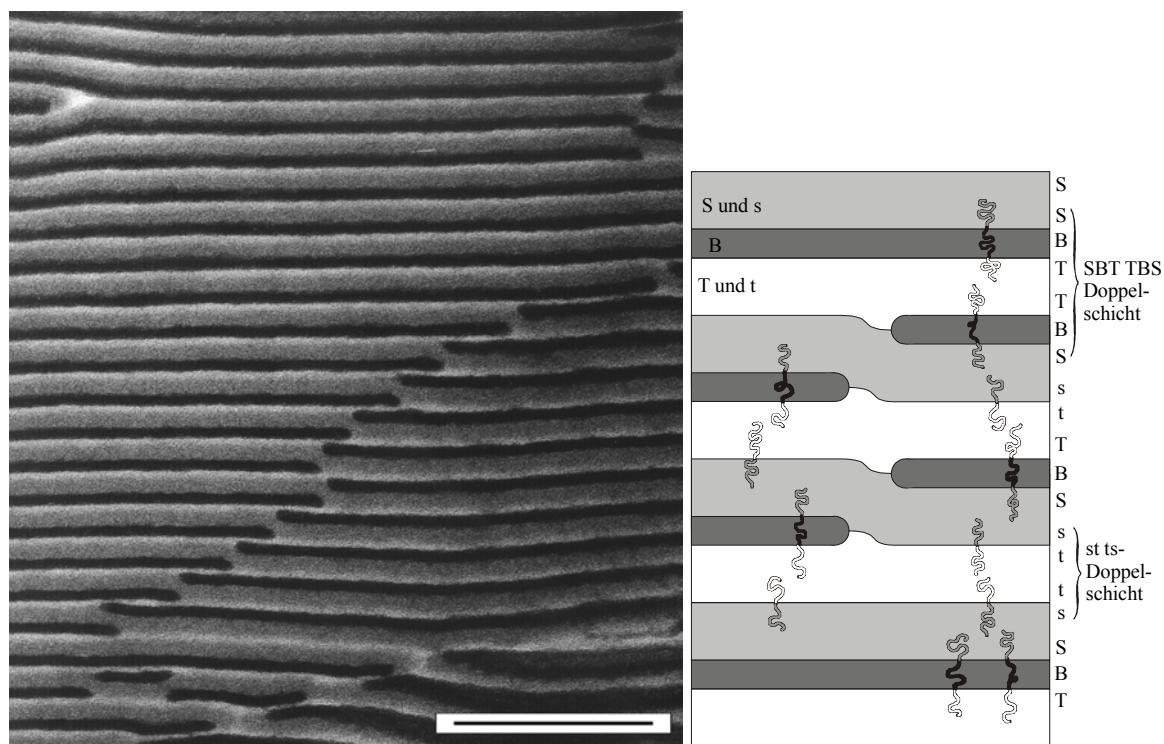


Abbildung 8-16. a) TEM-Abbildung der nicht-zentrosymmetrischen Überstruktur im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{47}T_{53}^{103}$ (60 : 40 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm). b) Schema des typischen Defekts der nzs. Lamellenstruktur, wie er auch in dem in a) gezeigten Ausschnitt vorkommt.

Die Nicht-Zentrosymmetrie der Struktur bewirkt, daß die Sequenz in beide Richtungen unterschiedlich ist. Ein Lamellenstapel kann sich daher nicht nahtlos mit einem umgekehrt orientierten Stapel verbinden. Es entsteht eine Domänengrenze, an der die Lamellen des Mittelblocks unterbrochen sind. Diese für gerichtete Strukturen typische Domänengrenze ist auch in der Mitte der TEM-Abbildung 8-16 a) zu sehen. Die Lamellensequenz in der rechten unteren Bildhälfte ist umgekehrt zu der oben links und durchläuft von oben nach unten die Farben "...-grau-weiß-schwarz-grau-..." entsprechend der Sequenz "...st TBS...".

Die Tatsache, daß beide Sequenzen in einer TEM-Ansicht zu sehen sind, schließt einen Projektions- oder Schnittartefakt als Ursache für die Farbabfolgen aus und beweist eindeutig die nicht-zentrosymmetrische Lamellenstruktur. Im unteren Bereich der TEM-Abbildung 8-16 a) sieht man eine Doppellamelle des Zweiblockcopolymers mit der Farbfolge "grau-weiß-grau" (st ts). Dies bewirkt eine Umkehrung der Sequenz und stellt die parallele Domänengrenze zwischen zwei entgegengesetzt orientierten Lamellenstapeln dar. Analoges gilt für eine Doppelschicht des Dreiblockcopolymers ("grau-schwarz-weiß-schwarz-grau" = SBT TBS), die ebenfalls im gezeigten Ausschnitt vorkommt. Die Orientierung der Polymerketten und der Verlauf der Schichten bei einem solchen Stapeldefekt ist in der Schema-Abbildung 8-16 b) wiedergegeben.

Die nicht-zentrosymmetrische Lamellenstruktur wird ebenfalls mit SAXS nachgewiesen. Abbildung 8-17 zeigt die Streukurven des reinen Dreiblockcopolymers und des Blends mit 60 wt% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 40 wt% $S_{47}T_{53}^{103}$. Dieser Blend enthält zwar neben der Überstruktur noch geringe Mengen des reinen Zweiblockcopolymers, dessen Struktur hat aber kein Streusignal, da der Elektronendichte-Unterschied zwischen S und T zu gering ist (siehe Kapitel 2.2).

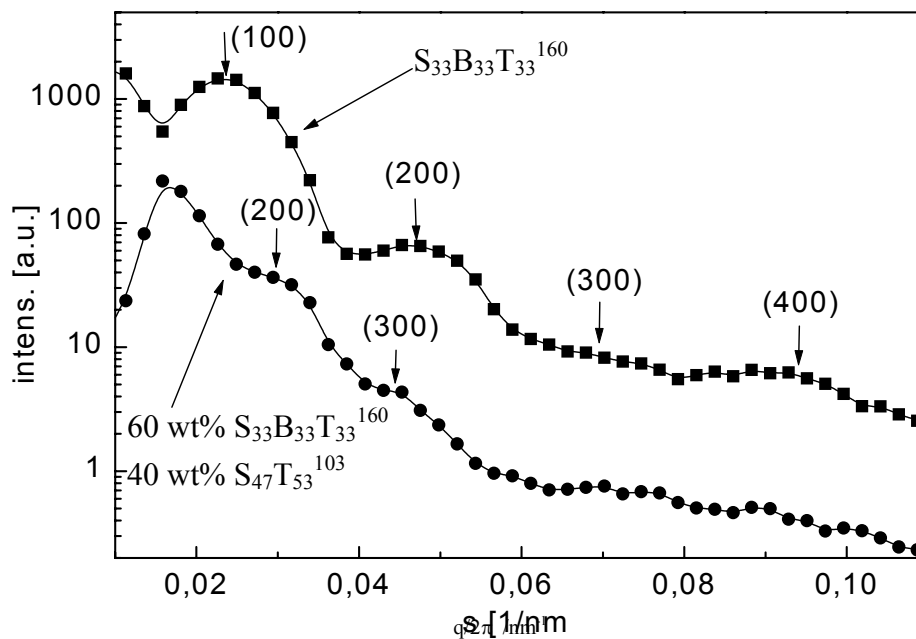


Abbildung 8-17. SAXS-Streukurven der Mischung mit 60 wt% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 40 wt% $S_{47}T_{53}^{103}$ ($CHCl_3$) und des reinen $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ ($CHCl_3$).

Die bereits in Kapitel 4.2.2 besprochene Streukurve des reinen $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ enthält zwei auswertbare Reflexe (100) und (200), die einer Langperiode von 42,6 nm entsprechen. Da S und T eine sehr ähnliche Elektronendichte besitzen, entsprechen die Reflexlagen den Abständen zwischen je zwei B-Schichten. Die wahre Langperiode der Wiederholungseinheit SBT TBS ist daher mit 85,2 nm doppelt so hoch. Da der Volumenbruch der B-

Phase 1/3 beträgt, ist der Reflex dritter Ordnung ausgelöscht. Auch in der Streukurve der Überstruktur entsprechen die Reflexe dem Abstand der B-Schichten in der Sequenz "SBT ts SBT ts" (und umgekehrt). Da das Signal erster Ordnung aufgrund der großen Langperiode vom Beamstop abgeschnitten wird, wird diese mit ca. 67 nm aus den Signalen 2. und 3. Ordnung bestimmt.

Die Langperiode der lamellaren Überstruktur mit der Sequenz SBT ts entspricht der Summe der halben Langperioden der beiden reinen Strukturen "SBT TBS" und "st ts", wenn man davon ausgeht, daß sich die Dichte der Verknüpfungspunkte an den Grenzflächen nicht ändert. (Unterschiedliche Belegungsdichten der Ketten führen zu unterschiedlichen Verstreckungen und damit zu unterschiedlichen Schichtdicken.) Da die Lamellenmorphologie des reinen ST-Zweiblockcopolymers keine Streusignale liefert und die Ausmessung ihrer TEM-Abbildungen zu ungenau ist (siehe Kapitel 4.3), werden die Schichtdicken der Halbblamellen näherungsweise mit der Langperiode des SBT-Dreiblockcopolymers berechnet.⁷ Man erhält den Wert $D_{\text{calc.}}(\text{ST})/2 = 27,0 \text{ nm}$, mit dem für die Langperiode der Überstruktur folgt:

$$D_{\text{calc.}}(\text{SBT ts}) = D_{\text{SAXS}}(\text{SBT})/2 + D_{\text{calc.}}(\text{ST})/2 = 69,6 \text{ nm}$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit und der gemachten Annahmen stimmt dieser berechnete Wert mit dem gemessenen von 67 nm gut überein.

Die Zusammensetzung der Überstruktur von 55 mol% $\text{S}_{33}\text{B}_{33}\text{T}_{33}^{160}$ und 45 mol% $\text{S}_{47}\text{T}_{53}^{103}$ bedeutet, daß in der Struktur eine größere Anzahl der Dreiblockcopolymermoleküle vorkommen. Da die Grenzflächen beider Polymersorten gleich groß sind, stehen die Ketten des Dreiblockcopolymers dichter, haben also eine geringere Fläche pro Molekül und eine größere Streckung. Die Berechnung der mittleren Grenzflächenspannung des Dreiblockcopolymers γ_{SBT} und der des Zweiblockcopolymer γ_{ST} ergeben mit den unsicheren Löslichkeitsparametern für T (Tabelle 4-1) gleiche Werte. Danach sollte die Kettendichte an den Grenzflächen von Dreiblock- und Zweiblockcopolymer gleich groß sein. Entweder ist der wirkliche Wert für γ_{SBT} doch größer als der für γ_{ST} oder die unterschiedliche Streckung der Ketten ist ein Effekt der Mischung, so daß die Entropiesteigerung bei der Durchdringung verschieden gestreckter Ketten die ursprünglich gleichen Verstreckungsgrade aufspaltet. Das resultierende asymmetrische Konzentrationsprofil nach Abbildung 8-5 wäre hier gewissermaßen gleichzeitig Ursache und Wirkung der gemischten Überstruktur. Dies scheidet schon deshalb aus, weil dieser Effekt auch für jede Lamellenmorphologie eines beliebigen reinen Polymers der Fall sein müßte.

Wie bereits erwähnt, führt eine Abweichung der Bruttozusammensetzung der Mischung von der der Überstruktur zu einer Absonderung der Überschußkomponente in Form reiner Polymerdomänen. Dies ist zu sehen in TEM-Abbildung 8-18 a), bei dem das SBT-

Dreiblockcopolymer im Überschuß vorliegt. Das Erscheinungsbild des reinen $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ (im Bild oben) ist dabei geprägt vom Abbau der T-Phase, der zu schmalen T-Lamellen verglichen mit den S-Schichten führt. Die wirkliche Struktur von $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ hat entsprechend der symmetrischen Zusammensetzung gleiche Schichtdicken der S- und T-Lamellen. In der Abbildung der lamellaren Überstruktur (in der unteren Hälfte der TEM-Abbildung 8-18) sind die Abstände der schwarzen B-Schichten gleich, da sich zwischen ihnen jeweils eine S- und eine T-Schicht befindet.

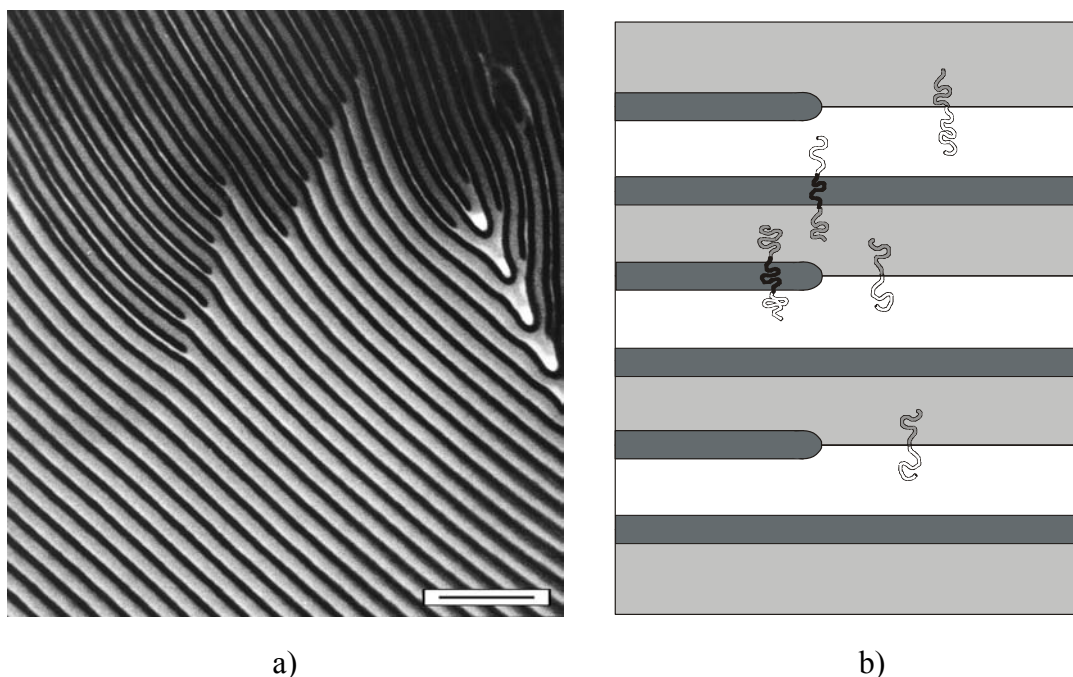


Abbildung 8-18. a) TEM-Abbildung der Domänengrenze zwischen reinen SBT-Lamellen (oben) und nzs. Überstruktur (unten) im Blend $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{47}T_{53}^{103}$ (80 : 20 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm). b) Schema des Übergangs und der Orientierung der Polymerketten.

Von den schwarzen B-Lamellen der reinen SBT-Struktur oben wird jede zweite an der Domänengrenze fortgeführt und die jeweils andere durch eine Lage des ST-Zweiblockcopolymer ersetzt. Das ermöglicht ein Weiterlaufen der S- und T-Schichten von einer Domäne in die andere.

Liegt umgekehrt das ST-Zweiblockcopolymer im Überschuß vor, so wird dieses in reiner Lamellenform neben der nicht-zentrosymmetrischen Überstruktur abgeschieden. Die gemischte Überstruktur bildet hier ebenso wie in Abbildung 8-18 größere Domänen, die nicht durch das überschüssige Zweiblockcopolymer gestört sind (kein Bild). Dagegen findet man bei einem sehr starken ST-Überschuß, wie in Abbildung 8-19 gezeigt, isolierte Lamellen des Dreiblockcopolymer (erkennbar an den schwarzen B-Streifen), die sich in die dominierende Lamellenstruktur des Zweiblockcopolymer (alternierende graue und weiße Streifen) einfügen. Vermutlich wird hier die Bildung der nicht-zentrosymmetrischen Überstruktur mit regelmäßiger Lamellensequenz kinetisch verhindert. Die Schichten des

Zweiblockcopolymeren bilden wahrscheinlich Diffusionsbarrieren für die Moleküle des Dreiblockcopolymeren, so daß sich diese zwar zu ausgedehnten Lamellen vereinen können, sie bleiben aber in senkrechter Richtung durch mehrere Schichten des Zweiblockcopolymeren getrennt. Unter diesen Umständen geht auch die Korrelation der Orientierung der SBT-Schichten verloren, weshalb im gezeigten Ausschnitt die schwarzen B-Schichten zum Teil mit der Oberseite und zum Teil mit der Unterseite an die weißen T-Schichten grenzen (und entsprechend umgekehrt an die grauen S-Schichten).

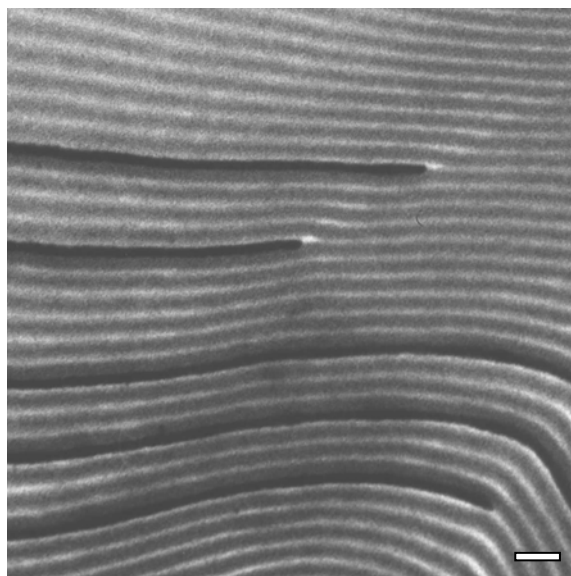


Abbildung 8-19. a) TEM-Abbildung des Blends $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{47}T_{53}^{103}$ (10 : 90 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Neben $CHCl_3$ werden als weitere Präparationsmethoden die Lösungsmittel Toluol, MEK sowie Schmelzpressen verwendet. Proben mit je 60 wt% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und 40 wt% $S_{47}T_{53}^{103}$ zeigen mit den beiden Lösungsmitteln Makrophasenseparation in die beiden reinen Polymerphasen und beim Schmelzpressen die übliche ungeordnete Struktur. In den aus MEK und Toluol präparierten Proben durchdringen sich die Lamellen der reinen Polymerstrukturen an ihren Domänengrenzen. Oft finden sich Lamellen der einen Sorte in den Domänen der anderen. Offenbar ist die Gesamtunverträglichkeit als Triebkraft, die zur makroskopischen Entmischung führt, nicht sehr groß. Vermutlich wird im Gegensatz zu der Situation im unselektiven $CHCl_3$ der B-Mittelblock in MEK weniger und in Toluol stärker gequollen als die A- und C-Phasen. Daher differieren wahrscheinlich die Belegungsdichten der Ketten an den Grenzflächen bei Dreiblock- und Zweiblockcopolymer während der Strukturbildung, was zu einer zu großen Asymmetrie der gemischten Lamelle und damit zur Entmischung führt.

Mischungen aus $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{42}T_{58}^{61}$

Von der Mischung beider Polymere mit äquimolarer Zusammensetzung (73 wt% $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + 28$ wt% $S_{42}T_{58}^{61}$) werden Proben aus $CHCl_3$, Toluol und MEK präpariert. Alle zeigten Makrophasenseparation in die beiden reinen lamellaren Polymermorphologien. Vereinzelt wird, wie in Abbildung 8-20 gezeigt, eine zylindrische Mischstruktur gebildet. Dies entspricht dem Verhalten des vergleichbaren Blends $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{50}M_{50}^{38}$. Offenbar bewirkt das niedrige Molekulargewicht von $S_{42}T_{58}^{61}$ die Ausbildung einer S-T-Grenzfläche, ohne die die Zylinder nicht möglich wären. Da aber die Unverträglichkeit zwischen S und T immer noch groß ist (verglichen mit S und M), ist die Zylinderstruktur instabil und stellt nur einen Defekt dar in den ansonsten vollständig getrennten Polymerstrukturen.

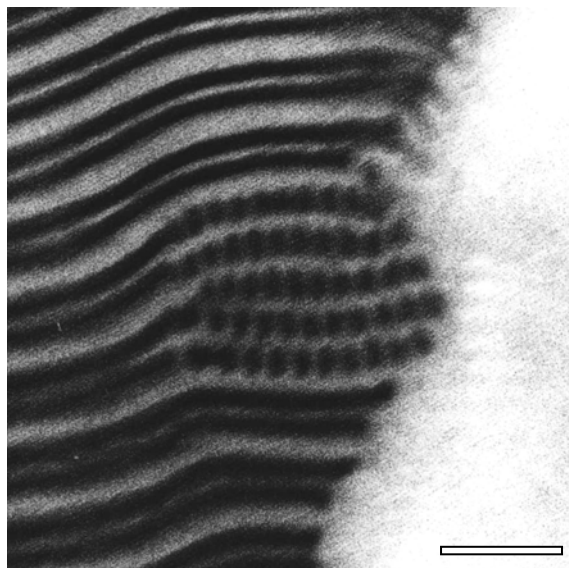


Abbildung 8-20. TEM-Abbildung des Blends $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{42}T_{58}^{61}$ (72 : 28 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Das Ausbleiben einer lamellaren Überstruktur bei der Kombination zweier ungleicher Blocklängen mit einem ungünstigen Verhältnis von $N_{ST}/N_{SBT} = 0,56$ ist konsistent mit der theoretischen Voraussage von Leibler, Gay und Erukhimovich.¹

8.3.2. $S_{46}B_7T_{47}^{126} + S_{47}T_{53}^{103}$

Es wird eine Mischung mit gleichen Gewichtsanteilen aus $CHCl_3$ präpariert. In der reinen SBT-Morphologie bildet die B-Phase ondulierte, geschlossene Schichten (siehe Kapitel 4.2.2), was auf die Unverträglichkeit von S und T zurückzuführen ist. Hier ist die B-Phase dagegen zu einzelnen Zylindern und Kugeln aufgerissen, zwischen die sich die Moleküle

des ST-Zweiblockcopolymeren lagen (kein Bild). Makroskopische Entmischung beider Polymere ist nicht zu erkennen. Das Verhalten der Mischung entspricht dem des Blends $S_{43}B_{14}M_{43}^{102} + S_{49}M_{51}^{116}$, bei dem die Zylinder der ursprünglichen lc-Morphologie entlang der Grenzfläche auseinander rücken und zwischen denen das SM-Zweiblockcopolymer sich einlagert.

8.4. BSM + BM

Von diesem Typ Mischung wird eine Kombination untersucht, nämlich $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + B_{49}M_{51}^{87}$. Das Verhältnis der Grenzflächenspannungen $(\gamma_{BM}/\gamma_{BSM})^{1/4} = 1,14$ und das der mittleren Blocklängen $N_{BM}/N_{BSM} = 0,47$ weichen stark von einander ab, weshalb theoretisch keine gemischte lamellare Überstruktur zu erwarten ist.

Bei zwei Zusammensetzungen findet man eine lamellare Struktur, von der nicht abschließend geklärt werden kann, ob es sich um eine gemischte Überstruktur handelt oder um die lamellare Morphologie des reinen BSM-Dreiblockcopolymeren. Darüber hinaus tritt bei wenig Zweiblockcopolymeranteil eine Struktur aus perforierten B-Lamellen auf.

Tabelle 8-8. Mit TEM identifizierte Strukturen der Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $B_{49}M_{51}^{87}$ ($CHCl_3$). (BSM-Gyr. = core-shell-Gyroid des reinen $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$; BSM-Lam. = Lamellenmorphologie des reinen $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$; PL = perforierte B-Lamellen; ?-Lam. = nicht aufgeklärte, eventuell nicht-zentrosymmetrisch gemischte Lamellenstruktur.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	BM	BSM	SM	
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ + $B_{49}M_{51}^{87}$	92,5	7,5	85	15	BSM-Gyr. + BSM-Lam. + HPL
	67	33	50	50	?-Lam.
	50	50	31	69	?-Lam. + BM-Lam.

Bei einem BM-Zweiblockcopolymeranteil von nur 7,5 wt% (Abbildung 8-21) kommt es zur Koexistenz von drei Strukturen. Auf der linken Seite sieht man die beiden Strukturen des reinen BSM-Dreiblockcopolymeren, nämlich core-shell-Gyroid mit B-Kern, S-Hülle und M-Matrix (obere linke Ecke) und Lamellen mit der Abfolge BSM MSB (siehe Kapitel 4.2.3). Außerdem zeigt die Abbildung eine Morphologie aus schwarzen B-Lamellen, die von einer hell erscheinenden Phase perforiert sind.

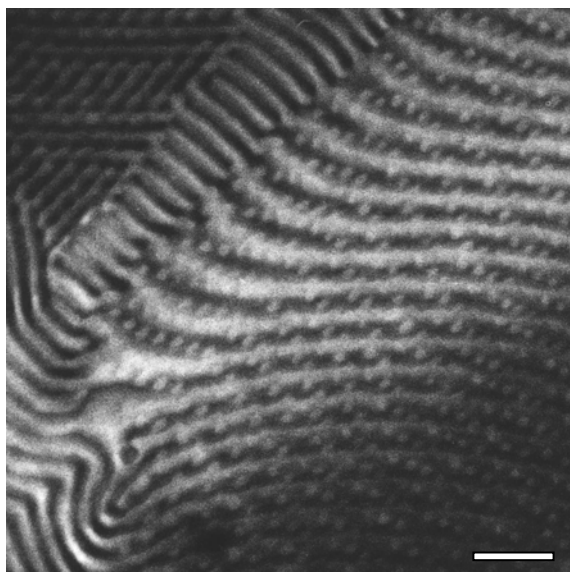


Abbildung 8-21. TEM-Abbildung des Blends $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + B_{49}M_{51}^{87}$ (92,5 : 7,5 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm).

Obwohl die hellen Löcher in den B-Schichten eine gewisse Regelmäßigkeit aufweisen, kann die vermutlich hexagonale Ordnung nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls kann nicht zwischen beiden hell erscheinenden Phasen S und M unterschieden werden. Falls beide Phasen entmischt sind, wovon auszugehen ist, so gibt es zwei Möglichkeiten, wie es zu den Perforationen der B-Schicht kommen kann. Zum einen kann es wie in Abbildung 8-22 a) gezeigt, zur Verbindung der M-Schichten durch die zwei S-Schichten und die B-Schicht hindurch kommen. Neben dieser Perforation, die der ursprünglich für Zweiblockcopolymer diskutierten hexagonal perforierten Lamellenmorphologie (siehe Kapitel 1.2) nahe kommt, ist es auch denkbar, daß die S-Lamellen nicht durchbrochen sind und zwei verschiedene M-Phasen von einander trennen (Abbildung 8-22 b).

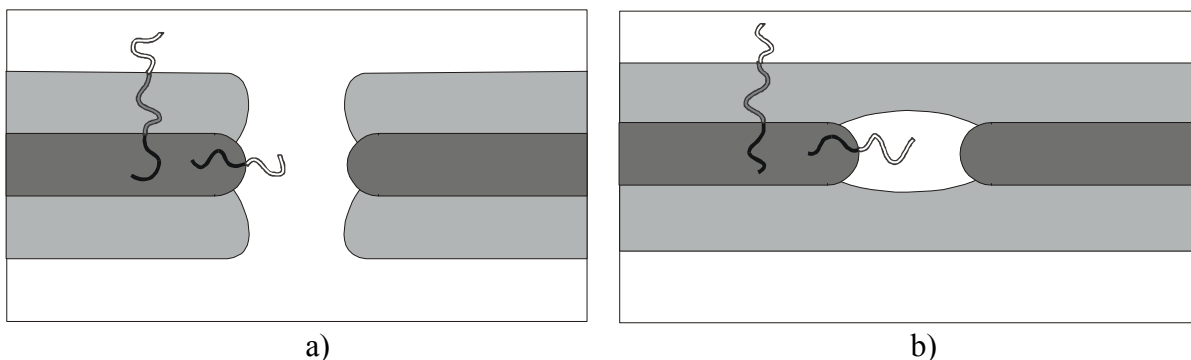


Abbildung 8-22. Querschnitt der beiden möglichen Perforationen der B-Schicht: a) Die M-Blöcke der beiden Polymersorten stehen in Kontakt mit einander und durchstoßen außer der B-Schicht auch zwei S-Schichten. b) Die M-Phasen sind durch die S-Schichten getrennt.

In beiden denkbaren Fällen erhöht sich durch die Anwesenheit des BM-Zweiblockcopolymers vor allem die S-M-Grenzfläche, da sie eine viel geringere Grenzflächen-
spannung aufweist als die anderen beiden Grenzflächen S-B und M-B. Aus diesem Grund kommt es auch nicht zu einer lc-analogen Morphologie aus Mittelblockzylindern (hier S) zwischen Lamellen der Außenblöcke.

Bei einem größeren Anteil des BM-Zweiblockcopolymers von 33 wt% bildet sich ausschließlich eine Lamellenmorphologie, die keine Perforationen der B-Phase mehr aufweist. Da bei dieser Mischstruktur die S- und M-Phasen nicht unterschieden werden können, ist eine Aussage über die Sequenz schwierig. Erhöht man den Zweiblockanteil auf 50 wt%, so separiert neben dieser ersten Lamellenstruktur die des reinen $B_{49}M_{51}^{87}$ (Abbildung 8-23 a). Diese ist erkennbar an den vergleichsweise dicken schwarzen B-Schichten und den dünnen hellen M-Schichten. Beide Lamellenstrukturen gehen an den Domänengrenzen in einander über. Kontrastiert man die lamellare Mischstruktur mit RuO_4 , so wird eine Grenzfläche schwarz gefärbt (vermutlich handelt es sich um die S-M-Grenze). In Abbildung 8-23 b) sieht man den typischen Defekt einer nicht-zentrosymmetrischen Lamellenstruktur, der entsteht, wenn entgegengesetzt orientierte Schichtstapel aneinander grenzen. In der einen Domäne ist der schwarze Rand jeweils unter einem grauen Streifen (S-Schicht ?) und in der anderen Domäne oberhalb. Da die gesamte Struktur mit allen drei Phasen weder mit OsO_4 - noch mit RuO_4 - noch mit einer Doppelkontrastierung mit beiden Kontrastmitteln zu identifizieren ist, und auch SAXS keine Informationen liefert (zu große Langperiode), kann eine nicht-zentrosymmetrische lamellare Überstruktur nicht bewiesen werden.

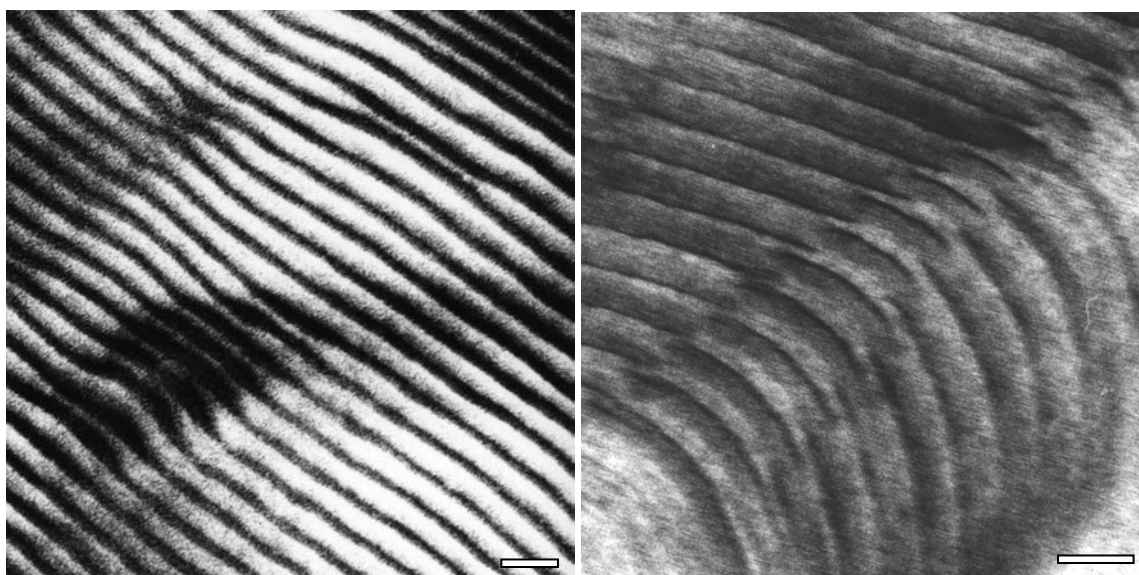


Abbildung 8-23. a) TEM-Abbildung des Blends $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + B_{49}M_{51}^{87}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). b) TEM-Abbildung des Blends $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + B_{49}M_{51}^{87}$ (67 : 33 wt%) ($CHCl_3$, RuO_4 , Balken = 100 nm).

Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt wird eine von Leibler, Gay und Erukhimovich entwickelte Theorie vorgestellt, mit der die Stabilität von gemischten Lamellen in Überstrukturen mit der Sequenz "...ABC ca ABC ca..." berechnet wird. Die anschließend beschriebenen experimentellen Resultate werden jeweils mit dem theoretischen Ergebnis verglichen.

Im nächsten Abschnitt werden Mischungen aus SBM-Dreiblock- und SM-Zweiblockcopolymeren mit verschiedenen Molekulargewichten und unter verschiedenen Präparationsbedingungen untersucht. Bei einer geringen Unverträglichkeit der S- und M-Phasen (z. B. bewirkt durch niedrige Molekulargewichte) findet man statt einer lamellaren Überstruktur eine aus B-Zylindern, bei der die beiden anderen Phasen partiell gemischt sind bzw. analog einer lc-Morphologie zwischen den Zylindern eine Grenzfläche ausbilden. Daß die Zweiblockmoleküle sich an den Lamellengrenzen zwischen B-Zylindern ansammeln, wird bei einem für sich die lc-Morphologie bildenden SBM-Dreiblockcopolymer gezeigt, bei der die Zylinder parallel zu den Lamellen auseinander rücken. Bei größerer Unverträglichkeit separieren beide Blockcopolymer makroskopisch.

Mit den Erkenntnissen der SBM + SM-Untersuchungen wird M durch T substituiert. Eine geeignete Kombination des Typs SBT + ST zeigt die Zielstruktur aus nicht-zentrosymmetrischen gemischten Lamellen mit der Sequenz "SBT ts". Diese Struktur wird durch TEM und SAXS nachgewiesen. Variationen der Polymerkombinationen und Präparationsbedingungen führen auch hier zu Zylinderstrukturen und Makrophasenseparation.

Schließlich werden bei Mischungen des Typs BSM + BM Überstrukturen gefunden, bei denen die B-Schicht zum einen regelmäßig perforiert und zum anderen geschlossen ist. Obwohl es bei der geschlossenen Lamellenstruktur Hinweise auf eine nicht-zentrosymmetrische Schichtfolge gibt, kann die genaue Struktur nicht vollständig nachgewiesen werden.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ Leibler, L.; Gay, C.; Erukhimovich, I. *Europhys. Lett.* 46 (4), 549 (1999)
- ² de Gennes, P.-G. *'Scaling Concepts in Polymer Physics'* Cornell University Press, Ithaca (1979)
- ³ Die Polymersynthesen und experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit geschahen in engem Austausch mit der Entwicklung der beschriebenen theoretischen Berechnung. Da die vollständige Berechnung der lamellaren Überstruktur erst nach Abschluß der

Polymersynthesen dieser Arbeit fertiggestellt wurde, konnten ihre Ergebnisse wie Gleichung 8-1 nicht mehr gezielt berücksichtigt werden.

- ⁴ Es handelt sich um einen Doppelschneckenmischer mit gleichlaufenden kämmenden, konisch zulaufenden Schnecken. Hersteller: "Centre for Polymers and Composites" in Eindhoven. Antrieb: Elektromotor regulierbare Schneckendrehzahl von 10 bis 100 rpm. Füllmenge: 5 g. Die beiden Polymere werden unter Stickstoffatmosphäre 3 min bei 200°C aufgeschmolzen und gemischt und anschließend mit einem Druck von 340 N/cm² als 3 mm starker Strang extrudiert.
- ⁵ Nach mehreren weiteren Tempervorgängen bei ebenfalls 180°C ist die Probe unlöslich. Vermutlich ist das Polybutadien vernetzt. Ob das längere Tempern bei 180°C den Polymethylmethacrylatblock unbeschadet läßt, kann daher nicht geklärt werden. Die Vernetzung kann aber erst nach der Umorientierung stattgefunden haben.
- ⁶ Goldacker, T.; Abetz, V.; Stadler, R.; Erukhimovich, I.; Leibler, L. *Nature* 398, 137 (1999)
- ⁷ Mit $D_{\text{SAXS}}(\text{SBT})/2 = 42,6$ nm und den Volumenbrüchen der drei Phasen ergeben sich für die halben Schichtdicken $D_{\text{SBT}}(\text{S})/2 = 13,6$ nm, $D_{\text{SBT}}(\text{B})/2 = 14,9$ nm und $D_{\text{SBT}}(\text{T})/2 = 14,0$ nm. Unter der Annahme gleicher und linearer Kettenstreckungen ergeben sich für die Halbschichtdicken des ST-Zweiblockcopolymers $D_{\text{ST}}(\text{S})/2 = 12,5$ nm und $D_{\text{ST}}(\text{T})/2 = 14,5$ nm. Die resultierende halbe Langperiode $D_{\text{calc.}}(\text{ST})/2 = 27,0$ nm ist niedriger als die wirkliche, da die S-T-Grenzflächenspannung höher ist als die des Dreiblockcopolymers und daher die Zweiblockcopolymerketten stärker gestreckt sind.

9. Mischungen des Typs ABC + AD

Ebenso wie in den ABC + AC-Mischungen (Kapitel 8) ist auch hier eine gemeinsame A-Phase denkbar, z. B. eine Lamelle, die aus den Ketten beider Polymere gebildet wird. Dies würde bei einer Unverträglichkeit der D-Phase mit allen anderen Komponenten zur Sequenz "ABC CBA ad da" führen. Diese Lamellenfolge wäre im Gegensatz zu der "ABC ca" des vorherigen Kapitels zentrosymmetrisch, ist also spiegelsymmetrisch wie die Sequenzen der Lamellenmorphologien reiner Blockcopolymerer. Andererseits haben beide Polymere nur den A-Block als gemeinsames Element und daher eine hohe Gesamtunverträglichkeit. Daher ist eine makroskopische Entmischung beider Blockcopolymerer vor der strukturbildenden Mikrophasentrennung wahrscheinlich. Die Situation ähnelt der reiner Zweiblockcopolymerblends vom Typ AB + AC (Kapitel 5). In diesen Mischungen kommt es außer ungeordneten Strukturen zu Makrophasentrennung beider Polymere. (Eine Ausnahme stellen die von Hashimoto et al.¹ untersuchten Mischungen aus teilhydriertem und vollständig hydriertem Polystyrol-block-polyisopren dar. Bei nicht zu weit auseinander liegenden Hydrierungsgraden (d. h. Unverträglichkeiten) kommt es zu Phasenseparation innerhalb der Lamellen.)

9.1. SBM + ST

Die untersuchten Mischungen des Typs SBM + ST sind in Tabelle 9-1 aufgeführt. In allen Fällen wird eine makroskopische Entmischung beider Blockcopolymerer festgestellt. Dabei kommt es in keiner Probe zu einer Minimierung des Kontakts beider reinen Lamellenstrukturen, die auf eine Makrophasenseparation vor der Mikrophasenseparation, d.h. der Lamellenbildung hindeuten würde, wie es in den Blends AB + AC der Fall ist. Bei den meisten Proben kommt es zu einer gewissen Durchdringung beider ineinander laufender Lamellenstrukturen an den Domänengrenzen. In den beiden selektiven Lösungsmitteln Toluol und MEK entstehen von $S_{34}B_{34}M_{32}$ ¹⁵³ die Strukturen, die man auch in reinen Proben bei diesen Lösungsmitteln findet, nämlich neben Lamellen ungeordnete Bereiche bzw. verzerrte Zylinderdomänen.

Tabelle 9-1. Mit TEM identifizierte Strukturen der verschiedenen Mischungen des Typs SBM + ST. (2Φ = Makrophasenseparation in beide reinen Blockcopolymermorphologien; - = nicht untersucht.)

Polymer I	Polymer II	wt%		mol%		CHCl ₃	Toluol	MEK
		SBM	ST	SBM	ST			
S ₃₄ B ₃₄ M ₃₂ ⁵⁴	S ₄₂ T ₅₈ ⁶¹	50	50	53	57	2Φ	-	-
S ₃₃ B ₄₄ M ₂₃ ¹⁶²	S ₄₇ T ₅₃ ¹⁰³	80	20	72	28	2Φ	-	-
		60	40	49	51	2Φ	-	-
		40	60	30	70	2Φ	-	-
		20	80	14	86	2Φ	-	-
S ₃₄ B ₃₄ M ₃₂ ¹⁵³	S ₄₇ T ₅₃ ¹⁰³	69	31	60	40	2Φ	-	-
		60	40	50	50	2Φ ^{a)}	2Φ	2Φ
		50	50	40	60	2Φ	-	-
S ₄₃ B ₁₄ M ₄₃ ¹⁰²	S ₄₇ T ₅₃ ¹⁰³	50	50	50	50	2Φ	2Φ	2Φ

a) Teilweise zentrosymmetrische Doppellamellen "SBM MBS st ts", aber hauptsächlich Makrophasenseparation in die beiden reinen Polymermorphologien.

In einer aus CHCl₃ präparierten Probe von S₃₄B₃₄M₃₂¹⁵³ und S₄₇T₅₃¹⁰³ kommen größere Bereiche vor, die aus der eingangs beschriebenen zentrosymmetrischen Doppellamellenmorphologie bestehen. In der TEM-Abbildung 9-1 ist ein solcher Ausschnitt zu sehen, in dem je zwei schwarze B-Lamellen als Doppelstreifen mit einer hellen M-Schicht zwischen ihnen zu sehen sind. Zwischen den Doppelstreifen liegen zwei graue S-Schichten, die eine als heller Streifen erkennbare T-Lamelle umgeben. Diese helle T-Lamelle entspricht einer Doppelschicht aus ST-Zweiblockcopolymeren "st ts". Die schwarzen Doppelstreifen mit ihren grauen Flanken sind zwei SBM-Dreiblockcopolymer-Lagen "SBM MBS". Zusammen ergeben sie die Sequenz "SBM MBS st ts" oder "grau-schwarz-weiß-schwarz-grau-weiß-grau".

In der Bildmitte ist ein aufschlußreicher Defekt zu sehen. Zwei von rechts kommende schwarze Doppelstreifen vereinigen sich zu einem. Bevor die Doppelschichten zusammenlaufen, endet der helle Streifen der T-Schicht, der die Doppelschicht aus ST-Zwei-

blockcopolymermolekülen anzeigt. An dieser Stelle verengen sich die B-Schichten, zwischen denen nur noch eine einfache S-Lamelle liegt, wie sie auch in der reinen SBM-Morphologie vorkommt. Die zwei Doppelschichten laufen kurz in einfachem Abstand weiter, d. h. ohne "st ts" zwischen ihnen, bis sie sich zu einer Doppelschicht vereinigen.

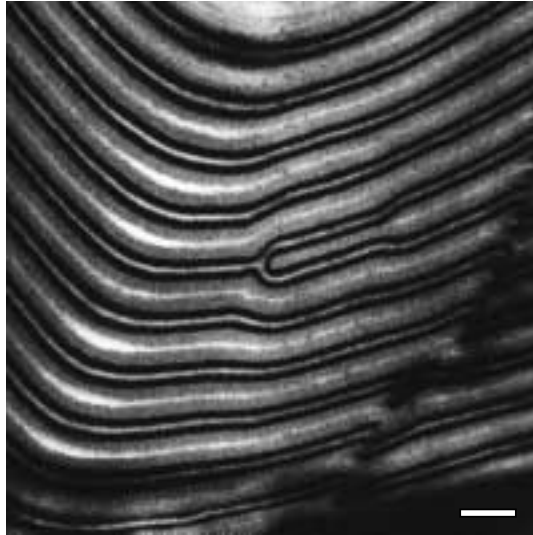


Abbildung 9-1. TEM-Abbildung mit zentrosymmetrischen Doppellamellen in der Mischung $S_{34}B_{34}M_{32}^{153} + S_{47}T_{53}^{103}$ (60 : 40 wt%), ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Die in Abbildung 9-1 gezeigte Struktur wird allerdings nicht vorwiegend gebildet, sondern erscheint als geordneter Übergang zwischen den beiden reinen Blockcopolymerstrukturen. Sie liegt an der Grenze zwischen den Domänen der verschiedenen Polymere. Dieses Ergebnis wird in einer zweiten Kontrollprobe mit gleicher Zusammensetzung reproduziert, in der es ebenfalls hauptsächlich zur Makrophasenseparation kommt und nur ansatzweise zu der Mischstruktur aus Doppellamellen. Gleiches gilt für die Mischungen mit anderer Zusammensetzung. Offenbar ist die Mischstruktur instabil bezüglich des Zerfalls in die reinen Komponenten. Ihr Vorhandensein spiegelt lediglich die unvollständige Entmischung wieder, die durch die während der Präparation abnehmende Beweglichkeit der Moleküle und die Wirkung der Lamellen als Diffusionsbarrieren "eingefroren" wird.

9.2. SBT + SM

Wie im vorherigen Abschnitt kommt es in allen Mischungen des Typs SBT + SM zu makroskopischer Entmischung beider Blockcopolymere.

Tabelle 9-2. Mit TEM identifizierte Strukturen der verschiedenen Mischungen des Typs SBT + SM. (2Φ = Makrophasenseparation in beide reinen Blockcopolymermorphologien; - = nicht untersucht.)

Polymer I	Polymer II	wt%		mol%		CHCl ₃	Toluol	MEK
		SBT	SM	SBT	SM			
S ₃₃ B ₃₃ T ₃₃ ¹⁶⁰	S ₄₉ M ₅₁ ¹¹⁶	80	20	74	26	2Φ	-	-
		60	40	48	52	2Φ	-	-
		40	60	33	67	2Φ	2Φ	2Φ
		20	80	15	85	2Φ	-	-
	S ₇₁ M ₂₉ ⁷²	50	50	31	69	2Φ	-	-
S ₄₆ B ₇ T ₄₇ ¹²⁶	S ₄₉ M ₅₁ ¹¹⁶	50	50	58	52	2Φ	-	-

Im Gegensatz zu den Blends SBM + ST sind hier in fast allen Fällen die Domänengrenzen geprägt von einer makroskopischen Entmischung der Polymere *vor* der Mikrophasenseparation. Die beiden verschiedenen Lamellensorten durchdringen sich nicht, sondern haben einen minimalen gegenseitigen Kontakt. Die Gesamtunverträglichkeit der beiden Blockcopolymere ist also bei SBT + SM viel größer als bei SBM + ST. Dort ist die Unverträglichkeit der "fremden" ST-Zweiblock-Hälfte T mit der B-Phase des Dreiblockcopolymers viel geringer (siehe Tabelle 4-2 in Kapitel 4). Dagegen ist der M-Block des SM-Zweiblockcopolymers stark unverträglich mit allen Komponenten des SBT-Dreiblockcopolymers, weshalb sich SM und SBT stärker abstoßen.

Eine Ausnahme stellt die Mischung S₃₃B₃₃T₃₃¹⁶⁰ + S₇₁M₂₉⁷¹ dar. Hier kommt es neben reinen Domänen beider Polymere zu zahlreichen Doppellamellen des SBT-Dreiblockcopolymers, die losgelöst vom übrigen Lamellenstapel von reinem SM-Zweiblockcopolymer umgeben sind (Abbildung 9-2). Im Inneren der Doppellamellen befindet sich die Schicht aus T-Phase, während die S-Ketten auf der Außenseite liegen und in Kontakt mit der S-Matrix der nicht genau identifizierten SM-Zweiblock-Morphologie stehen. Vermutlich bewirkt der geringe Anteil an M-Phase im Zweiblockcopolymer die weniger starke Unverträglichkeit, so daß es hier im Gegensatz zu den anderen Blends des Typs SBT + SM zu den in Abbildung 9-2 gezeigten Strukturen kommt.

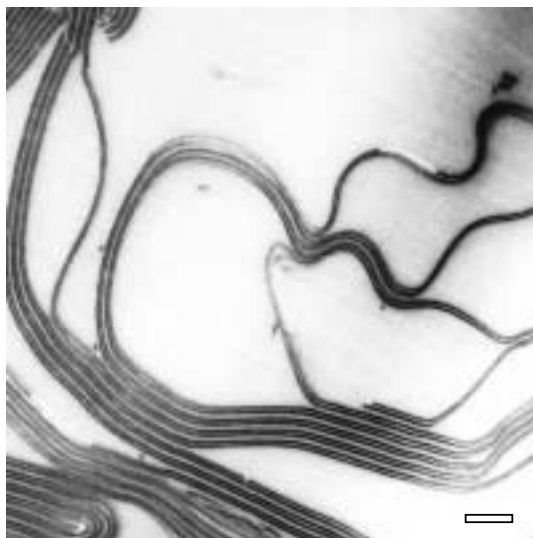


Abbildung 9-2. TEM-Abbildung der Mischung $S_{33}B_{33}T_{33}^{160} + S_{71}M_{29}^{71}$ (50 : 50 wt%), ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm).

9.3. BSM + BT

Bei Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $B_{50}T_{50}^{107}$ entsteht eine gemischte Überstruktur, die in keiner der beiden reinen Polymere auftritt, nämlich B-Lamellen, die in regelmäßiger Weise von einer hellen Phase perforiert sind. In der Probe mit 6,7 wt% BT-Zweiblockcopolymer wird hauptsächlich diese Überstruktur gebildet. Das bedeutet, daß sie nur wenig Zweiblockcopolymer enthalten kann. Daher ist bei einem Probenanteil von 50 wt% beider Polymere ein Großteil des Zweiblockcopolymers überschüssig und bildet neben der Mischstruktur seine Lamellenmorphologie.

Tabelle 9-3. Mit TEM identifizierte Strukturen von Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $B_{50}T_{50}^{107}$ in zwei Zusammensetzungen ($CHCl_3$). (PL = Überstruktur aus perforierte B-Lamellen; BSM-Lam. und BT-Lam. = die Lamellenstrukturen der reinen Blockcopolymere.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	BT	BSM	BT	
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ + $B_{50}T_{50}^{107}$	93,3	6,7	88	12	viel PL + wenig BSM-Lam.
	50	50	35	65	PL + BT-Lam.

Abbildung 9-3 zeigt zwei unterschiedlich orientierte Domänen der gleichen perforierten Lamellenstruktur. Im unteren Bereich sind die Lamellen parallel zur Betrachtungsrichtung projiziert und erscheinen als schmale Bänder. Die Lamellenabstände entsprechen denen in der reinen BSM-Lamellenmorphologie und in der Tat findet man in der Probe, in der beide Strukturen koexistieren, daß sie übergangslos in einander übergehen. Auch wenn die hellen Phasen nicht unterschieden werden können, ist daher ihre Anordnung zwischen den sichtbaren schwarzen B-Lamellen vermutlich die gleiche wie in der reinen BSM-Lamellenstruktur, nämlich "S-B_{perf.}-S-M-S-B_{perf.}-S". Die schwarzen Streifen der B-Lamellen sind in regelmäßigen Abständen durch die Perforation unterbrochen.

In der oberen Hälfte von Abbildung 9-3 stehen die Lamellen fast senkrecht zur Betrachtungsrichtung. Dadurch kann man größere Flächen der einzelnen Lamellen sehen. Die Perforationen der hellen Phase sind vermutlich hexagonal angeordnet.

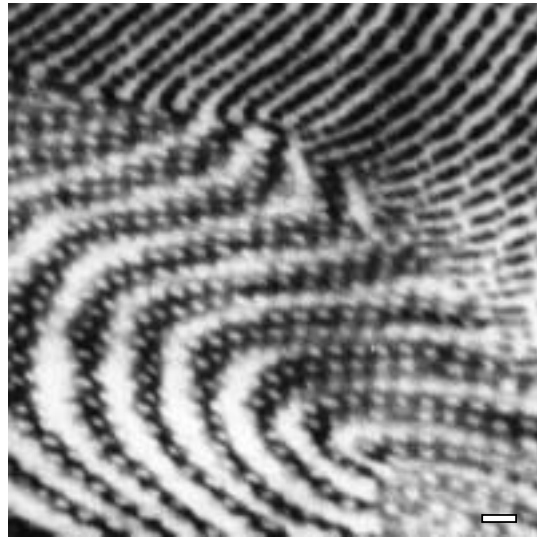


Abbildung 9-3. TEM-Abbildung der perforierten Lamellenstruktur in der Mischung $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + B_{50}T_{50}^{107}$ (50 : 50 wt%), ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Da, wie bereits erwähnt, zwischen den drei hell erscheinenden Phasen S, M und T nicht unterschieden werden kann, läßt sich über die Struktur dieser Phasen nur spekulieren. Eine ähnliche Struktur aus perforierten Lamellen wird auch bei Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $B_{53}M_{47}^{94}$ gefunden (Kapitel 8.4). Dort werden zwei verschiedene Strukturen vorgeschlagen. Bei beiden werden die Zweiblockcopolymermoleküle in die Lamellenmorphologie des BSM-Dreiblockcopolymers eingebaut. Im einen Fall (Abbildung 8-22 a) führt das zu einer echten Perforation, d.h. zu einer Durchlöcherung der B-Schicht und der beiden angrenzenden S-Lamellen durch einen Verbindungssteg der M-Schichten. Diese Struktur würde hier einen Kontakt der M- und T-Phasen bedeuten, was aufgrund ihrer Unverträglichkeit (siehe Tabelle 4-1) ungünstig ist. Der zweite Struktur-

vorschlag (Abbildung 8-22 b) sieht für BSM + BM-Mischungen zwei verschiedene M-Phasen vor, die durch S-Schichten getrennt werden. Das stellt für die perforierten Lamellen der Mischungen BSM + BT die einzige sinnvolle der beiden Möglichkeiten dar:

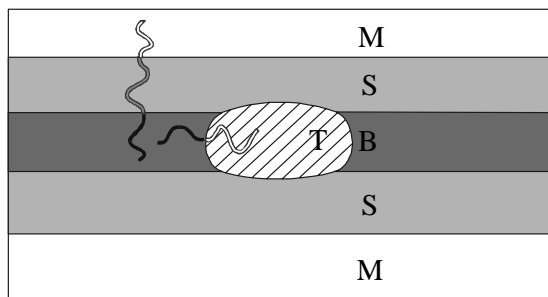


Abbildung 9-4. Schema des möglichen Querschnitts der perforierten lamellaren Überstruktur im Blend des Typs BSM + BT.

Der einzige Unterschied zu der Situation in Abbildung 8-22 b) sind die Unverträglichkeiten der verschiedenen Phasen untereinander. Das führt (vermutlich, nicht nachgewiesen, da die TEM-Auflösung nicht ausreicht) zu einer Umkehrung der Krümmung der B-T-Grenzfläche, da nun die Kontakte beider Phasen der perforierten Lamelle mit S ungünstig sind, diese untereinander aber nur eine geringe Unverträglichkeit haben. Der Querschnitt in Abbildung 9-4 erklärt auch, weshalb die Überstruktur so wenig BT-Zweiblockcopolymer enthält, da es lediglich die Einschlüsse in der B-Lamelle bildet.

Zusammenfassung

Die Mischungen des Typs SBT + SM entmischen aufgrund ihrer großen Gesamtunverträglichkeit in die reinen Blockcopolymere makroskopisch. Bei Mischungen SBM + ST ist die Gesamtunverträglichkeit kleiner und es gibt teilweise gemischte Domänen, die eine zentrosymmetrische Überstruktur aus Doppellamellen mit der Sequenz "SBM MBS st ts" bilden. Trotzdem bleibt auch hier Makrophasenseparation vorherrschend. Einzig in den Mischungen BSM + BT bildet sich bevorzugt eine geordnete Überstruktur, in der die B-Schichten der BSM-Lamellenstruktur durch runde Segmente aus T-Phasen unterbrochen sind.

Literatur

¹ Kimishima, K.; Jinnai, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 32, 2585 (1999)

10. Mischungen aus zwei Dreiblockcopolymeren

Verglichen mit den Mischungen aus Dreiblock- und Zweiblockcopolymeren der vorherigen Kapitel steigen bei Mischungen aus zwei verschiedenen Dreiblockcopolymeren die geometrischen Anforderungen an eine geordnete Überstruktur. Beide Blockcopolymermoleküle sind mit zwei Verknüpfungspunkten an Grenzflächen gebunden und von den insgesamt sechs Blöcken können alle oder nur einige gemeinsame Mischphasen bilden. Die ersten beiden Abschnitte dieses Kapitels behandeln Mischungen von jeweils chemisch gleichen Blockcopolymeren, die sich nur in der Länge ihres Mittelblocks unterscheiden, also $(ABC)_1 + (ABC)_2$. Im dritten Abschnitt werden bei gleichen Komponenten in gleicher Zusammensetzung die Sequenzen beider Polymere variiert: $BAC + ABC$. Im vierten Abschnitt schließlich wird neben der Sequenz auch eine Blockkomponente ausgetauscht, so daß der Typ $BAC + ABD$ resultiert.

10.1. $(SBM)_1 + (SBM)_2$ ¹

Es werden drei verschiedene Mischungen der beiden SBM-Dreiblockcopolymeren $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ und $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² aus $CHCl_3$ präpariert. In reiner Form bildet das erste Lamellen mit der Periodizität "SBM MBS", während der niedrige B-Gehalt des zweiten Dreiblockcopolymeren keine geschlossenen B-Lamellen mehr zuläßt und in einer lc-Morphologie Zylinder zwischen S- und M-Lamellen bildet. In den beiden B-ärmeren Mischungen werden Strukturen gebildet, die erkennbar auf der lc-Morphologie basieren. Dagegen entsteht in der B-reicheren Probe hauptsächlich die "knitting pattern"-Morphologie, die in Kapitel 1.3.1 erwähnt wird.

Tabelle 10-1. Mit TEM identifizierte Strukturen von Mischungen aus $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ und $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² in drei Zusammensetzungen ($CHCl_3$). (kp = "knitting pattern"-Morphologie; SBM-Lam. = Dreiblockcopolymerlamellen mit der Sequenz "SBM MBS"; lc = "lamella-cylinder"-Morphologie aus B-Zylindern an der Grenze zwischen S- und M-Lamellen.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBM _I	SBM _{II}	SBM _I	SBM _{II}	
$S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³ (I) + $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² (II)	82	18	75	25	viel kp, wenig SBM-Lam.
	50	50	60	40	Übergang kp - lc
	33	67	25	75	lc mit kp-Elementen

TEM-Abbildung 10-1 zeigt einen Ausschnitt der Probe mit 82 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$. Zu sehen ist deutlich die "knitting pattern"-Morphologie, bei der die Phasen S und M gewellte Schichten bilden und die ovalen B-Zylinder alternierend an der Schichtgrenze und quer durch die S-Schicht zwischen zwei Schichtgrenzen liegen. In der oberen rechten Ecke geht die Struktur in die reine SBM-Lamellenmorphologie von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ über, bei der die B-Phasen sich zu Lamellen schließen.

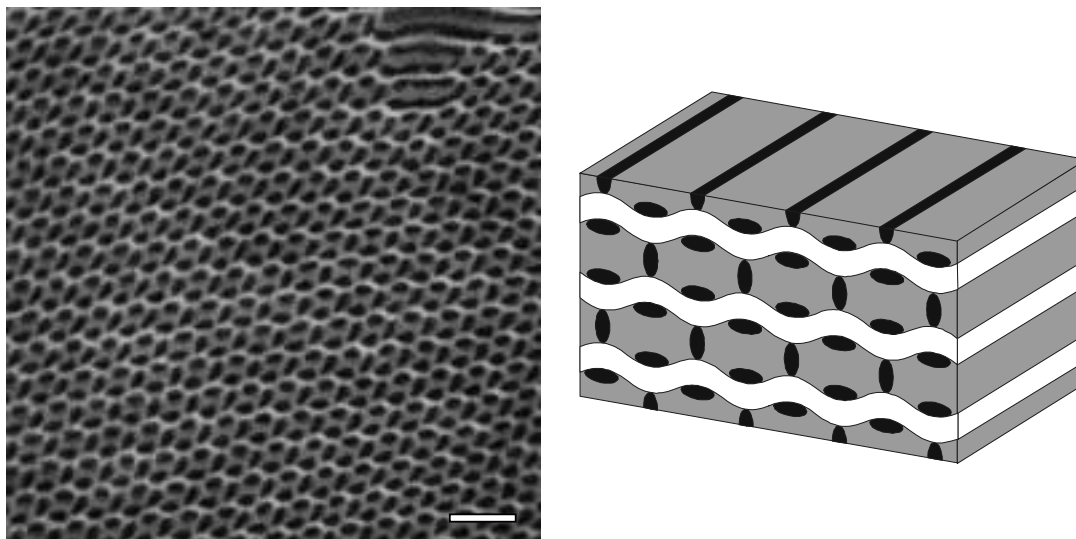


Abbildung 10-1. TEM-Abbildung der kp-Morphologie (ein kleiner Bereich lamellarer SBM-Morphologie ist oben rechts sichtbar) in der Mischung $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ (82 : 18 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der "knitting pattern"-Morphologie.

Die "knitting pattern"-Morphologie wurde zum ersten Mal von Stadler et al.^{2,3} bei einem reinen Dreiblockcopolymer mit hydriertem Mittelblock $S_{35}EB_{27}M_{38}^{121}$ beschrieben. Während das entsprechende nicht-hydrierte SBM-Dreiblockcopolymer eine lamellare Morphologie bildet, bei der die B-Lamellen durch leichte Ondulationen gestört sind, bildet der hydrierte Mittelblock die charakteristischen ovalen Zylinder in ihrer alternierenden Orientierung. Als Erklärung wird die Lage der Zusammensetzung an der Grenze zwischen den Stabilitätsbereichen der lamellaren und lamellar-zylindrischen (lc) Morphologie angegeben. In nicht-hydrierten SBM-Dreiblockcopolymeren wurde allerdings bisher auch in diesem Zusammensetzungsbereich noch keine kp-Morphologie gefunden.⁴

In Tabelle 10-2 ist die Zusammensetzung der Mischung mit kp-Morphologie und die eines von U. Breiner charakterisierten SBM-Dreiblockcopolymeren mit ähnlicher Zusammensetzung wiedergegeben, das in reiner Form Lamellen bildet. Da in der Probe der Mischung außer der kp-Morphologie noch kleine Bereiche der reinen SBM-Lamellen von $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ zu finden sind, ist in den kp-Domänen geringfügig mehr S und M und weniger B enthalten als in der gesamten Probe. Diese Abweichungen sind mit den eingeklammerten Größer- und Kleinerzeichen in Tabelle 10-2 angedeutet. Die B-Lamellen des

Polymers $S_{35}B_{27}M_{38}^{121}$ werden als teilweise onduziert beschrieben. Nichtsdestotrotz ist die Struktur eindeutig lamellar mit geschlossenen B-Schichten. Die Triebkraft für die kp-Bildung in der Mischung liegt daher nicht nur in der Zusammensetzung, sondern muß auf die unterschiedlichen B-Kettenlängen zurückgehen.

Tabelle 10-2. Volumenbrüche der kp-Überstruktur und eines lamellenbildenden SBM-Dreiblockcopolymers mit ähnlicher Zusammensetzung.

Polymer(e)	Struktur	ϕ_S	ϕ_B	ϕ_M
$S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (< 82 wt%) $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ (> 18 wt%)	kp	(>) 0,35	(<) 0,33	(>) 0,32
$S_{35}B_{27}M_{38}^{121}$ a)	SBM-Lam.	0,36	0,31	0,33

a) Synthetisiert und untersucht von U. Breiner.⁵

Die Lage des hydrierten kp-bildenden und nicht-hydrierten lamellaren Dreiblockcopolymers sind in Abbildung 10-2 in ein berechnetes Phasendiagramm eingetragen. Da Grenzflächenspannungen und Volumenbrüche der kp-bildenden Mischung nach Tabelle 10-2 der des nicht-hydrierten SBM-Dreiblockcopolymers $S_{35}B_{27}M_{38}^{121}$ entsprechen, markiert dessen Lage gleichzeitig die Lage des Blends (die unter Vernachlässigung der oben beschriebenen geringfügigen Abweichung der Lage der Blend-kp-Überstruktur entspricht). An der gleichen Stelle befindet sich also das lamellenbildende SBM-Dreiblockcopolymer und der kp-bildende Blend.

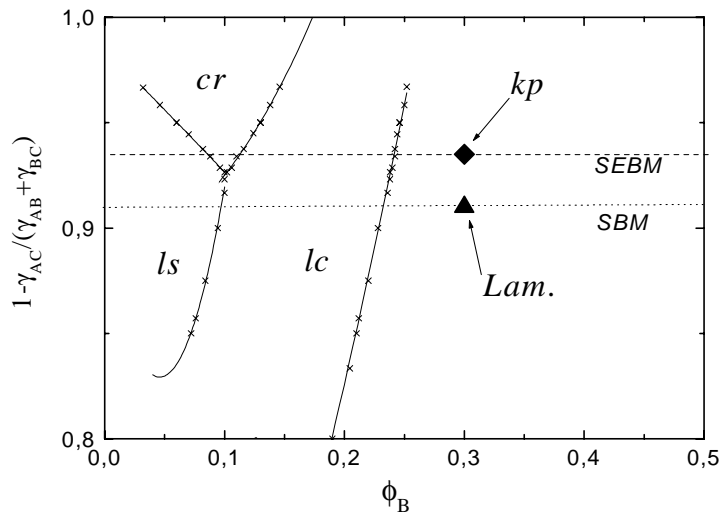


Abbildung 10-2. Phasendiagramm von ABC mit $\phi_A = \phi_C$.⁵ Eingezeichnet sind die beiden Polymere $S_{35}EB_{27}M_{38}^{121}$ (Raute) und $S_{35}B_{27}M_{38}^{121}$ (Dreieck). Die Lage der Mischung mit kp-Struktur entspricht (ungefähr) der von $S_{35}B_{27}M_{38}^{121}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen berechneten Stabilitätsgrenzen der verschiedenen Strukturen (siehe Kapitel 1.3.2)

Zwei Tatsachen sind an der "knitting pattern"-Morphologie bemerkenswert. Zum einen ist die Größe der Grenzflächen der ovalen B-Zylinder zu den beiden anderen Phasen sehr unterschiedlich. Insbesondere trifft das auf die Zylinder zu, die die S-Lamelle durchqueren und nur an ihren stark gekrümmten Enden mit der M-Lamelle in Kontakt treten. Da die Zahl der S-B- und M-B-Verknüpfungspunkte im Blend gleich ist, stehen den Ketten an der S-B-Grenzfläche mehr Fläche pro Kette zur Verfügung. Eine mögliche Erklärung sind die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen $\gamma_{SB} < \gamma_{MB}$ (nach Tabelle 4-2 in Kapitel 4). Dies trifft aber in gleicher Weise auf den kp-bildenden Blend wie auf das lamellenbildende SBM-Dreiblockcopolymer in Tabelle 10-2 zu, ist also keine Erklärung für das unterschiedliche Strukturbildungsverhalten.

Zum zweiten ist die Vielfalt der Längen der möglichen Wegstrecken durch die B-Phase der "knitting pattern"-Morphologie bemerkenswert. Die gerade Wegstrecke durch die B-Phase von einer Grenzfläche zur anderen ohne Kurven oder Rückfaltungen stellt die Länge eines gestreckten und daher ovalen B-Kettenknäuels dar. Die Länge eines Polymerknäuels wird durch seinen Fadenendenabstand beschrieben. Bei Lamellen stellt die Schichtdicke der B-Phase die Untergrenze dar, d.h. jede Kette muß mindestens einen Fadenendenabstand haben, der von einer Grenzfläche zur anderen reicht. Bei den B-Zylindern der lc-Morphologie ist es umgekehrt. Hier gibt es für kleine B-Knäuel zahlreiche Anordnungsmöglichkeiten, d.h. ein Großteil der B-Phase liegt in der Nähe beider Grenzflächen. B-Ketten mit großem Fadenendenabstand haben es dagegen schwerer, sich in dem begrenzten Volumen der Zylinder anzuordnen, ohne mit ihren Segmenten die Grenzflächen zu berühren. Dagegen bieten die ovalen Zylinder der kp-Morphologie an den Stellen maximaler Krümmung kurze Wege durch die B-Phase, während die breiten Seiten eher der lamellaren Form entsprechen. Das kommt den Erfordernissen der bimodalen Verteilung der B-Kettenlänge in der Mischung entgegen und ist eine mögliche Erklärung, weshalb in den hier untersuchten Blends eine "knitting pattern"-Morphologie gebildet wird. Lokal kommt es daher vermutlich zu einer (nicht nachweisbaren) partiellen Entmischung beider Polymere innerhalb eines ovalen Zylinders.

Diese Erklärung trifft nicht auf die ursprüngliche "knitting pattern"-Morphologie zu, da alle EB-Ketten des SEBM-Dreiblockcopolymers innerhalb einer engen, monomodalen Verteilung gleich lang sind. Wahrscheinlich spielt hier die schlechte Löslichkeit der EB-Phase verglichen mit dem nicht-hydrierten B eine Rolle. Wenn die EB-Knäuel *während der Strukturbildung*, also zum Zeitpunkt der Mikrophasenseparation unterschiedlich stark kollabiert sind, weisen ihre Fadenendenabstände *momentan* eine ebenfalls breite Verteilung auf. Damit wäre die kp-Morphologie hier kinetisch bedingt, d.h. auf eine strukturelle Weichenstellung beim Entstehungsprozeß zurückzuführen. In wie weit sie auch thermodynamisch stabil ist, kann hier wie bei den meisten Blockcopolymerstrukturen nicht abschließend geklärt werden.

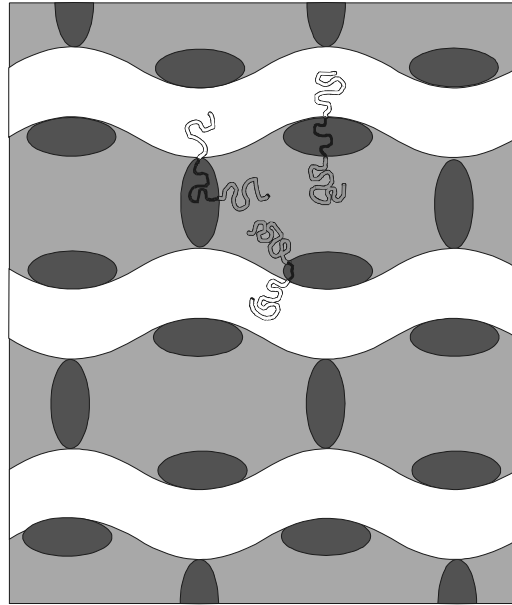
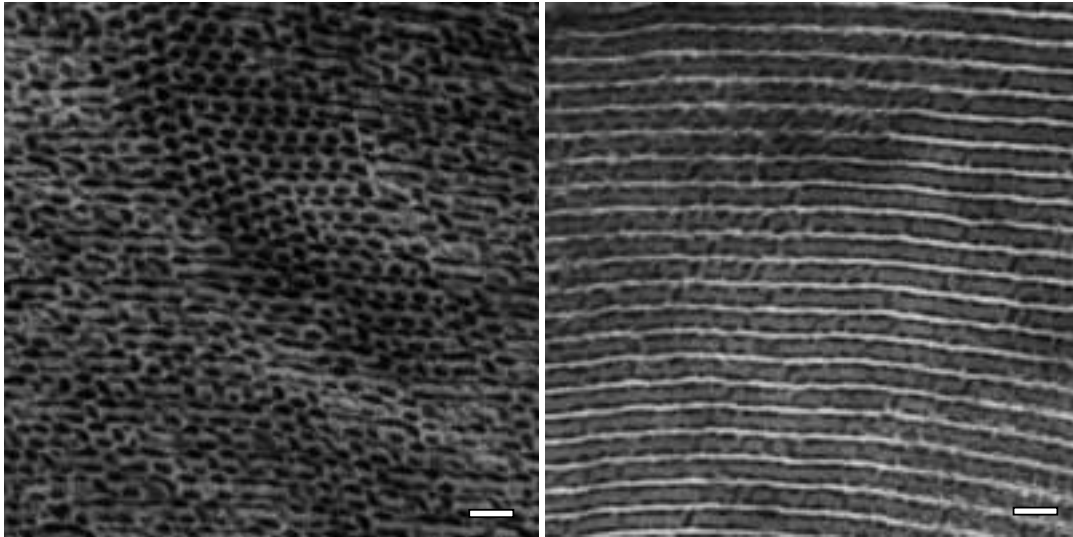


Abbildung 10-3. Querschnitt der "knitting pattern"-Morphologie mit der Lage einzelner Moleküle.

Da die Zusammensetzung der kp-Überstruktur geringfügig unter 82 wt% des symmetrischen Dreiblockcopolymers liegt, ist in den beiden Mischungen mit deutlich weniger $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ das lc-bildende Dreiblockcopolymer im Überschuß. Es kommt aber nicht zu einer Koexistenz makroskopisch getrennter Domänen der Überstruktur und der Überschußkomponente. Stattdessen erlaubt die Ähnlichkeit von lc- und kp-Morphologie einen kontinuierlichen Übergang. Abbildung 10-4 a) zeigt die Mischung mit 50 wt% beider Polymere. In der Mitte sind geordnete Bereiche zu sehen, in denen Zylinder versetzt zueinander in Reihen stehen, die deutlich größer als in der reinen lc-Morphologie sind und einen ovalen Querschnitt haben. Ansatzweise kommt es zu Überbrückungen der Lamellen, wie sie im "knitting pattern" regelmäßig erfolgen.



a)

b)

Abbildung 10-4. a) TEM-Abbildung der Mischung $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). b) TEM-Abbildung der Mischung $S_{33}B_{34}M_{33}^{153} + S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ (33 : 67 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm).

Eine weitere Verringerung des Anteils an symmetrischem SBM-Blockcopolymer führt zu einer Struktur, die noch mehr der reinen lc-Morphologie ähnelt. In Abbildung 10-4 b) ist eine Mischung mit 33 wt% $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ abgebildet. Nur noch vereinzelt kommt es zur Überbrückung der S-Lamelle durch schwarze B-Stege.

10.2. (SBT)₁ + (SBT)₂

Wie im vorherigen Abschnitt werden zwei SBT-Dreiblockcopolymeren gemischt, die sich nur in der Blocklänge des B-Mittelblocks unterscheiden. Beide Blockcopolymeren bilden für sich lamellare Morphologien. Dabei ist die B-Schicht von $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ aufgrund der kleinen B-Kettenlänge teilweise mit den anderen Phasen gemischt (siehe Kapitel 4.2.2.).

Statt einer gemeinsamen B-Mischphase bleiben beide Mittelblöcke getrennt in Lamellen unterschiedlicher Dicke. Die S- und T-Phasen bilden gemischte Lamellen derart, daß wie in der nicht-zentrosymmetrischen "ABC ca"-Struktur (Kapitel 8) A- bzw. C-Ketten des einen Polymers von der einen Seite kommen, die des anderen von der anderen Seite. Es

resultiert eine Lamellenfolge "...SBT tbs SBT tbs...".^{a)} Da beide B-Schichten unterschiedlich dick und damit unterscheidbar sind, ist die Sequenz nicht-zentrosymmetrisch. Dadurch vermeidet die Mischung den aufgrund der relativ hohen Grenzflächenspannung γ_{ST} ungünstigen S-T-Kontakt. Aus diesem Grund kann hier keine kp-Morphologie gebildet werden.

Tabelle 10-3. Mit TEM identifizierte Struktur der Mischung aus $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ und $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ ($CHCl_3$).

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	SBT _I	SBT _{II}	SBT _I	SBT _{II}	
$S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ (I) + $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ (II)	56	44	50	50	nicht-zentrosymm. Lam.

TEM-Abbildung 10-5 zeigt die Struktur der äquimolar zusammengesetzten Probe. Man erkennt die unterschiedlich starken B-Schichten, die sich in der Lamellenfolge abwechseln. Wie bereits in Kapitel 8 beschrieben, sind auch hier die typischen Stapeldefekte vorhanden. Die entgegengesetzt orientierten Domänen passen aufgrund der Nicht-Zentrosymmetrie nicht zusammen und bilden eine Domänengrenze, an der die beiden B-Schichten sich ablösen.

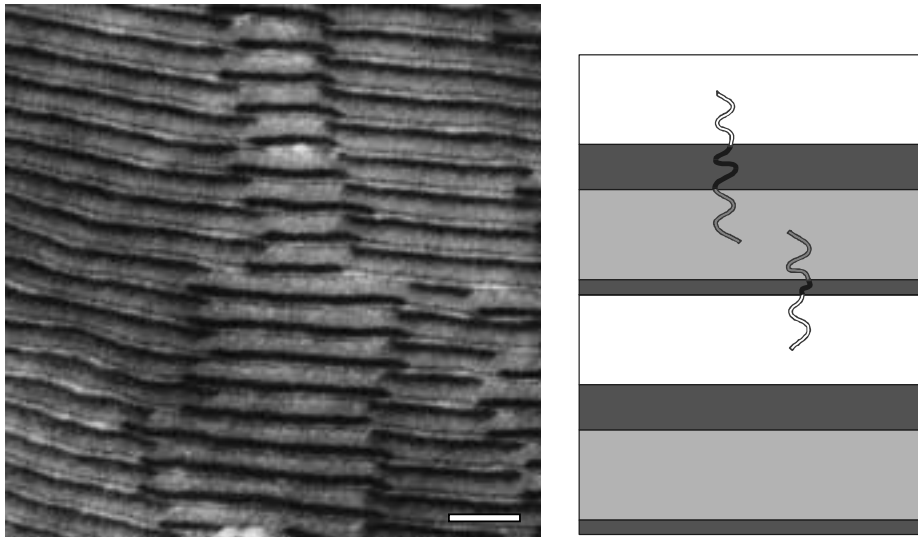


Abbildung 10-5. Links: TEM-Abbildung der Mischung $S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ + $S_{46}B_7T_{47}^{126}$ (56 : 44 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema der nicht-zentrosymmetrischen Lamellen mit Sequenz "TBS sbt" im Querschnitt.

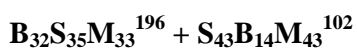
^{a)} Wie bei der Beschreibung der nicht-zentrosymmetrischen Lamellenstruktur "ABC ca" in Kapitel 8 werden hier zur Unterscheidung beider Polymere die Schichten des SBT-Dreiblockcopolymer mit niedrigeren

Auf den ersten Blick entfällt die von Leibler, Gay und Erukhimovich⁶ (Kapitel 8.1) als Triebkraft beschriebene unterschiedliche Streckung der Ketten, da die beiden S- bzw. T-Ketten die gleiche Grenzfläche haben. Allerdings hat die dünne B-Schicht des $S_{46}B_7T_{47}$ ¹²⁶ keine scharfen Grenzflächen, wie durch dynamisch-mechanische Analyse in Kapitel 4.2.2 nachgewiesen wurde. Vielmehr ist sie mit den beiden übrigen Phasen durchmischt, weshalb die S- und T-Ketten eine andere Streckung aufweisen als die eines stark entmischten SBT-Dreiblockcopolymeren. Vermutlich ist der Unterschied nicht so stark, wie in der Mischung SBT + ST, aber er reicht aus, um die nicht-zentrosymmetrische Lamellenfolge mit der Periode "SBT tbs" und umgekehrt zu bilden.

Die Zusammensetzung der Struktur "SBT ts" war in Kapitel 8.3 mit 55 mol% $S_{33}B_{33}T_{33}$ ¹⁶⁰ und 45 mol% $S_{47}T_{53}$ ¹⁰³ bestimmt worden, d. h. die Dreiblockcopolymerketten standen dort dichter auf den Grenzflächen als die des Zweiblockcopolymeren. Die nicht-zentrosymmetrische Struktur mit $S_{46}B_7M_{47}$ ¹²⁶ hat hingegen gleiche molare Anteile beider Polymere, denn in der Probe mit entsprechender Bruttozusammensetzung ist kein überschüssiges Polymer einer Sorte vorhanden. Der zusätzliche kurze Mittelblock bewirkt demnach ein dichteres Zusammenrücken der an ihn gebundenen S- und T-Ketten verglichen mit dem ST-Zweiblockcopolymer, so daß jetzt die Ketten beider Polymere annähernd gleich dicht auf den Grenzflächen stehen. Der Unterschied der Kettendichte ist so klein, daß er innerhalb des Fehlerbereichs der Methode liegt, also nicht durch größere Domänen einer reinen Komponente nachgewiesen werden kann; er reicht aber aus, um als Triebkraft für die Bildung der nicht-zentrosymmetrischen Schichtstruktur zu dienen.

10.3. BSM + SBM

Das Dreiblockcopolymer $B_{32}S_{35}M_{33}$ ¹⁹⁶, das in reiner Form aus $CHCl_3$ neben wenig Lamellen hauptsächlich eine core-shell-Doppelgyroidmorphologie bildet, wird mit zwei verschiedenen SBM-Dreiblockcopolymeren gemischt, nämlich mit $S_{43}B_{14}M_{43}$ ¹⁰² und mit $S_{33}B_{34}M_{33}$ ¹⁵³. Obwohl sie aus den gleichen chemischen Bausteinen bestehen, stellen deren Verknüpfungen besondere Ansprüche an die Morphologie einer Überstruktur, um alle oder zumindest einige der Blöcke in gemischten Phasen anordnen zu können.



Molekulargewicht mit kleinen Buchstaben "sbt" benannt.

In einer Probe mit je 50 wt% der Blockcopolymeren $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$, von der ein Ausschnitt in TEM-Abbildung 10-6 wiedergegeben ist, kommt es zu einer makroskopischen Entmischung eines Teils des reinen $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ in lc-Morphologie. Das übrige SBM-Dreiblockcopolymer bildet mit dem BSM-Dreiblockcopolymer eine Überstruktur aus verzerrten B-Zylindern. Die Phasen S und M der Überstruktur können dabei nicht unterschieden werden. Da eine regelmäßige Anordnung von getrennten S- und M-Phasen durch die unterschiedliche Molekülgeometrie schwierig ist, bildet sich um die B-Zylinder vermutlich eine partiell gemischte Phase. Die geringere Unverträglichkeit von S und M sorgt wahrscheinlich für eine unvollständige Mikrophasenseparation der beiden Phasen zu einem relativ späten Stadium der Probenpräparation. Dadurch werden die B-Zylinder verzerrt und verlieren ihren kreisrunden Querschnitt.

Der Übergang beider Strukturen und die Einlagerung einzelner Zylinder in die lc-Morphologie im Ausschnitt der TEM-Abbildung 10-6 zeigt, daß die Zylinder bevorzugt an S-Lamellen stoßen und diese unterbrechen, während die M-Lamellen zwischen den Zylindern weiterlaufen. Dies ist im Schema rechts dargestellt.

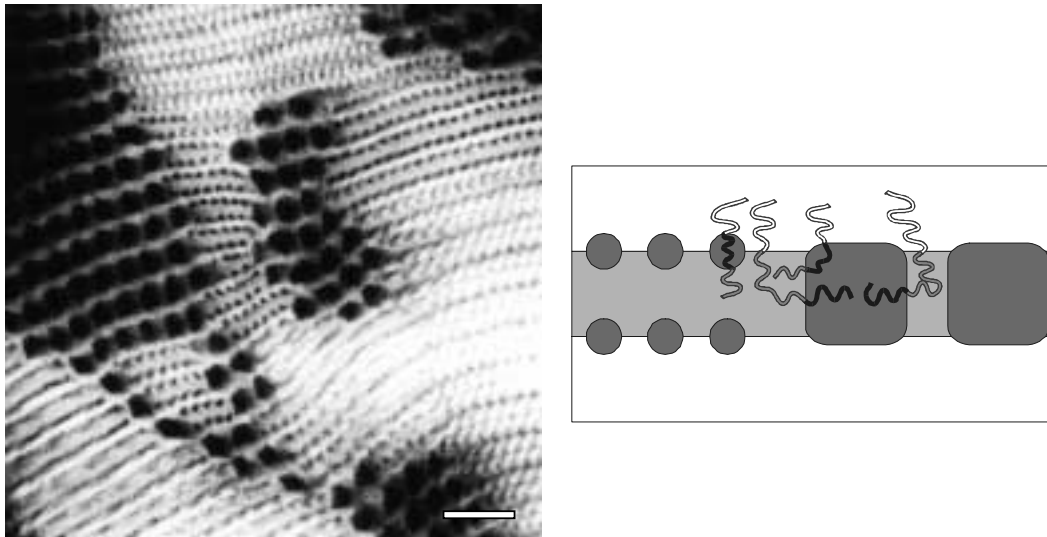
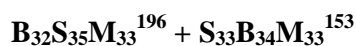


Abbildung 10-6. Links: TEM-Abbildung der $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ + $S_{43}B_{14}M_{43}^{102}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Schema des Übergangs einer lc-Lamelle in eine Reihe der gemischten, verzerrten Zylinder.



Zu geordneten Überstrukturen kommt es in Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$. Bei einem größeren Anteil des BSM-Dreiblockcopolymeren bilden sich Lamellenstrukturen mit unterschiedlichen Schichtsequenzen aus. Überwiegt dagegen das

SBM-Dreiblockcopolymer, so entsteht eine Überstruktur, die sowohl aus Lamellen als auch aus Zylindern aufgebaut ist.

Tabelle 10-4. Mit TEM identifizierte Strukturen von Mischungen aus $B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ und $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ ($CHCl_3$). (Doppellam. = lamellare Überstruktur mit Zentrosymmetrie; nzs.-Lam. = lamellere Überstruktur mit Nicht-Zentrosymmetrie; well.-Lam. = gestörte Lam.-Struktur mit gewellten B-Lamellen; Lam.-Zyl. = Überstruktur aus Doppellamellen und Zylinderreihen.)

Polymere	wt%		mol%		Struktur
	BSM	SBM	BSM	SBM	
	79	21	75	25	Doppellam. und nzs.-Lam.
$B_{32}S_{35}M_{33}^{196}$ + $S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$	56	44	50	50	viel well.-Lam., wenig Lam.-Zyl.
	50	50	44	56	well.-Lam., Lam.-Zyl.
	30	70	25	75	Lam.-Zyl.

Bei einer Blendzusammensetzung von 75 mol% BSM-Dreiblockcopolymer und 25 mol% SBM-Dreiblockcopolymer entstehen lamellare Überstrukturen aus allen drei Phasen. Dabei koexistieren zwei verschiedene Sequenzen miteinander. Eine sieht man vorwiegend in TEM-Abbildung 10-7 a) als Farbfolge "schwarz-weiß-schwarz-grau-weiß-grau". Sie gehört der Lamellenperiode "B-M-B-S-M-S". Deutlich sind die alternierenden Abstände der schwarzen B-Schichten. In dem in Abbildung 10-7 b) gezeigten Ausschnitt kann man hauptsächlich die zweite Lamellensequenz sehen, bei der die B-Schichten in gleichmäßigem Abstand liegen. Die Farbfolge "schwarz-weiß-grau" entspricht der Periode "B-M-S".

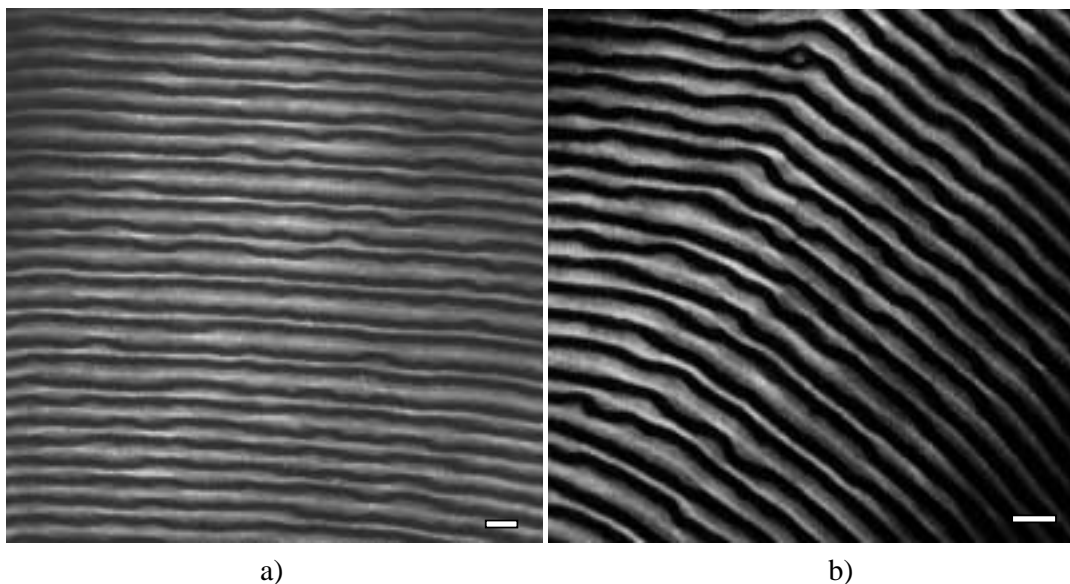


Abbildung 10-7. TEM-Abbildung der Mischung $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (70 : 30 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4). a) Vorwiegend zentrosymmetrische Sequenz "B-M-B-S-M-S" (Balken = 100 nm). b) Vorwiegend nicht-zentrosymmetrische Sequenz "B-S-M" (Balken = 100 nm).

Beide Lamellenabfolgen sind in Abbildung 10-8 schematisch dargestellt. Die Überstruktur mit der Periode -B-M-B-S-M-S- (links) besteht aus Doppelschichten beider Polymere "SBM MSB" und "BSM MSB". Dabei liegen die S-B-Verknüpfungspunkte beider Moleküle auf den gleichen Grenzflächen und beide S- und B-Ketten mischen in gemeinsamen S- bzw. B-Lamellen. Die M-Ketten bilden reine M-Lamellen von jeweils nur einer Polymersorte. Da in der Mitte jeder M-Lamelle eine Spiegelebene liegt, ist die Sequenz zentrosymmetrisch.

In der zweiten Überstruktur mit der Periode -B-S-M- (Abbildung 10-8 rechts) bestehen alle drei Phasen aus den Ketten beider Polymersorten. Die Polymere beider Sorten sind alle in die jeweils gleiche Richtung orientiert, weshalb die Sequenz nicht-zentrosymmetrisch ist.

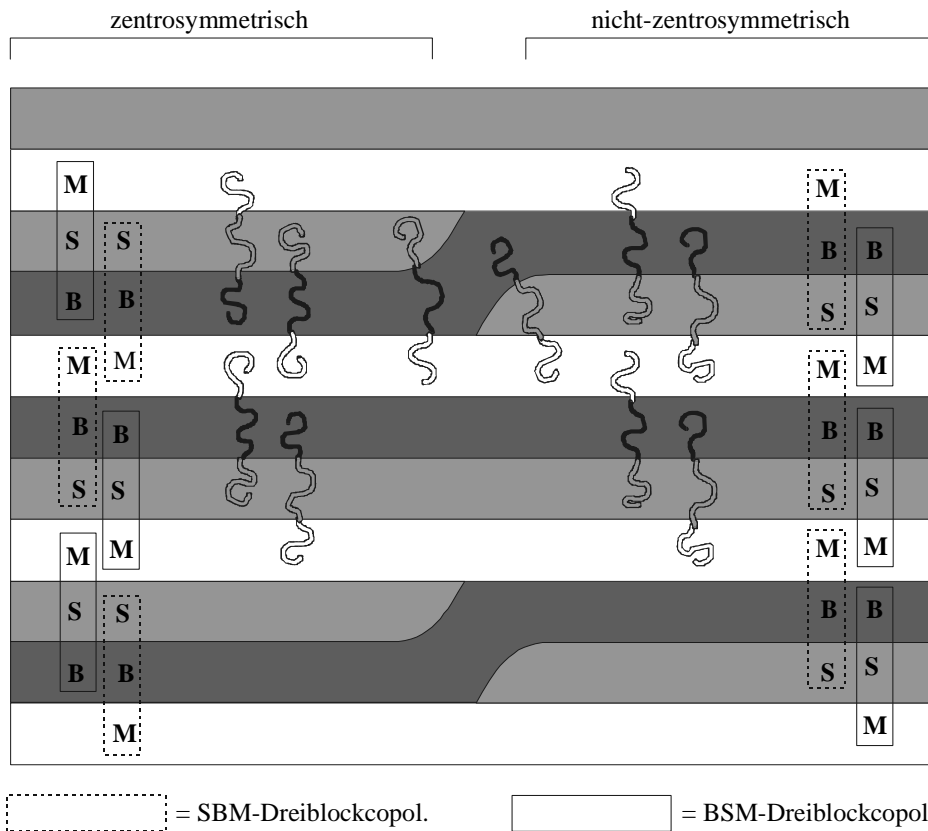


Abbildung 10-8. Schema der zentrosymmetrischen und nicht-zentrosymmetrischen lamellaren Überstruktur aus den symmetrischen SBM- und BSM-Dreiblockcopolymeren sowie des Übergangs beider Sequenzen, bei dem jede zweite S-Lamelle unterbrochen wird.

Am Übergang zwischen beiden Schichtfolgen wird jede zweite S-Lamelle unterbrochen und auf der gegenüber liegenden Seite der B-Lamelle fortgeführt. Die B-Lamelle folgt in einem wellenartigen Verlauf dieser Unterbrechung. Der Übergang pflanzt sich senkrecht zu den Lamellen fort, weshalb Stapel der gleichen Sequenz aneinander stoßen. Diese Korrelation der Lamellenorientierung entsteht während der Bildung der Struktur. In Kapitel 4 wurde nachgewiesen, daß verschiedene lamellare Strukturen aus reinen Dreiblockcopolymeren nach einem Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus entstehen, bei dem das Wachstum senkrecht zu den Lamellen viel schneller erfolgt als parallel zu ihnen. Dies trifft auch hier zu, wobei ein einmal erfolgter Einbaufekt sich während des Wachstums als Stapeldefekt fortpflanzt.

In TEM-Abbildung 10-7 b) sind außerdem Defekte zu sehen, bei denen zwei entgegengesetzt orientierte nicht-zentrosymmetrische Lamellenstapel aneinanderstoßen. Wie im nachstehenden Schema gezeigt, sind hier alle S-Schichten unterbrochen. Gleiche Defekte treten auch bei den nicht-zentrosymmetrischen "SBT ts"-Strukturen auf (siehe Kapitel 8), wobei dort statt der S-Schichten die Mittelblocklamellen aus B-Phase unterbrochen sind.

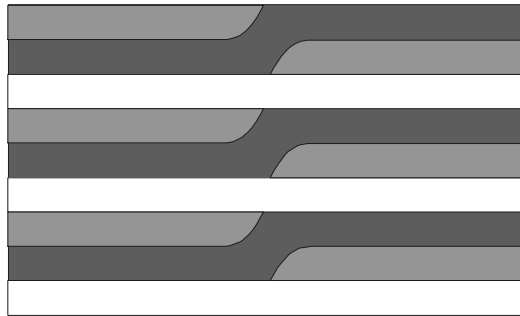


Abbildung 10-9. Übergang zwischen beiden entgegengesetzt orientierten Lamellenstapeln der nicht-zentrosymmetrischen Sequenz. Jede S-Lamelle wird unterbrochen.

Gemäß der in Abbildung 10-8 gezeigten Molekülanordnungen in den beiden lamellaren Strukturen sollte man eine äquimolare Zusammensetzung erwarten. Tatsächlich jedoch liegen in der Probe die Blockcopolymermoleküle in einem Zahlenverhältnis von 3:1 vor, die reine lamellare BSM-Struktur mit der Schichtfolge "BSM MSB" wird aber nicht beobachtet. Dies läßt sich nur unzureichend mit den unterschiedlichen mittleren Grenzflächenspannungen beider Polymere erklären. Zwar weisen die Werte der über beide Grenzflächen gemittelten Flory-Huggins-Parameter (die über $\gamma \sim \chi^{1/2}$ miteinander verknüpft sind) mit $\chi_{BSM} = 0,030$ und $\chi_{SBM} = 0,068$ in die richtige Richtung. Danach erfordern die Grenzflächen, die durch die BSM-Moleküle verlaufen, weniger Energie, weshalb deren Ketten sich stärker in ihre entropisch günstigere Knäuelkonformation entfalten können und entsprechend mehr Grenzfläche pro Block belegen. Allerdings ist der Einfluß der χ -Parameter

auf die lamellare Schichtdicke, die proportional zur Dichte der Ketten an der Grenzfläche ist, mit $D \sim \chi^{1/6}$ gering (siehe Kapitel 1.2.2). Daher erklärt der Unterschied der Grenzflächenspannungen nicht die ungleiche Zusammensetzung der lamellaren Überstrukturen.

Ebenfalls nicht mit den Molekülpositionen aus Abbildung 10-8 zu erklären ist die Zunahme der Stapeldefekte bei Erhöhung des SBM-Dreiblockcopolymeranteils. In Abbildung 10-10 sind Ausschnitte der Proben mit 50 und 44 wt% SBM-Dreiblockcopolymer wiedergegeben. In a) ist die Probe mit RuO_4 kontrastiert. Man erkennt die schwarz gefärbte Grenzfläche der gerade durchgehenden M-Schichten und die gewellten weißen B-Schichten. Die wellenförmigen Defekte der B-Lamellen, die den Übergang zwischen verschiedenen Schichtfolgen darstellen, sind hier zum dominierenden Strukturelement geworden. An einigen Stellen der mit OsO_4 kontrastierten TEM-Abbildung 10-10 b) erreichen sie eine maximale Konzentration.

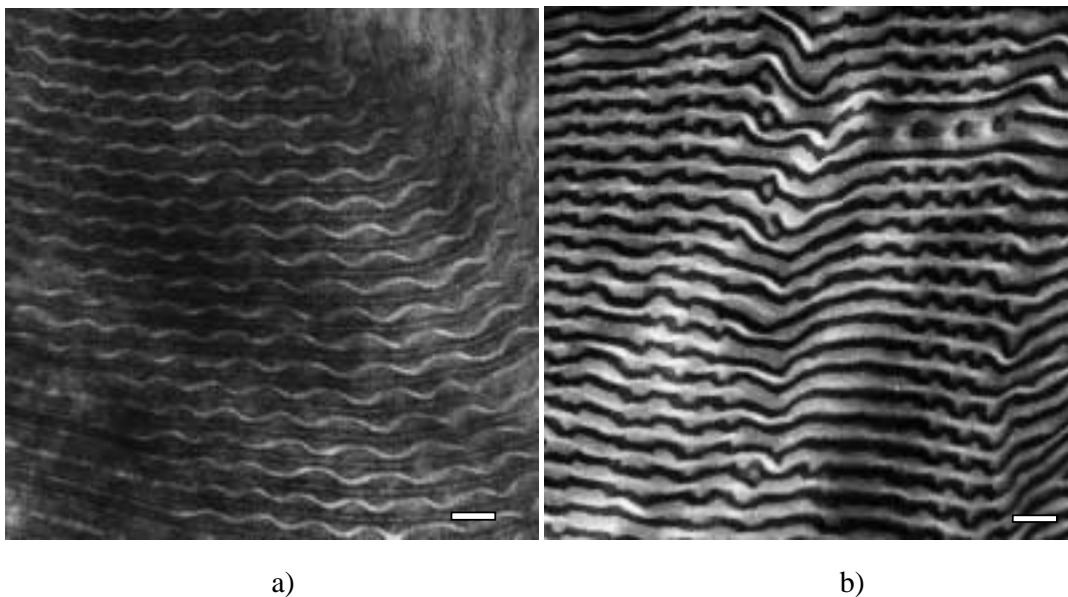


Abbildung 10-10. TEM-Abbildungen von Mischungen $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (CHCl_3). a) (50 : 50 wt%) (RuO_4 , Balken = 100 nm). b) (44 : 56 wt%) (OsO_4 , Balken = 100 nm)

Die strikte Zuordnung von Zentrosymmetrie bzw. Nicht-Zentrosymmetrie der Lamellensequenz geht bei dieser gewellten Lamellenstruktur verloren, da eine einfache Verschiebung parallel zu den Lamellen die Sequenzsymmetrie umkehrt, wie Abbildung 10-11 zeigt. Die parallele (a) oder antiparallele (b) Korrelation der "Defekte", also der Unterbrechung der S-Lamelle, bestimmt die Symmetrie.

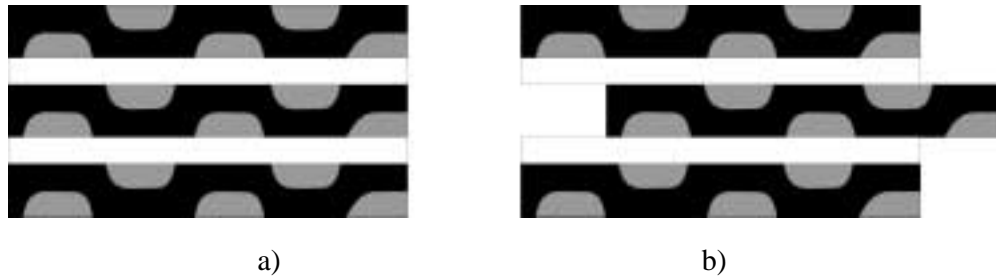


Abbildung 10-11. Schema der gewellten Lamellenstruktur mit maximaler "Defekt"-Dichte und unterschiedlichen Korrelationen der "Defekte": a) nicht-zentrosymmetrische Sequenz, b) zentrosymmetrische Sequenz.

In der oberen rechten Ecke von Abbildung 10-10 b) ist ansatzweise eine weitere Struktur aus B-Zylindern zu sehen, die bei 70 wt% SBM-Dreiblockcopolymer ausschließlich gebildet wird. Ein Ausschnitt dieser Probe ist in Abbildung 10-12 gezeigt. In dieser lamellar-zylindrischen Morphologie liegen Reihen aus B-Zylindern zwischen B-Doppelschichten. In der Mitte der Doppelschichten liegt eine Lamelle aus M-Phase, die ausschließlich vom SBM-Dreiblockcopolymer stammt (SBM MBS).

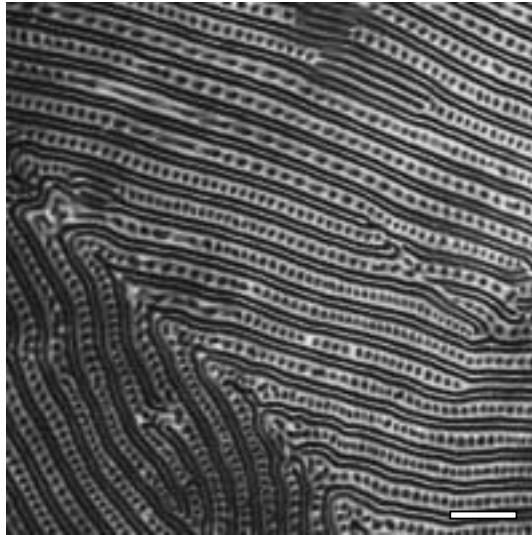


Abbildung 10-12. TEM-Abbildungen der Mischung $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{33}B_{34}M_{33}^{153}$ (30 : 70 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 250 nm)

Die Struktur, die die Zylinder umgibt, kann nicht exakt aufgeklärt werden. Da die Innenseite der Doppelschichten aus M besteht, muß auf beiden Außenseiten eine S-Schicht liegen. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie sich die anderen M-Phasen neben den B-Zylindern anordnen können. Zum einen können, wie in Abbildung 10-13 a) gezeigt, zwischen den B-Zylindern von S vollkommen umschlossene M-Zylinder liegen. Da das SBM-Dreiblockcopolymer einen direkten B-M-Kontakt erfordert, der hier nicht vorliegt, werden B- und M-Zylinder ausschließlich vom BSM-Dreiblockcopolymer gebildet. Zum anderen können die M-Phasen Grenzflächen zu den B-Zylindern enthalten, wie Abbildung 10-13 b)

beschreibt. Dadurch ist es beiden Polymersorten möglich, mit ihren Ketten sowohl zu den M- als auch zu den B-Zylindern beizutragen. Die erforderliche Verformung unter Aufgabe des kreisrunden Zylinderquerschnitts wird hauptsächlich von den M-Zylindern geleistet, da ihre Grenzflächenspannung mit der S-Phase geringer ist als die der B-Zylinder.

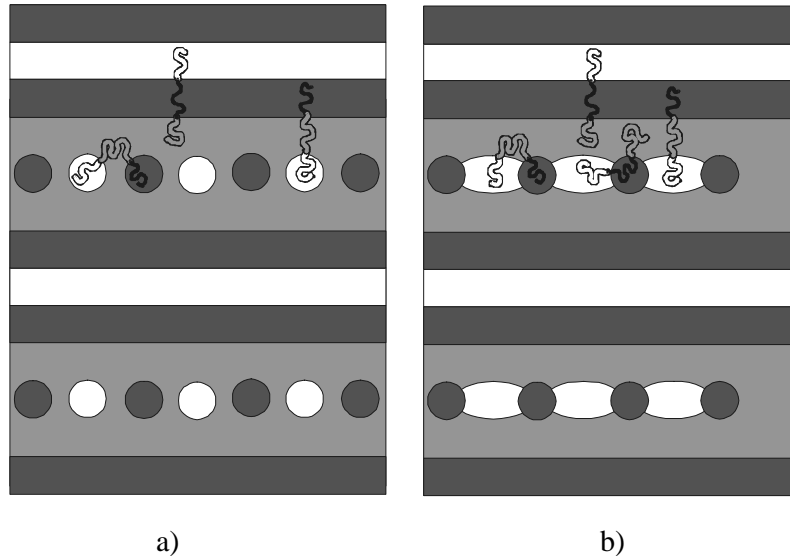


Abbildung 10-13. Schema der Zylinder-Lamellen-Überstruktur in der Mischung BSM + SBM mit zwei möglichen Strukturen der S- und M-Phasen: a) Die B- und M-Zylinder werden nur vom BSM-Dreiblockcopolymer gebildet. b) Es gibt einen Kontakt zwischen den B- und M- Zylindern. Dadurch können beide aus Ketten beider Polymere bestehen.

10.4. BSM + SBT

Es wird eine Mischung mit je 50 wt% der Blockcopolymeren $B_{32}S_{35}M_{33}$ ¹⁹⁶ und $S_{33}B_{33}T_{33}$ ¹⁶⁰ ($CHCl_3$) untersucht. Wie in der vorherigen Mischung ist es möglich, daß sich beide S-B-Verknüpfungspunkte auf einer gemeinsamen Grenzfläche anordnen. Allerdings sind die Phasen M und T unverträglich, so daß sie keine gemeinsame Mischphase bilden können. Daher scheidet eine nicht-zentrosymmetrische Lamellenstruktur wie in Abbildung 10-8 rechts aus. Dagegen ist eine zentrosymmetrische Lamellenabfolge wie in Abbildung 10-8 links möglich, da die M- und T-Schichten im Inneren einer Doppelschicht liegen würden : "SBT TBS" und "BSM MSB".

Wie man in Abbildung 10-14 a) und b) sehen kann, wird in der Tat eine gemischte Überstruktur gebildet. Sie besteht allerdings nicht aus zentrosymmetrischen Lamellen, sondern aus einer cokontinuierlichen Struktur mit Gyroidsymmetrie. Daneben koexistieren in der Probe Domänen der beiden reinen Lamellenmorphologien, die in Abbildung 10-14

a) zu erkennen sind: links oben die gleichmäßigen Abstände der BSM-Struktur und links unten die durch den Abbau der T-Phase paarweise angeordneten B-Lamellen der SBT-Struktur.

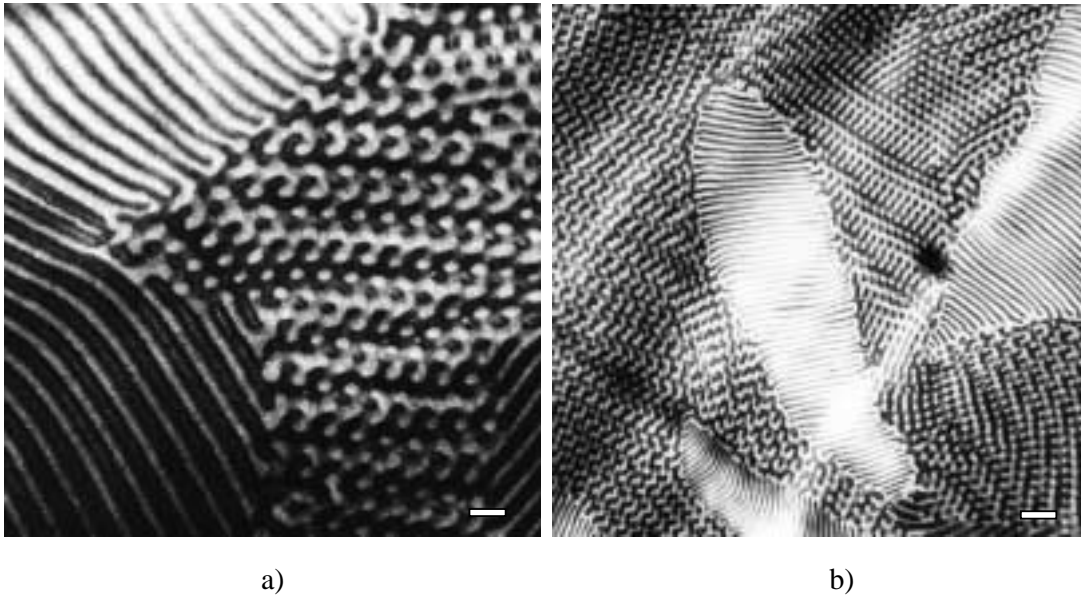


Abbildung 10-14. TEM-Abbildungen der Mischung $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4)
 a) Ausschnitt mit allen drei Strukturen (Balken = 100 nm); b) Übersichtsaufnahme (Balken = 250 nm).

Die Koexistenz *beider* reinen Blockcopolymerstrukturen läßt sich nicht mit der Zusammensetzung der Probe erklären, da nur eine Komponente im Überschuß vorliegen kann. Statt dessen muß von einer kinetischen Ursache ausgegangen werden, d.h. die Umwandlung einer oder mehrerer anfangs schnell gebildeter Strukturen in stabilere ist zu langsam, um vollständig zu erfolgen. Dabei sind zwei Möglichkeiten denkbar:

- Die kokontinuierliche Überstruktur ist zuerst entstanden, aber sie ist instabil und daher später in die reinen Komponenten zerfallen. Die eingeschränkte Beweglichkeit der beiden Polymermoleküle im späteren Stadium der Präparation verhindert die vollständige Entmischung.
- Die reinen Lamellenstrukturen entstehen zuerst, ausgelöst durch Konzentrationsfluktuationen. Sie können später aufgrund der eingeschränkten Molekülbeweglichkeit nicht mehr mit dem anderen Blockcopolymer mischen und die Überstruktur bilden.

Die Übersichtsaufnahme in TEM-Abbildung 10-14 b) erlaubt eine Entscheidung zwischen beiden vorgeschlagenen Mechanismen. Zu erkennen ist eine von Mischstruktur umgebene Lamellendomäne des BSM-Dreiblockcopolymers mit ihren charakteristisch gleichen Abständen der schwarzen B-Schichten (Periode "BSM MSB"). Wäre diese Domäne durch Zerfall der Mischstruktur hervorgegangen, so müßte in unmittelbarer Nachbarschaft auch

eine Domäne des anderen Polymers existieren, denn die Moleküle des beim Zerfall ebenfalls freigesetzten SBT-Dreiblockcopolymers können in diesem Stadium der Probenpräparation nicht mehr frei in der Probe diffundieren, da die Phasengrenzflächen der umgebenden Überstruktur Diffusionsbarrieren darstellen. Statt dessen ist die Domäne bis auf die untere Ecke fast vollständig von der Überstruktur umgeben. Daraus folgt, daß die Domänen der reinen Lamellenmorphologien beider Polymere aus einer ungeordneten Lösung mit hoher Molekülbeweglichkeit entstanden sind und sich gleichzeitig oder anschließend zwischen ihnen die gemischte Überstruktur bildete. Die reinen Lamellen-domänen stellen also entsprechend des zweiten Szenarios übriggebliebene Reste dar, während die Überstruktur stabil bezüglich des Zerfalls in die Komponenten ist. Auffällig ist, daß von den beiden in CHCl_3 normalerweise gebildeten Strukturen von BSM hier nur die lamellare Überstruktur entsteht, nicht aber der core-shell-Doppelgyroid. Vermutlich wächst die Lamellenmorphologie schneller als der reine BSM-Doppelgyroid, welcher selbst langsamer entsteht als die Mischstruktur.

Die Aufklärung der genauen Geometrie der kokontinuierlichen Überstruktur wird durch die Tatsache erschwert, das von den vier verschiedenen Phasen nur eine, nämlich die schwarze B-Phase sichtbar gemacht werden kann. In Abbildung 10-14 a) erkennt man im Inneren der schwarzen Netzwerkstruktur eine dünne helle Phase (besonders an den senkrecht geschnittenen Kanälen, die als kleine schwarze Kreise erscheinen). Die B-Doppelschichten der SBT-Lamellenstruktur mit ihrer ebenfalls hell sichtbaren dünnen T-Schicht in der Mitte gehen direkt in diese Netzwerkkanäle über. Die B-Phase des kokontinuierlichen Netzwerks stellt daher die Hülle um den T-Kern einer core-shell-Struktur dar.

Die Ansichten entsprechen Projektionen eines *einfachen* Gyroidgitters, wie der Vergleich einer Detailaufnahme mit der Simulation⁷ (Abbildung 10-15) zeigt. Wie in den Doppelgyroidgittern in Kapitel 7 lassen sich auch hier bei den Gitterorientierungen, die gegenüber der Schnittebene leicht geneigt sind, Übergänge zwischen typischen Ansichten beobachten. Charakteristisch für die Gyroidstruktur ist wieder der Übergang zwischen Ansichten der [110]-Projektion in verschiedenen Höhen der Elementarzelle. (siehe Beschreibung von Abbildung 7-14 in Kapitel 7).

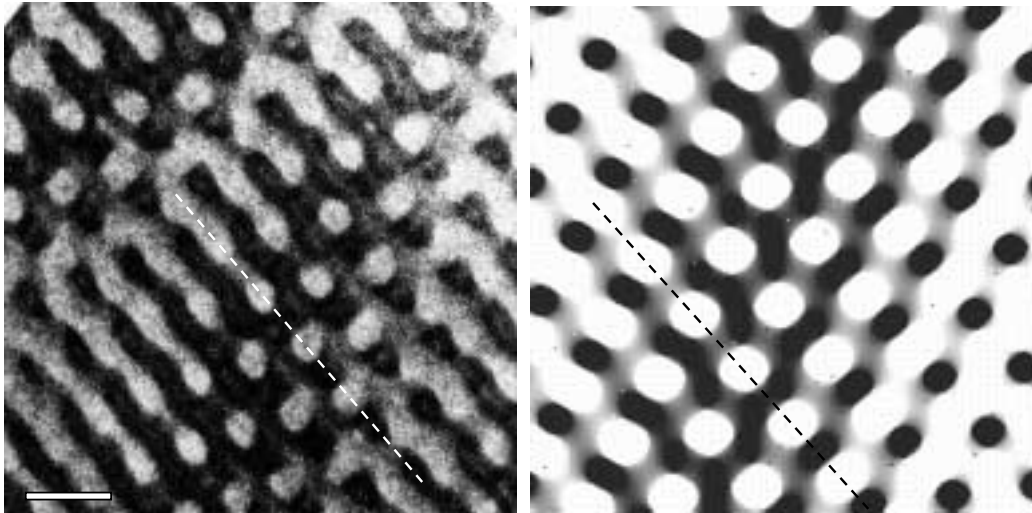


Abbildung 10-15. Links: TEM-Abbildung von $B_{32}S_{35}M_{33}^{196} + S_{33}B_{33}T_{33}^{160}$ (50 : 50 wt%) ($CHCl_3$, OsO_4 , Balken = 100 nm). Rechts: Simulation der einfachen Gyroidmorphologie in $[0,67; 0,73; 0,11]$ -Projektion ^{a)} (simulierte Schnittdicke: 26 % der Elementarzelle, Höhe der Schnittmitte in der Elementarzelle: 30 %)

Simuliert wird eine einfache Gyroidstruktur unter Vernachlässigung der inneren hellen T-Phase. Die Struktur ist um eine Achse, die ungefähr von rechts oben nach links unten läuft, gegenüber der $[110]$ -Orientierung gekippt. Dadurch werden die typischen Ausschnitte der Elementarzelle in dieser Projektionsrichtung nur kurz durchlaufen. Links oben liegt der Schnitt auf einer Höhe, bei der die Streben des Gyroidgitters senkrecht zur Schnittebene liegen und als kleine runde Querschnitte erscheinen. In der Mitte erreicht der Schnitt eine Höhe in der Elementarzelle, bei der die Kanäle vornehmlich parallel orientiert sind und als Gitter mit verzerrt hexagonalen "Fenstern" erscheinen. (Das hier fehlende zweite Teilgitter eines Doppelgyroiden würde auf dieser Höhe die "Fenster" senkrecht durchstoßen, wie in Abbildung 7-14.) In der rechten unteren Ecke schließlich hat das Gitter wieder eine senkrechte Orientierung und bildet erneut kleine runde Projektionen.

Eine Eigenschaft dieser Orientierung des Gyroidgitters ist, daß die Projektionen der senkrechten Streben einer Ebene nicht auf einer Linie mit denen der sich darunter befindenden Ebene liegen, sondern gerade zwischen diesen Linien liegen. Eine Linie, auf der die senkrechten Gitterstreben einer Höhe liegen, ist in sowohl in der TEM-Aufnahme als auch in der Simulation mit einer gestrichelten Linie markiert. Die bemerkenswert gute Übereinstimmung beweist die Gyroidstruktur.

^{a)} Auch hier gilt wie in Kapitel 7, daß es sich bei der Projektionsrichtung streng genommen nicht um Miller-Indices handelt, da diese definitionsgemäß ganzzahlig sind.

Auf die Struktur außerhalb der B-Gyroidhülle läßt sich nur indirekt schließen, da sowohl S wie auch M hell erscheinen und nicht unterscheidbar sind. Auf den TEM-Bildern in Abbildung 10-14 ist zu erkennen, daß die hellen und dunklen Bereiche zu einander invers sind und gleich große Bereiche füllen. Die Grenzfläche zwischen schwarzer B-Hülle und weißer S- und M-Phase trennt also zwei gleich große Volumina, die beide der Gyroidsymmetrie entsprechen. (Eine Gyroidfläche muß nicht notwendigerweise eine Minoritätsphase von einer Matrix trennen, vielmehr läßt sich ein Teilgitter des Doppelgyroiden durch Anschwellen seines Volumens auf 50 vol% bringen und unter Erhaltung der Symmetrie weiter, bis es die Fläche des anderen Teilgitters bildet und die ehemalige Matrix nun das Gyroidnetzwerk darstellt.)

Innerhalb der B-Hülle befindet sich ebenfalls mit Gyroidsymmetrie ein Kern aus T-Phase. Auf der Außenseite muß die B-Hülle daher in Kontakt zu einer S-Phase stehen (vorgegeben durch die Verknüpfung der Blöcke des SBT-Moleküls). Wie bei der zentrosymmetrischen Lamellenüberstruktur im vorherigen Kapitel mischen sich die S-B-Verknüpfungspunkte beider Polymere auf einer Grenzfläche, nämlich der, die 50 vol% des Raumes in zwei gleiche Gyroiden trennt. Wie B formt also auch S einen einfachen Gyroiden. Aufgrund der Verknüpfung der Blöcke des BSM-Moleküls muß sich die M-Phase im Inneren des S-Gyroiden befinden, auch wenn sie in den TEM-Abbildungen nicht sichtbar ist (die Kontrastierung mit RuO₄ ist hier nicht erfolgreich). Es ist sehr wahrscheinlich, daß die M-Phase in der Gyroidhülle ebenfalls einen Kern-Gyroiden bildet.

Nach diesen Überlegungen besteht die co-kontinuierliche Überstruktur wie in Abbildung 10-16 skizziert, aus drei Gyroidflächen, die die vier Phasen T, B, S und M von einander trennen. Zwischen den von beiden Polymeren gebildeten B- und S-Phasen liegt eine Fläche, die zwar gekrümmt ist, aber idealerweise eine mittlere Krümmung gleich null hat, da sie zwei spiegelsymmetrische Halbvolumina gleicher Größe trennt. In jeder Raumhälfte liegt ein Teilgitter eines Doppelgyroidnetzwerkes, von denen das in der B-Hälfte mit T gefüllt ist, das in der S-Hälfte mit M.

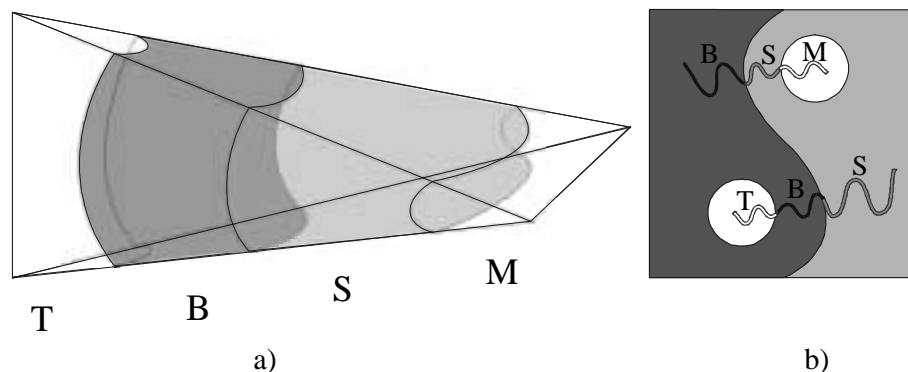


Abbildung 10-16. Schemata der Vier-Phasen-Gyroidstruktur: a) Keilmodell nach Milner (siehe Kapitel 1.2.2), b) symbolischer Querschnitt.

Da in der untersuchten Probe beide reinen Komponenten neben der Überstruktur vorliegen, kann nicht aus der Präsenz einer eventuellen Überschußkomponente auf die Zusammensetzung der Überstruktur geschlossen werden. Da in der Mischung mit je 50 wt% mehr BSM-Lamellen als SBT-Lamellen vorkommen, hat letzteres einen größeren Anteil an der Überstruktur.

Zusammenfassung

Mischungen aus zwei SBM-Dreiblockcopolymeren mit unterschiedlichem B-Anteil bilden die "knitting pattern"-Morphologie. Da ein reines SBM-Dreiblockcopolymer mit ähnlicher Bruttozusammensetzung Lamellen bildet, bewirkt der Einfluß der unterschiedlich langen B-Ketten die Bildung dieser Struktur. In der "knitting-pattern"-Morphologie bildet die Mittelblockphase ovale Zylinder, deren unterschiedliche Krümmungen den Bedürfnissen beider Kettensorten entspricht. Dagegen mischen die B-Blöcke von zwei SBT-Dreiblockcopolymeren mit unterschiedlichem B-Gehalt nicht, sondern bilden alternierende Lamellen, was zu einer nicht-zentrosymmetrischen Schichtsequenz führt.

Zwei gleich zusammengesetzte Dreiblockcopolymere BSM und SBM bilden je nach Mischungsverhältnis Überstrukturen aus Lamellen oder aus Lamellen und Zylinderreihen. Die rein lamellaren Überstrukturen bestehen sowohl aus zentrosymmetrischen Schichtfolgen mit getrennten M-Lamellen als auch aus nicht-zentrosymmetrischen Sequenzen, bei denen alle drei Phasen gemischte Lamellen bilden. Bei Zusammensetzungen zwischen den lamellaren und der lamellar-zylindrischen Überstruktur häufen sich die Übergänge zwischen den verschiedenen Lamellensequenzen, was zu wellenartigen Formen der Schichten führt. Die Symmetrie dieser Defekte wird diskutiert. Schließlich wird eine Struktur aus Doppellamellen des SBM-Dreiblockcopolymeren gebildet, die sich mit Zylinderreihen abwechseln. Zwei verschiedene Anordnungen der Polymere um die Zylinder werden diskutiert.

Die Mischung BSM + SBT bildet eine Überstruktur, bei der die vier Phasen durch drei Gyroidgrenzflächen getrennt werden. Die Phasen M und T bilden die beiden Teilgitter einer Doppelgyroidmorphologie, während S und B jeweils die Hälfte des Matrixvolumens füllen. Neben dieser kokontinuierlichen Überstruktur kommt es zur Separation der beiden reinen Blockcopolymeren in ihrer lamellaren Morphologie. Der Verlauf der Strukturbildung wird anhand der Lage der Domänen diskutiert.

Literatur

- ¹ Goldacker, T.; Abetz, V.; *Macromol. Rapid Commun.* 20, 415 (1999)
- ² Breiner, U.; Krappe, U.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 567 (1996)
- ³ Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E.L.; Stadler, R. *Macromolecules* 31, 135 (1998)
- ⁴ Ott, H. laufende Arbeiten zur Dissertation
- ⁵ Breiner, U. *Dissertation Mainz* (1996)
- ⁶ Leibler, L.; Gay, C.; Erukhimovich, I. *Europhys. Lett.* 46 (4), 549 (1999)
- ⁷ <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/software/temsim/index.htm>

Summary

Block copolymers are materials with fascinating properties. Above all their ability to self-organize into regular and complicated morphologies in the balance of thermodynamic and kinetic driving forces is the focus of attention. Whereas the structures of binary and ternary block copolymers are subject of numerous theoretical and experimental studies, the aim of this work is the investigation of superstructures in blends of different block copolymers. The achieved increase of complexity and of degrees of freedom is promising in view of mechanisms and driving forces of structure formation, particularly since the superstructure competes with macroscopic demixing. Moreover, structures are possible that on principle cannot exist in pure triblock copolymers.

At first a series of different diblock and triblock copolymers consisting of polystyrene (S), polybutadiene (B), poly(methyl methacrylate) (M) and poly(tert-butyl methacrylate) (T) were synthesized via sequential anionic polymerization and characterized regarding their molecular properties. Samples of the pure and mixed polymers were prepared by casting from different solvents and by press-moulding and extrusion. Their structures were characterized mainly by transmission electron microscopy (TEM), furthermore by small angle x-ray scattering (SAXS) and dynamical-mechanical analysis (DMA). With some samples the influence of the casting solvent was investigated systematically and explanations given by the Hildebrand solubility parameters. A molecular interpretation is given for all identified structures.

A crucial feature of block copolymer morphologies is the curvature of the interfaces. Curvature, i.e. the reciprocal of the radius of a corresponding circle governs the geometry of the morphology. It results from the asymmetry of the volume requirements of polymer coils on both sides of the interface(s). In pure block copolymers the volume requirements are related to the volume fractions of the components. The structure formation can further be affected by selective solvents due to asymmetric swelling. This occurs in pure triblock copolymers as well as in block copolymer blends. The choice of solvent can govern the curvature at the moment of microphase separation. An example is the blend of an SBT triblock and a BT diblock copolymer in a certain composition, which forms exclusively a core-shell double gyroid morphology when cast from toluene and core-shell cylinders when cast from MEK (butanone). Chloroform, which has solvent properties in between generates both coexisting superstructures.

A difference between the solubilities of the total molecules prevents the formation of a superstructure and leads to macroscopic separation before microphase separation of their

blocks. This is the case in nearly all combinations of different diblock copolymers (AB + AC).

If two or more interfaces are present, the asymmetry of volume requirement of the polymer chains can be caused by different interfacial tensions. For example a pure symmetrically composed BSM triblock copolymer shows a core-shell double gyroid structure, where the interfaces are bent towards the core domains of B phase. This structure was identified by simulation of TEM projections.

Asymmetry between the two interfaces in a ternary system can be realized by the asymmetry between the number of polymer chains. This is possible in mixtures of two block copolymers, which contain similar parts in their block sequences like ABC + AB. A and B blocks can mix in common phases whereby the volume requirement at the A-B interface becomes larger than at the B-C interface. Both interfaces curve and form so-called core-shell structures, where the core domains of C phase are covered by B shells that are embedded in an A matrix. By variation of the composition the corresponding core-shell structures of all known binary block copolymer morphologies could be found. For example the curvature of the core-shell double gyroid of the pure BSM triblock copolymer mentioned above caused by asymmetric interfacial tensions was compensated by addition of a BS diblock copolymer. First of all a lamellar structure results. On further increase of the BS content the curvature now bends towards the other direction and the original double gyroid is inverted. The B phase no longer forms the two core lattices but the matrix of the double gyroid superstructure surrounding the S shells with their M cores inside.

Besides the mixing ratio the composition the polymers themselves affects the curvature. This is the case in a mixture of a symmetric SBM triblock copolymer and an asymmetric SB diblock copolymer containing more S. The resulting superstructure consists of M cylinders surrounded by four smaller and thus stronger curved B cylinders instead of a closed B shell. In this blend the interfacial tensions plays a part as well. Because a pure SBM triblock copolymer with the same overall composition shows a different morphology, the described structure can be attributed to the mixing effects mentioned above.

The essential feature of these structures for the energetical explanation of ABC + AB-blends is the existence of two different types of B chains. One type bridges the B domains from one interface to the other (triblock chains), the other type has free chain ends (diblock chains). The free energy of such mixed B domains has been calculated by Birshtein et al. and was often found to be lower than the reference state of both pure domains (macroscopical demixing). The mixing entropy of both chain types is discussed as the driving force for the superstructure formation.

In a blend of two SBM triblock copolymers which differ only by the length of their middle blocks all three types of polymer blocks can form common phases. The junction points between the blocks arrange on common interfaces and therefore the interfaces bear equal chain numbers. At a certain composition the "knitting pattern" morphology is formed as a superstructure. Herein the B domains are cylinders with oval cross-section which enables the long and short B chains to build up their favored curvature.

In a blend of an SBM and a BSM triblock copolymer the structure formation is more complicated due to the different connectivity of the blocks. According to the composition layer structures with different sequences, wavy lamellae or alternating arrangements of layers and cylinders were observed. This can be interpreted as a combination of different driving forces like asymmetrical interfacial tensions and chain numbers per interface.

The SBM + BSM situation is distantly related to the blend SBT + BSM except for the incompatibility of T and M. Hence these phases form the single gyroid lattices of a double gyroid morphology. They are covered by a shell of B in the case of T and by a shell of S in the case of M. These two shells touch each other at a third gyroid surface. It is larger than the other two interfaces because it bears twice the number of chains.

Lamellar superstructures without curvature are possible, if the junction points are separated on different interfaces. In a mixture of an SBT triblock and an ST diblock copolymer the S and T chains of both polymers are mixed in S and T layers, respectively. The chains of one polymer are tethered at one interface, the others at the opposite interface. Due to the different interfacial tension of both interfaces, the chain stretching is different. Therefore the interpenetration is asymmetric, which causes an entropic gain according to calculations of Leibler, Erukhimovich et al. Since this is the case in all S and T lamellae, a polar or non-centrosymmetric sequence "... SBT TS SBT TS ..." is formed.

In general the superstructures of all blends were found to be of a determined composition. If the overall composition of the blend differs from that, the excess polymer is separated in its pure morphology. Often more than one superstructure exist for a given polymer combination. If the blend composition is in between, both superstructures coexist in the blend sample. Moreover kinetic effects like different growth rates or selective swelling with the solvent often influence the formation of a structure.

The investigation of mixtures of different block copolymers reveals besides new ways to well-known structures a variety of new morphologies and broadens the understanding of their structure formation by systematic variation of different parameters. It represents a consistent development in the ongoing research on block copolymers and their properties.

Verwendete Abkürzungen

(100)	=	Miller-Indizes, die eine Schar von Flächen im Kristallgitter bezeichnen
[100]	=	Miller-Indizes, die eine Richtung (Vektor) im Kristallgitter angeben
2Φ	=	makroskopische Entmischung in zwei reine Phasen
a	=	Segmentlänge [nm]
a, b, c	=	Basisvektoren einer Elementarzelle in Richtung der kristallographischen Achsen
a, b, c	=	Kristallographische Achsen, auch Länge der Elementarzelle
A, B, C,...	=	allgemein für Polymerblöcke, -phasen
ABC	=	ternäres Dreiblockcopolymer aus den Blöcken A, B und C.
B	=	Polybutadienblock, -phase
bcc	=	kubisch innenzentrierte Kugelpackung (<u>b</u> ody <u>c</u> entered <u>c</u> ubic)
C	=	C-Flächenzentriertes Bravaisgitter
CMC	=	konstante mittlere Krümmung (<u>c</u> onstant <u>m</u> ean <u>c</u> urvature)
cps	=	→ fcc
cs-	=	<u>c</u> ore- <u>s</u> hell-
D	=	Langperioden zwischen Struktureinheiten (hier meistens Lamellen) einer Morphologie [nm]
d_{hkl}	=	Abstand der durch die Millerschen Indizes (hkl) gekennzeichneten Gitterebenen [nm]
DMA	=	<u>d</u> ynamisch- <u>m</u> echanische <u>A</u> nalyse
DMTA	=	<u>d</u> ynamisch- <u>m</u> echanische <u>T</u> hermo <u>a</u> nalyse
E'	=	Speicheryoungmodul [Pa]
E''	=	Verlustyongmodul [Pa]
EB	=	Poly(<u>e</u> thylen- <u>c</u> o- <u>b</u> utylen)-block, -phase (hydriertes Polybutadien)
F	=	Flächenzentriertes Bravaisgitter
F	=	freie Energie [kJ]
fcc, cps	=	kubisch dichteste (flächenzentrierte) Kugelpackung (<u>f</u> ace <u>c</u> entered <u>c</u> ubic, oder <u>c</u> losed <u>p</u> acked <u>s</u> pheres)
F_{el}	=	Konformationsentropie von Polymerketten an einer Grenzfläche (= <u>e</u> lastische Energie)
F_{int}	=	Grenzflächenenthalpie von Polymerketten an einer Grenzfläche (<u>i</u> nterfacial)
g	=	Gittervektor im reziproken Raum
G'	=	Speicherschermodul [Pa]
G''	=	Verlustschermodul [Pa]

GPC	=	Gelpermeationschromatographie
hkl	=	Zahlentripel, das als Millersche Indizes Ebenen (hkl) oder Richtungen [hkl] im Kristallgitter beschreibt
hT	=	Homopoly(tert-butylmethacrylat)
I	=	(1) Innenzentriertes Bravaisgitter (2) Polyisoprenblock, -phase
ISP	=	Polyisopren-block-polystyrol-block-polyvinylpyridin-Dreiblockcopolymer mit 2- oder 4-Vinylpyridin
k, k'	=	Wellenvektor von eingehender und gestreuter Strahlung [nm^{-1}]
kp	=	knitting-pattern-Dreiblockcopolymermorphologie
lc	=	lamellar-zylindrische Dreiblockcopolymermorphologie, der Mittelblock bildet Zylinder (lamellar-cylindrical)
ll	=	rein lamellare Dreiblockcopolymermorphologie
ls	=	lamellar-sphärische Dreiblockcopolymermorphologie, der Mittelblock bildet Kugeln
M	=	Polymethylmethacrylatblock, -phase (= PMMA)
MEK	=	Methylethylketon = Butanon
M_n	=	Zahlenmittel des Molekulargewichts
mol%	=	Molprozent
M_w	=	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n	=	(1) Anzahl der Polymerketten im betrachteten System (2) Ordnung eines Streusignals
N, N_A	=	Polymerisationsgrad, Polymerisationsgrad des Polymers A
OBDD	=	Blockcopolymermorphologie, bei der eine Phase zwei Netzwerke bildet, die dem Diamantgitter entsprechen (ordered bicontinuous double diamond)
ODT	=	Übergang zwischen ungeordnetem und phasensepariertem Zustand bei Blockcopolymeren (order disorder transition)
P	=	(1) Polyvinylpyridinblock, -phase (2- und 4-Substitution) (2) Primitives Bravaisgitter
PMMA	=	Polymethylmethacrylat, -phase
q	=	Betrag des Streuvektors [nm^{-1}]
q	=	Streuvektor
rt	=	Raumtemperatur
S	=	Polystyrolblock, -phase
S(q)	=	Streuungsfunktion
SAI	=	Polystyrol-block-poly((4-vinylbenzyl)dimethylamin)-block-polyisopren-Dreiblockcopolymer
SAXS	=	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray Scattering)

Verwendete Abkürzungen

SB	=	Polystyrol-block-polybutadien-Zweiblockcopolymer
SBM	=	Polystyrol-block-polybutadien-block-polymethylmethacrylat-Dreiblockcopolymer
SBP	=	Polystyrol-block-polybutadien-block-polyvinylpyridin-Dreiblockcopolymer
SBT	=	Polystyrol-block-polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat)-Dreiblockcopolymer
SCF	=	self-consistent field theory (eine Methode zur Berechnung freier Energien von Polymerketten)
SEBM	=	Polystyrol-block-poly(ethylen-co-butylen)-block-polymethylmethacrylat-Dreiblockcopolymer
SEP	=	Polystyrol-block-poly(ethylen-alt-propylen)
SI	=	Polystyrol-block-polyisopren-Zweiblockcopolymer
SIM	=	Polystyrol-block-polyisopren-block-polymethylmethacrylat-Dreiblockcopolymer
SIP	=	Polystyrol-block-polyisopren-block-polyvinylpyridin-Dreiblockcopolymer
SSL	=	strong segregation limit
T	=	(1) Poly(tert-butylmethacrylat)-block, -phase; (2) auch Temperatur [°C oder K]
tan δ	=	E'/E'' bzw. G'/G''
TEM	=	Transmissionselektronenmikroskopie
T _g	=	Glasübergangstemperatur [°C]
THF	=	Tetrahydrofuran
vol%	=	Volumenprozent
w _A	=	Gewichtsbruch der Komponente A
WSL	=	weak segregation limit
wt%	=	Gewichtsprozent
Zyl.	=	Zylindermorphologie (hexagonal angeordnet)
α, β, γ	=	Winkel der Achsen in Kristallgittern
χ_{AB}	=	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen A und B
ϕ_A	=	Volumenbruch der A-Phase
γ_{AB}	=	Grenzflächenspannung zwischen den Polymerphasen A und B [J/m ²]
λ	=	Wellenlänge [nm]
θ	=	Streuwinkel [rad]
ρ	=	Dichte [g/cm ³]
ρ_e	=	Elektronendichte [mol/cm ³]
ω	=	Frequenz, mit der mechanisch angeregt wird [rad/s]