

## 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<sup>a)</sup> 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 Blockcopolymermorphologien 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 Lösungseigenschaften zwischen beiden liegende Chloroform erzeugt beide Überstrukturen koexistent.

Resultiert aus der Selektivität des Lösungsmittels eine stark unterschiedliche Gesamtlöslichkeit der beiden Blockcopolymere, 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 Blockcopolymere 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-Dreiblockcopolymer, 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-Zweiblockcopolymer entsteht eine Krümmung in die entgegengesetzte Richtung und die

---

<sup>a)</sup> Wenn es nicht ausdrücklich erwähnt wird, sind im Folgenden mit dem Wort "Dreiblockcopolymer" immer ternäre Dreiblockcopolymere gemeint und nicht ABA-Dreiblockcopolymere.

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 Bruttozusammensetzung 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.