

**Untersuchungen zum
Orientierungsverhalten von
Zwei- und Dreiblockcopolymeren
in oszillierenden Scherfeldern**

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

Stefan Stangler

geboren in Memmingen

Bayreuth, 2002

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und
Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Tag der Einreichung: 15. Mai 2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 11. Oktober 2002

Prüfungsausschuß:	Prof. Dr. G. Krausch	(Vorsitzender)
	PD Dr. V. Abetz	(1. Gutachter)
	Prof. Dr. H. W. Schmidt	(2. Gutachter)
	PD Dr. M. Gradzielski	
	Prof. Dr. R. Schobert	



Danksagung

*So fuhr ich auf der tiefen, weiten See hinaus,
mit einem Schiff und dem kleinen Trupp
Gefährten, die mich noch nie verließen
Dante, „Die göttliche Komödie“*

Mein besonderer Dank gilt PD V. Abetz in erster Linie für die Betreuung dieser Arbeit, aber auch dafür, dass er in schwierigen Zeiten den Stadler-Arbeitskreis zusammengehalten hat.

Bei meinen zwischenzeitlichen Adoptivdoktorvätern Prof. G. Krausch und Prof. A.H.E. Müller möchte ich mich dafür bedanken, dass sie sich meiner angenommen haben.

Allen Beteiligten am Sonderforschungsbereich 481 danke ich für ihre stete Diskussionsbereitschaft. Im Besonderen die Diskussionen mit Prof. H. Brand und G. Auerhammer lieferten viele wichtige (theoretische) Denkanstöße.

Den Gebrauch der FT-Rheologie verdanke ich den lehrreichen Besuchen bei PD M. Wilhelm (MPI Mainz).

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Grundlagen zur anionischen Polymerisation und Rheologie, die von Prof. R. Stadler und allen Ehemaligen gelegt wurden.

Bettina-dafehltnocheinkomma-Saur und Ulrich-dashabichdochgleichgesagt-Theissen gebührt mein Respekt und Dank für das Korrekturlesen und für viele hilfreiche Layouttipps.

Ich danke Astrid Göpfert für die Probenpräparation und TEM-Messungen, Holger Schmalz für die Hilfe bei Computerproblemen, Mabel Graf für die NMR-Betreuung, Kirsten Markgraf und Alexander Böker für die GPC-Messungen, außerdem natürlich auch allen weiteren nicht genannten Arbeitskreismitarbeitern, Laborkollegen und Sekretärinnen.

Meiner Familie, meinen Freunden und Weggefährten danke ich für den Rückhalt und die aufmunternden Worte: ohne euch hätte ich es nie geschafft.

Erklärung:

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbständig verfasst und ich habe dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner habe ich nicht versucht, andersweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, 10.5.02

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Stangler', with a stylized, flowing script.

(Stefan Stangler)

Abkürzungsverzeichnis

AB	Blockcopolymer aus zwei verschiedenen Monomeren
ABC	Blockcopolymer aus drei verschiedenen Monomeren
Abb.	Abbildung
a_T	Verschiebungsfaktor
B	Polybutadien
$CDCl_3$	deutero-Chloroform
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DOP	Diocetylphthalat
DPE	1,1-Diphenylethylen
FT-	Fouriertransformierte (Rheologie)
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G_e^0	Plateaumodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
IS	Polyisopren- <i>block</i> -polystyrol
ISV	Polyisopren- <i>block</i> -polystyrol- <i>block</i> -poly(2-vinylpyridin)
K	Kelvin
lim	Grenzwert
log	dekadischer Logarithmus
M_c	Molekulargewicht ab dem Verschlaufungen auftreten können
M_e	Molekulargewicht zwischen Verschlaufungspunkten
M_n	Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung
M_w	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung
MMA	Methylmethacrylat
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
ODT	Ordnungs-Unordnungs-Übergang (order-disorder-transition)
OOT	Ordnungs-Ordnungs-Übergang (order-order-transition)
P	Poly-
Regime 1	Frequenzbereich in dem nur senkrechte Orientierung auftritt
Regime 2	Frequenzb. in dem zuerst senkrechte, dann parallele Orientierung auftritt
Regime 3	Frequenzb. in dem zuerst transversale, dann parallele Orientierung auftritt
Regime 4	Frequenzb. in dem nur parallele Orientierung auftritt

SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
S	Polystyrol
SI	Polystyrol- <i>block</i> -polyisopren
SIM	Polystyrol- <i>block</i> -polyisopren- <i>block</i> -poly(methylmethacrylat)
T	Temperatur
T_{ref}	Referenztemperatur
T_g	Glastemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
T_{ODT}	Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur
T_{OOT}	Ordnungs-Ordnungs-Übergangs-Temperatur
V	2-Vinylpyridin
WLF	Williams-Landel-Ferry-(Theorie)
wt %	Gewichtsanteil (in Prozent)
χ	Wechselwirkungsparameter
δ	Phasenwinkel
ϕ	Volumenanteil
μ	azimuthaler Winkel
γ	Deformation
η	Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
ρ	Dichte
σ	Spannung
τ	Relaxationszeit
ω	Frequenz
2D-SAXS	zweidimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung

Inhaltsverzeichnis

<i>1</i>	<i>Einleitung</i>	3
1.1	Mikroskopische und makroskopische Ordnung in Blockcopolymeren.....	4
1.2	Ziel der Arbeit	11
1.3	Literatur	12
<i>2</i>	<i>Synthese und Charakterisierung</i>	<i>16</i>
2.1	Polymersynthese.....	16
2.1.1	Lebende Polymerisation	16
2.1.2	Anionische Polymerisation.....	16
2.1.3	Monomere und Initiatoren für anionische Polymerisation	17
2.1.4	Mechanismus der anionischen Polymerisation	18
2.1.5	Reinigung der Monomere und Reagenzien	19
2.1.6	Synthese der SI und IS Zweiblockcopolymeren.....	21
2.1.7	Synthese der SIM Dreiblockcopolymeren.....	22
2.1.8	Synthese der ISV Dreiblockcopolymeren	23
2.2	Charakterisierung.....	24
2.3	Literatur	27
<i>3</i>	<i>Methoden der Strukturaufklärung</i>	<i>28</i>
3.1	Kleinwinkelröntgenstreuung	28
3.1.1	Formfaktor und Strukturfaktor	30
3.1.2	Blockcopolymeren.....	33
3.1.3	Bragg'sche Gleichung und Langperiode	35
3.1.4	Ordnungsparameter	37
3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	40
3.2.1	Grundlagen der Mikroskopie.....	40
3.2.2	Probenpräparation und selektive Kontrastierung der Polymermikrophasen.....	42
3.3	Dynamisch-mechanische Analyse	46
3.3.1	Grundlagen	46
3.3.2	Polymere als viskoelastische Körper.....	46
3.3.3	Mechanische Modelle zur Beschreibung viskoelastischer Eigenschaften ..	48
3.3.4	Linear viskoelastisches Verhalten	49
3.3.5	Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften durch konstitutive Gleichungen.....	49

3.3.6	Dynamische Experimente	50
3.3.7	Einfluss des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung auf die charakteristischen Materialgrößen von Polymerschmelzen	52
3.3.8	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	54
3.3.9	Isotherme Masterkurven	55
3.3.10	Blockcopolymerie	58
3.3.11	Versuchsdurchführung	62
3.4	Literatur	63
4	<i>Makroskopische Orientierung von Blockcopolymeren</i>	65
4.1	Orientierungsmethoden	65
4.1.1	Mechanische äußere Felder zur Orientierung	65
4.1.2	Nicht-mechanische äußere Orientierungsfelder	69
4.2	Literatur	69
5	<i>Methoden zur in situ Orientierungsmessung</i>	72
5.1	Fouriertransformierte Rheologie	72
5.1.1	Grundlagen	72
5.1.2	FT-Rheologie und LAOS	74
5.2	Rheoptik	77
5.2.1	Brechungsindex, Anisotropie und Doppelbrechung	77
5.2.2	Geräte und Messaufbau	80
5.2.3	Intrinsische und Form-Doppelbrechung	82
5.2.4	Definition der Orientierungsregime	84
5.3	Literatur	86
6	<i>Ergebnisse der Orientierungsmessungen</i>	88
6.1	Lamellares AB Zweiblockcopolymer: $S_{50}I_{50}^{20}$	88
6.2	Lamellares ABC Dreiblockcopolymer: $I_{45}S_{45}V_{10}^{22}$	104
6.3	Lamellares AB Zweiblockcopolymer in Lösung: $I_{50}S_{50}^{20} + DOP$	113
6.4	Lamellares ABC Dreiblockcopolymer in Lösung: $I_{45}S_{45}V_{10}^{22} + DOP$	122
6.5	Nichtlamellares ABC Dreiblockcopolymer: $S_{40}I_{40}M_{20}^{25}$	136
6.6	Übersichtstabellen und Literatur	151
7	<i>Zusammenfassung</i>	155
8	<i>Summary</i>	157

1 Einleitung

Seit langem werden Blockcopolymere in Industrie und Forschung eingesetzt. Von besonderer Bedeutung sind dabei unter anderem ihre Eigenschaften als Phasenvermittler und thermoplastische Elastomere. Auch die mechanischen Materialeigenschaften, stark beeinflusst durch die unterschiedlichen Strukturen, die Blockcopolymere ausbilden können, stehen im Mittelpunkt regen Interesses. Doch obwohl die Morphologiebildung gut verstanden ist und Blockcopolymere weite Anwendungsmöglichkeiten finden, zeichnen sich noch immer neue Forschungsgebiete ab.

Eines dieser neuen Gebiete behandelt die Bildung und Untersuchung von Blockcopolymer-Einkristallmorphologien. Damit sind Blockcopolymere gemeint, die auf der Nanometerlängenskala mikrophasenseparierte Strukturen zeigen und über mehrere Millimeter nahezu defektfreie Domänen ausbilden. Defekte beeinflussen die mechanischen Eigenschaften stark und erschweren auch die Untersuchung von Phasenübergängen. Gelingt die Erzeugung von defektfreien Strukturen, kann dies der Schlüssel zum Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sein. Auch könnten auf diesem Weg neue anisotrope Materialien mit speziellen optischen oder mechanischen Eigenschaften geschaffen werden.

Bisherige Untersuchungen konnten zeigen, dass durch Anlegen externer Felder (mechanische oder elektrische) an mikrophasenseparierte Blockcopolymere die Erzeugung solcher Monodomänen-Morphologien möglich ist. Auch bei industriellen Verarbeitungsprozessen werden Blockcopolymere starken Scherfeldern ausgesetzt und zeigen eine makroskopische Vorzugsorientierung, die Materialeigenschaften des gewünschten Produkts beeinflussen kann. Wenn es nun gelingt, das Verhalten von Blockcopolymeren unter externen Feldern zu verstehen, könnte dieses auch gezielt eingesetzt werden und zum Steuern von Ausrichtung und Güte der gebildeten Monodomäne dienen. Somit besteht ein großes Interesse an der Aufklärung des Orientierungsverhaltens von Blockcopolymeren unter dem Einfluss externer Felder.

In dieser Arbeit wird das Orientierungsverhalten von AB- und ABC-Blockcopolymeren unter dem Einfluss oszillierender Scherfelder untersucht.

1.1 Mikroskopische und makroskopische Ordnung in Blockcopolymeren

Blockcopolymeren sind Makromoleküle, die aus Ketten chemisch verschiedener Monomere aufgebaut sind. Das einfachste Blockcopolymer ist ein lineares Zweiblockcopolymer. Es besteht aus zwei unterschiedlichen Homopolymeren A und B, die kovalent miteinander verknüpft sind. Die meisten Mischungen von Homopolymeren weisen chemische Unverträglichkeit auf und tendieren zu makroskopischer Entmischung. In Blockcopolymeren sind die unterschiedlichen Homopolymerblöcke jedoch kovalent aneinander gebunden, so dass Entmischung nur auf der Längenskala der Moleküldimension (also 10-100 nm) stattfinden kann. Man spricht in diesem Zusammenhang von Mikrophasenseparation und Selbstorganisation von inkompatiblen Polymerblöcken. Die Theorie der Mikrophasenseparation für AB und ABA Zwei- bzw. Dreiblockcopolymeren kann die Bildung von verschiedenen Morphologien beschreiben und ist in der Vergangenheit ausführlich untersucht worden [1-14]. Das Phasenverhalten der Blockcopolymeren wird im wesentlichen durch die folgenden Parameter beeinflusst:

- Polymerisationsgrad

$$N = N_A + N_B$$

N_i : Anzahl der Wiederholungseinheiten der Komponente i im Polymermolekül

- Zusammensetzung (Molenbruch)

$$f_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

- Zusammensetzung (Volumenbruch)

$$\phi_A, \phi_B \quad \text{mit } 1 = \phi_A + \phi_B$$

- Wechselwirkungsparameter (Flory-Huggins-Parameter)

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \cdot \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right)$$

ε_{ij} : Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten i und j

Der Wechselwirkungsparameter χ_{AB} nimmt positive Werte an, wenn Kontakte zwischen verschiedenen Segmenten, im Gegensatz zu Kontakten zwischen gleichen Segmenten, die Gesamtenergie des Systems erhöhen. Da die exakte Berechnung der Wechselwirkungsparameter durch Effekte wie bevorzugte Segmentwechselwirkungen und spezifische Wechselwirkungen erschwert wird, verwendet man unter anderem die Temperaturabhängigkeit von χ_{AB} zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters nach der Gleichung:

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta$$

Dabei sind α und β experimentell bestimmbare Konstanten, die von Volumenanteil, Polymerisationsgrad, Temperatur und Struktur des Blockcopolymeren abhängen.

Eine der wichtigsten Theorien zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Blockcopolymeren ist die „mean-field“ Theorie von Leibler [13] für schwache Segregation („weak segregation limit“). Aus den Abhängigkeiten der Mischentropie $\Delta S_m \sim N^{-1}$ und der Mischenthalpie $\Delta H_m \sim \chi$ folgt, dass die Stärke der Phasenseparation durch das Produkt aus χN bei einer Zusammensetzung ϕ_A beschrieben werden kann. Matsen et al. [14] stellte später eine allgemeinere „self-consistent-field“ Theorie auf. Für ein symmetrisches Blockcopolymer $\phi_A=0,5$ folgt:

Für $\chi N \ll 10$ ist das Polymersystem eine ungeordnete homogene Schmelze, in der die Einzelketten als Gaußknäuel vorliegen. Nähern sich die χN Werte 10 an, so herrscht ein empfindliches Gleichgewicht zwischen entropischen und enthalpischen Beiträgen. Eine weitere Erhöhung über den Wert 10 führt zu Mikrophasenseparation.

Für Werte von $10 < \chi N < 12$ ist man im Bereich des „weak segregation limit“ (WSL). Hier liegt ein sinusförmiges Konzentrationsprofil in einer breiten Grenzschicht zwischen den Phasen vor.

Starke Segregation („strong segregation limit“ SSL) wird für $\chi N \gg 10$ erhalten. Man erhält eine scharfe Grenzfläche zwischen den Phasen mit einem stufenförmigen Konzentrationsprofil. Somit bestimmt der χN -Wert (in Abhängigkeit von ϕ_A), ob Phasenseparation vorliegt oder nicht. Unterschiedliche Volumenanteile ($\phi_A \neq 0,5$) der Polymerblöcke beeinflussen die Struktur (Morphologie) eines Blockcopolymeren. Durch Variation der Volumenanteile wurden Kugel, Zylinder, Gyroid und Lamellenstrukturen als thermodynamische Gleichgewichtsmorphologien für Zweiblockcopolymeren gefunden [17]

(Abbildung 1.1-1). Dagegen weisen weitere Morphologien wie die hexagonal perforierte Lamelle [18] und die bikontinuierliche Doppeldiamantstruktur [19] metastabilen Charakter auf.

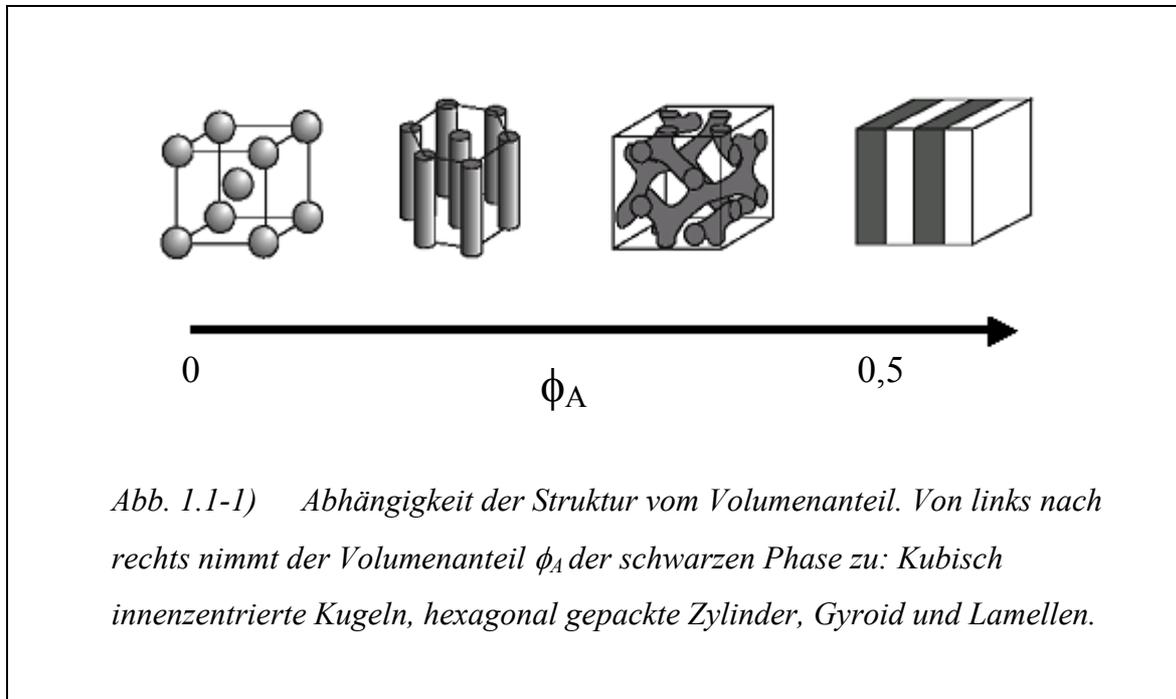


Abb. 1.1-1) Abhängigkeit der Struktur vom Volumenanteil. Von links nach rechts nimmt der Volumenanteil ϕ_A der schwarzen Phase zu: Kubisch innenzentrierte Kugeln, hexagonal gepackte Zylinder, Gyroid und Lamellen.

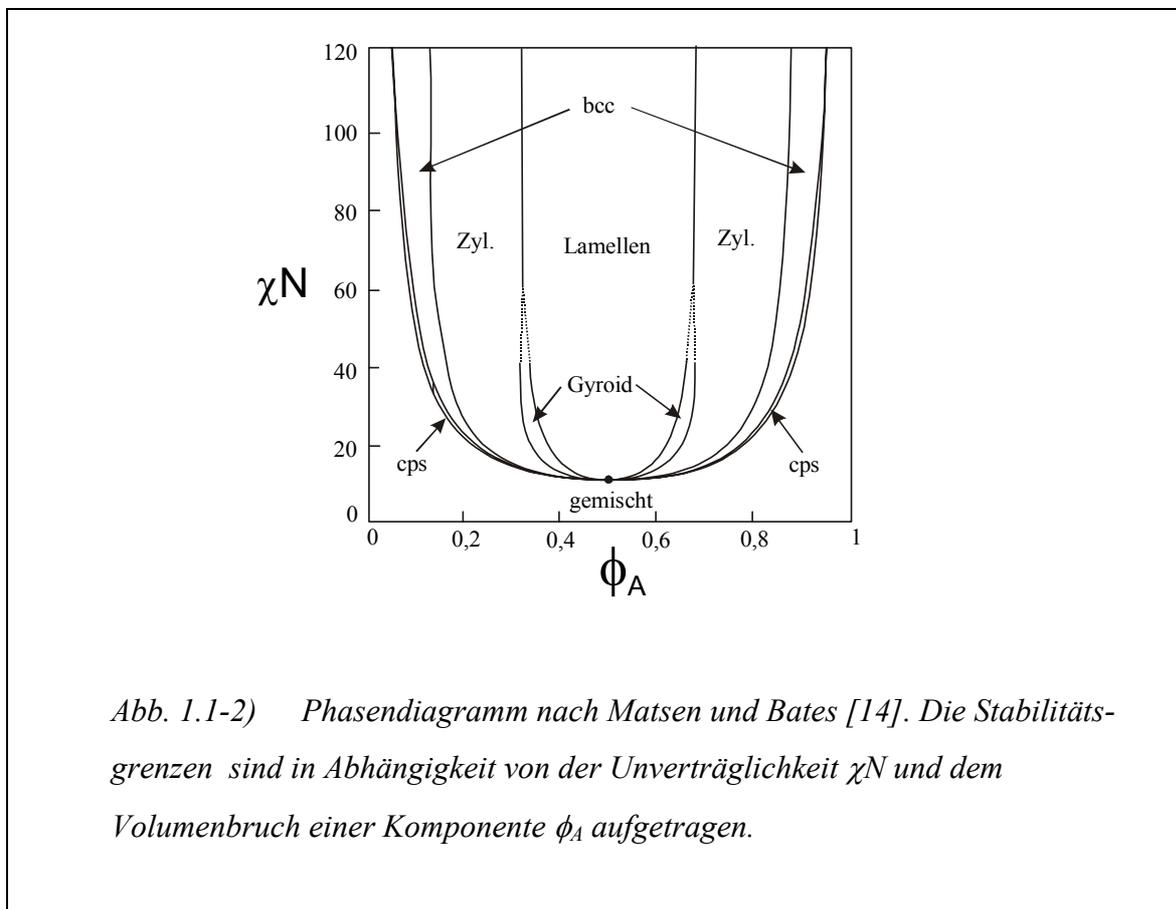


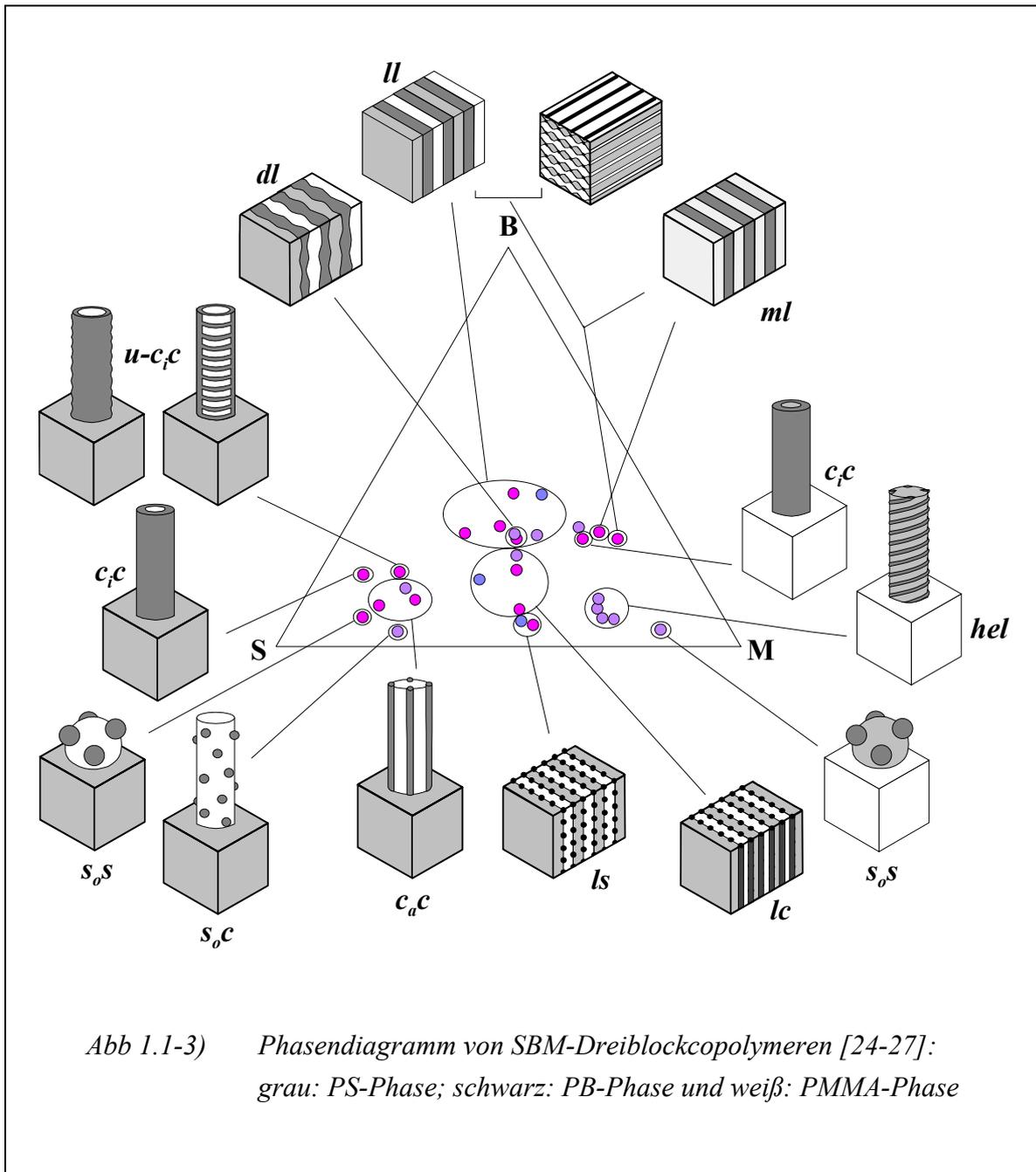
Abb. 1.1-2) Phasendiagramm nach Matsen und Bates [14]. Die Stabilitätsgrenzen sind in Abhängigkeit von der Unverträglichkeit χN und dem Volumenbruch einer Komponente ϕ_A aufgetragen.

Die gefundenen Strukturen stimmen gut mit dem von Matsen et al. [14] berechneten Phasendiagrammen überein (Abbildung 1.1-2).

Erheblich komplizierter wird die Theorie, wenn man zu Dreiblockcopolymeren übergeht. Hier reichen die bei Zweiblockcopolymeren verwendeten Parameter χ_{AB} , N und ϕ_A nicht mehr aus, um die resultierende Morphologie zu beschreiben. Insgesamt müssen mindestens sechs Variablen berücksichtigt werden (χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC} , N , ϕ_A , ϕ_B). Dazu kommt noch die Möglichkeit, die Sequenz, die Abfolge der einzelnen Blöcke aufeinander, zu variieren (ABC, ACB und BAC). Welchen Einfluss gerade dieser Tausch der Sequenz auf die Morphologie haben kann, wurde anschaulich von Gido et al. [20] gezeigt. Sie verwendeten dazu ein symmetrisches Polystyrol-*block*-polyisopren-*block*-poly(2-vinylpyridin) (SIV)-Dreiblockcopolymer (Zusammensetzung 1:1:1) zum Vergleich mit dem entsprechenden ISV-Dreiblockcopolymer. Für das ISV-Dreiblockcopolymer wurde eine lamellare Morphologie gefunden [21-23], während das SIV- Dreiblockcopolymer eine Kern-Schale-Zylindermorphologie ausbildete. Diese Kern-Schale-Morphologie ist ein Beispiel für eine Vielzahl von neuen Morphologien, die von Dreiblockcopolymeren erzeugt werden können. Um zu veranschaulichen, welche Möglichkeiten schon ein einzelnes Polymersystem bieten kann, ist in Abbildung 1.1-3 das Phasendiagramm und die gefundenen Morphologien des von Stadler und Mitarbeitern [24-27] untersuchten Polystyrol-*block*-polybutadien-*block*-poly(methylmethacrylat) (SBM) wiedergegeben.

Bisher wurde nur von linearen Blockcopolymeren gesprochen, doch soll nicht unerwähnt bleiben, dass verzweigte Stern-, Pfropf- und andere nichtlineare Blockcopolymeren von großem Interesse sind. Da sie jedoch in keinerlei Beziehung zu dieser Arbeit stehen, werden sie nicht weiter behandelt.

Wie oben gezeigt wurde, wird die Beschreibung eines Blockcopolymeren mit ansteigender Blockzahl immer komplizierter. Weiteren Einfluss auf die Bildung der Morphologie kann durch das Mischen mit anderen Polymeren (Blends) oder durch den Einsatz von Lösungsmittel ausgeübt werden. Besonders Lösungsmittel bieten hier eine Möglichkeit, die Struktur zu variieren, da nicht nur die Konzentration entscheidet, sondern auch die Selektivität des Lösungsmittels. Damit ist gemeint, dass durch die chemischen Unterschiede der einzelnen Polymerphasen mit ihren unterschiedlichen Löslichkeitsparametern diese Phasen auch unterschiedlich stark vom gewählten Lösungsmittel angequollen werden.



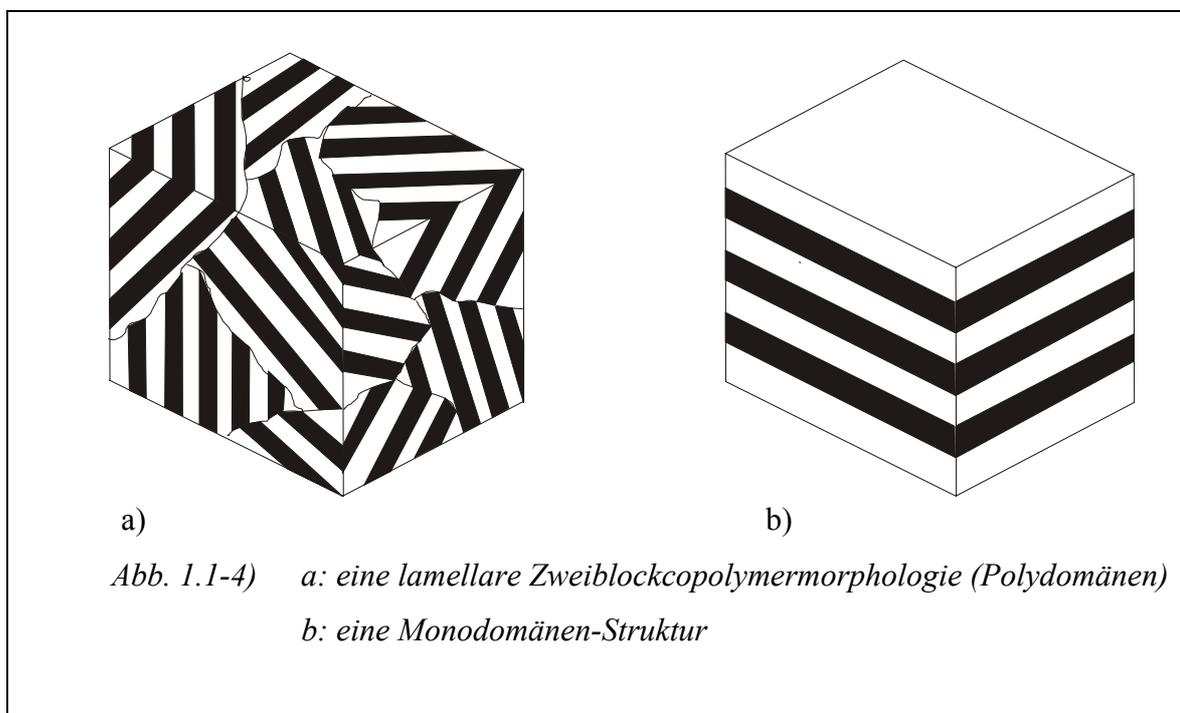
Das Lösungsmittel kann sich neutral auf alle Phasen verteilen, selektiv nur eine Phase quellen oder jede andere Verteilung haben. Zusätzlich können durch Temperaturänderung die χ -Parameter beeinflusst werden.

Bisher konnte keine allgemeine Theorie aufgestellt werden, die es erlaubt, aus einem Phasendiagramm eines unverdünnten Blockcopolymers das Phasendiagramm in Lösung abzuleiten [28]. Jedoch arbeiten verschiedene Arbeitsgruppen an der Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln verschiedener Selektivität auf die Ordnungs-Unordnungs-Übergänge und die Morphologie [29-38]. Bei unselektiven Lösungsmitteln wurde festgestellt, dass durch ihren Einsatz die Ordnungs-Unordnungs-Übergänge erheblich zu tieferen Temperaturen hin verschoben werden. Von besonderer Relevanz für diese Arbeit

sind die Untersuchungen von Hanley et al. [28, 35], da dort Blockcopolymere gleicher Zusammensetzung und Lösung wie hier verwendet wurden. Hanley präsentiert die Phasendiagramme von unsymmetrischen Polystyrol-*block*-polyisoprenen in verschiedenen Lösungsmitteln.

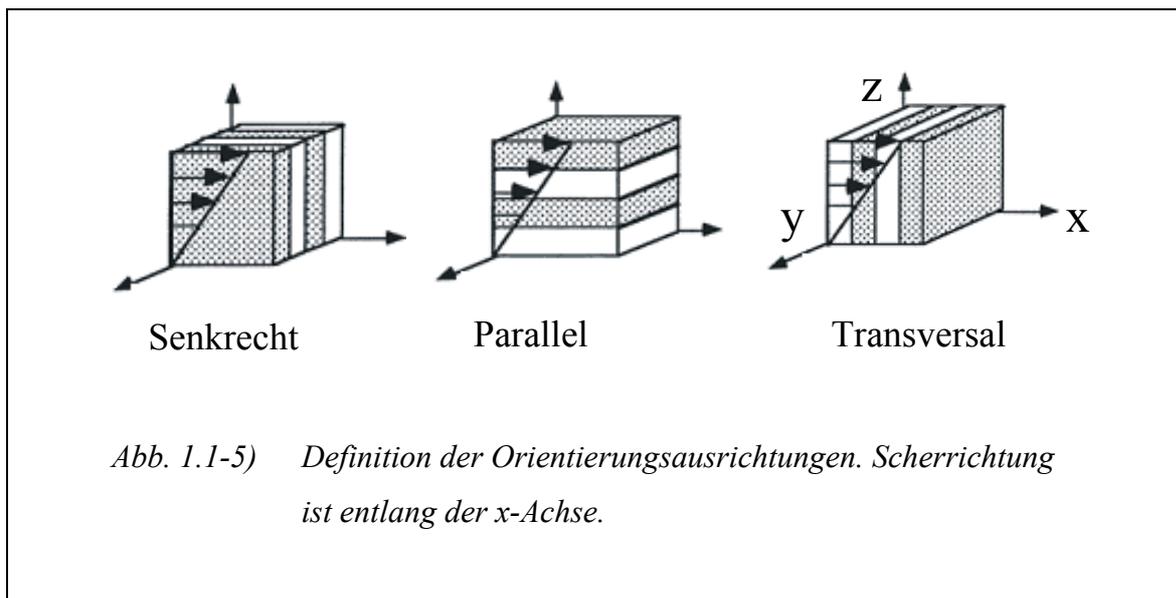
Im oberen Teil dieses Kapitel wurde auf die mikroskopische Ordnung, die Mikrophasenseparation, eingegangen. Im folgenden wird nun das makroskopische Verhalten betrachtet.

Mikrophasenseparation findet auf der Nanometerskala statt. Dabei entstehen Bereiche mit gleicher Ausrichtung (Orientierung) der geordneten Struktur. Diese Bereiche, auch Körner („grains“) oder Domänen genannt, erreichen aufgrund thermischer und mechanischer Defekte typischerweise Größen unter 1 μm . In Abbildung 1.1-4a wird dies für eine lamellare Struktur gezeigt. Solch eine polykristalline Struktur weist nach außen hin keine Anisotropie auf. Für viele Anwendungen wäre es allerdings sehr interessant, wenn man mikrophasenseparierte Einkristalle (Abb. 1.1-4b) mit Domänengrößen im mm-Bereich erzeugen könnte.



Dies ist durch Anlegen externer Felder an die phasenseparierte Struktur möglich. Viele Gruppen haben die Erzeugung und die dabei auftretenden Effekte mit mechanischen Feldern untersucht [39-72], während andere elektrische Felder [73-82] oder Temperaturgradienten [83, 84] verwendeten.

Beim Einsatz mechanischer Felder zur sogenannten Scherorientierung von lamellaren Zweiblockcopolymeren wurde festgestellt, dass sich die Lamellen in Abhängigkeit von der Frequenz unterschiedlich ausrichten. In späteren Arbeiten wurde auch ein Einfluss von Temperatur und Scheramplitude festgestellt. In einem Fall wurde senkrechte Orientierung der Lamellen im Bezug auf das Scherfeld und in anderen Fällen parallele Orientierung gefunden (Abbildung 1.1-5). Das Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren wird im Detail in Kapitel 4 diskutiert.



Die Untersuchung der Orientierungsausrichtung und Kinetik von Zweiblockcopolymeren wird allerdings durch die hohe Sensitivität auf kleinste Änderungen in Frequenz, Scheramplitude und Temperatur erschwert.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist der Vergleich des Orientierungsverhaltens von AB- und ABC-Blockcopolymeren mit identischen AB Blöcken. Dabei soll auf den Ergebnissen der Gruppen von Wiesner und Kornfield [39-51, 85] zum Scherorientierungsverhalten an symmetrischen Polystyrol-*block*-polyisoprenen (M_w 20 kg/mol) aufgebaut werden. Es wird erwartet, dass Dreiblockcopolymere durch die Anbindung an eine zusätzliche Grenzfläche im Polymersystem deutlich geringere Abhängigkeiten von den Scherbedingungen aufweisen. Somit wären genauere Kinetikuntersuchungen möglich. Durch diese zusätzliche Grenzfläche wird dem Scherfeld auch eine weitere Ankopplungsmöglichkeit geboten. Daraus sollte ebenfalls eine Veränderung im Orientierungsverhalten resultieren.

In Dreiblockcopolymeren ist die Polymerkette des Mittelblocks am Fließen gehindert. Wird die Dreiblockcopolymersequenz so gewählt, dass sich die Polymerkette, welche die niedrigste Viskosität aufweist, in dieser Mittelposition befindet, können die für Zweiblockcopolymere postulierten Orientierungsmechanismen basierend auf dem Viskositätskontrast zwischen den Phasen (Kapitel 4) nicht mehr greifen.

Für diese Untersuchungen sollen Zwei- und Dreiblockcopolymere basierend auf Polystyrol-*block*-polyisopren (M_w 20 kg/mol) synthetisiert und charakterisiert werden (Kapitel 2).

Anschließend sollen diese Polymere unter oszillierender Scherung auf ihr Scherorientierungsverhalten hin untersucht werden (Kapitel 6).

Dazu soll eine *in situ* Doppelbrechungsmessapparatur mit dem Rheometer gekoppelt werden (Kapitel 5). Mit Hilfe der Doppelbrechung, der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) und der FT-Rheologie (Kapitel 5) soll die Kinetik der Orientierung in Abhängigkeit von Temperatur, Scherfrequenz und Amplitude verfolgt werden. Die resultierende Orientierung soll mit 2D-Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt werden (Kapitel 3).

1.3 Literatur

- [1] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 525.
- [2] A. M. Mayes, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4670.
- [3] M. D. Gehlsen, K. Almdal, F. S. Bates, *Macromolecules* 25 (1992) 939.
- [4] R. H. Quirk, G. Bidinger, *Polym. Bull.* 22 (1989) 63.
- [5] F. S. Bates, *Science* (1991) 898.
- [6] D. J. Meier, *Thermoplastic Elastomers*, S. 269, Carl Hanser Verlag, München (1987) .
- [7] D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C* 26 (1969) 81.
- [8] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* 13 (1980) 994.
- [9] T. Ohta, K. Kawasaki, *Macromolecules* 19 (1986) 2621.
- [10] D. M. Anderson, E. L. Thomas, *Macromolecules* 21 (1988) 3221.
- [11] T. Ohta, K. Kawasaki, *Macromolecules* 23 (1990) 2413.
- [12] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 697.
- [13] L. Leibler, *Macromolecules* 13 (1980) 1602.
- [14] M. Matsen, W., F. S. Bates, *Macromolecules* 29 (1996) 1091.
- [15] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* (1942) 51.
- [16] M. Huggins, *J. Phys. Chem.* 46 (1942) 151.
- [17] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* 52 (1991) 32.
- [18] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* 26 (1993) 5959.
- [19] E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin, L. J. Fetters, *Macromolecules* 19 (1986) 2197.
- [20] S. P. Gido, D. W. Schwark, E. L. Thomas, *Macromolecules* 26 (1993) 2636.
- [21] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* 25 (1992) 5408.
- [22] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, C. C. Han, *Macromolecules* 26 (1993) 5169.
- [23] Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* 27 (1994) 6755.
- [24] S. Brinkmann, *Dissertation, Mainz* (1998).
- [25] C. Auschra, *Dissertation, Mainz* (1992) .

-
- [26] U. Krappe, *Dissertation, Mainz* (1995) .
- [27] U. Breiner, *Dissertation, Mainz* (1997) .
- [28] K. J. Hanley, T. P. Lodge, C.-I. Huang, *Macromolecules* 33 (2000) 5918.
- [29] N. P. Balsara, D. Perahia, C. R. Safinya, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Macromolecules* 25 (1992) 3896.
- [30] T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* 16 (1983) 1093.
- [31] M. Shibayama, T. Hashimoto, H. Hasegawa, H. Kwai, *Macromolecules* 16 (1983) 1427.
- [32] T. Lodge, M. W. Hamersky, K. J. Hanley, C. I. Huang, *Macromolecules* 30 (1997) 6139.
- [33] T. Lodge, C. Pan, X. Jin, Z. Liu, J. Zhao, W. Maurer, F. S. Bates, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 33 (1995) 2289.
- [34] Y. Takahashi, S. Kitade, M. Noda, N. Ochai, I. Noda, M. Imai, Y. Matsushita, *Polym. J.* 30 (1998) 388.
- [35] K. J. Hanley, T. Lodge, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 36 (1998) 3101.
- [36] N. Sakamoto, T. Hashimoto, C. D. Han, D. Kim, N. Y. Vaidya, *Macromolecules* 30 (1996) 5321.
- [37] S. Sakurai, T. Hashimoto, L. J. Fetters, *Macromolecules* 29 (1996) 740.
- [38] C. J. Huang, B. R. Chapman, T. Lodge, N. P. Balsara, *Macromolecules* 31 (1998) 9348.
- [39] Y. Zhang, U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1771.
- [40] Y. Zhang, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4784.
- [41] Y. Zhang, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Macromolecules* 28 (1996) 778.
- [42] U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3319.
- [43] H. Leist, K. Geiger, U. Wiesner, *Macromolecules* 32 (1999) 1315.
- [44] H. Leist, D. Maring, T. Thurn-Albrecht, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8225.
- [45] R. M. Kannan, J. A. Kornfield, *Macromolecules* 27 (1994) 1177.
- [46] Z. R. Chen, A. M. Issaian, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkowski, *Macromolecules* 30 (1997) 7096.
- [47] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkowski, *Science* 277 (1997) 1248.
- [48] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, *Polymer* 39 (1998) 4679.

- [49] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 28 (1995) 4464.
- [50] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, M. M. Satkowski, J. T. Grothaus, *Macromolecules* 29 (1996) 875.
- [51] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 29 (1996) 1359.
- [52] K. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, H. Watanabe, *Macromolecules* 26 (1993) 2542.
- [53] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, H. Watanabe, *Macromolecules* 26 (1993) 4373.
- [54] L. Qiao, K. I. Winey, *Macromolecules* 33 (2000) 851.
- [55] D. L. Polis, S. D. Smith, N. J. Terrill, A. J. Ryan, D. C. Morse, K. I. Winey, *Macromolecules* 32 (1999) 4668.
- [56] B. S. Pinheiro, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, K. I. Winey, *Macromolecules* 29 (1996) 1482.
- [57] S. S. Patel, R. G. Larson, K. I. Winey, H. Watanabe, *Macromolecules* 28 (1995) 4313.
- [58] J. H. Laurer, B. S. Pinheiro, D. L. Polis, K. I. Winey, *Macromolecules* 32 (1999) 4999.
- [59] H. H. Winter, D. B. Scott, W. Gronski, S. Okamoto, T. Hashimoto, *Macromolecules* 26 (1993) 7236.
- [60] F. A. Morrison, H. H. Winter, *Macromolecules* 22 (1989) 3533.
- [61] F. A. Morrison, H. H. Winter, W. Gronski, J. D. Barnes, *Macromolecules* 23 (1990) 4200.
- [62] C. C. Honeker, E. L. Thomas, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1702.
- [63] G. Shin, N. Sakamoto, K. Saijo, S. Suehiro, T. Hashimoto, *Macromolecules* 33 (2000) 9002.
- [64] O. Shigeru, K. Saijo, T. Hashimoto, *Macromolecules* 27 (1994) 5547.
- [65] G. H. Fredrickson, *J. Rheol.* 38 (1994) 1045.
- [66] M. Goulian, S. T. Milner, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) 1775.
- [67] M. E. Cates, S. T. Milner, *Phys. Rev. Letters* 62 (1989) 1856.
- [68] R. Bruinsma, Y. Rabin, *Physical Review A* 45 (1992) 994.
- [69] G. Hadziioannou, A. Matthis, A. Skoulios, *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 136.
- [70] I. W. Hamley, *Macromol. Theory Simul.* 9 (2000) 363.

-
- [71] G. G. Pereira, D. R. M. Williams, *Macromolecules* 32 (1999) 1661.
- [72] S. R. Ren, I. W. Hamley, *Macromolecules* 34 (2001) 116.
- [73] J. Le Meur, J. Terrisse, C. Schwab, P. Goldzene, *J. Phys., Colloq.* 32 (1971) C5a.
- [74] K. Amundson, E. Helfand, D. D. Q. Davis, X., S. S. Parel, S. D. Smith, *Macromolecules* 24 (1991) 6546.
- [75] K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Smith, *Macromolecules* 26 (1993) 2698.
- [76] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrich, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russel, *Science* 273 (1996) 931.
- [77] T. L. Morkved, V. A. Lopez, J. Hahm, S. J. Sibener, H. M. Jaeger, *Polymer* 39 (1998) 3871.
- [78] P. Mansky, J. DeRouchey, T. P. Russell, J. Mays, M. Pitskalis, T. Morkved, H. Jaeger, *Macromolecules* 31 (1998) 4399.
- [79] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russel, *Science* 290 (2000) 2126.
- [80] T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRochy, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russel, *Adv. Mater.* 12 (2000) 787.
- [81] T. Thurn-Albrecht, J. DeRochy, T. P. Russel, H. M. Jaeger, *Macromolecules* 33 (2000) 3250.
- [82] A. Böker, A. Knoll, H. Elbs, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Macromolecules* 35 (2002) 1319.
- [83] J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules* 32 (1999) 2075.
- [84] T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, *Macromolecules* 32 (1999) 952.
- [85] D. Maring, U. Wiesner, *Macromolecules* 30 (1997) 660.

2 Synthese und Charakterisierung

Der erste Schritt der Arbeit bestand in der Synthese von Zwei- und Dreiblockcopolymeren. Hierzu wurde die lebende anionische Polymerisation verwendet. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die in dieser Arbeit verwendeten Polymere hergestellt wurden und wie die anschließende Charakterisierung erfolgte. Zuletzt werden die hergestellten Polymere aufgelistet.

2.1 Polymersynthese

2.1.1 Lebende Polymerisation

Eine „lebende“ Polymerisation (in letzter Zeit findet man öfters auch den Begriff „kontrollierte“ Polymerisation) bezeichnet per Definition eine Polymerisation ohne Neben- und Abbruchreaktionen. Das heißt nachdem alle Monomere verbraucht sind, bleiben die Kettenenden immer noch aktiv, und bei weiterer Monomerzugabe setzt wieder Kettenwachstum ein. Gerade diese Eigenschaft macht die lebende anionische Polymerisation zu einer der einfachsten Synthesemethoden zur Blockcopolymerherstellung, da nach Polymerisation des ersten Blocks ein anderes Monomer zugegeben werden kann, das dann sofort vom A-Block weiterpolymerisiert wird. Weitere typische Eigenschaften der lebenden Polymerisation sind das vorhersagbare Molekulargewicht (aus dem Verhältnis Monomer/Initiator) und die geringe Polydispersität ($PD < 1,5$).

Die anionische Polymerisation ist nicht die einzige lebende Polymerisationsart, aber die erste, bei der dieser Begriff verwendet wurde (siehe Kap. 2.1.2). Weitere lebende Polymerisationsmechanismen wurden zur radikalischen [1], kationischen [2], Ziegler-Natta [3], ringöffnenden Metathese [4] und zur Gruppentransferpolymerisation [5] berichtet.

2.1.2 Anionische Polymerisation

Die Bezeichnung anionische Polymerisation bezieht sich auf das reaktiven Kettenende: ein Anion (siehe Mechanismus Kap. 2.1.4). Die anionische Polymerisation ist eng mit dem Begriff einer „lebenden“ Polymerisation verknüpft. Dieser wurde 1956 von Szwarc et al. [6, 7] geprägt, als sie nachweisen konnten, dass sich Styrol anionisch polymerisieren lässt und dass dabei nach Aufbrauchen des Monomers die Kettenenden aktiv bleiben. Auch ließ sich durch Zugabe eines weiteren Monomers (Isopren) ein Blockcopolymer herstellen.

Doch schon 42 Jahre zuvor wurde von Schlenk [8] Styrol unter der Einwirkung von Natrium zum sogenannten „meta“-Styrol anionisch polymerisiert, ohne dass sie erkannten, worum es sich handelte.

Ebenso wurde zur Herstellung von Synthetikgummi die mit Natrium initiierte Polymerisation verschiedener 1,3-Diene eingesetzt [9], bevor 1936 Ziegler [10] an Beispielen von metallischem Lithium und Organolithiumverbindungen einen Polymerisationsmechanismus vorschlug.

2.1.3 Monomere und Initiatoren für anionische Polymerisation

Geeignete Monomere [11, 12] sind zum einen unpolare Vinylverbindungen mit möglicher Ladungsdelokalisierung (Styrol, 1,3-Diene, ...), zum anderen polare vinylische Monomere mit elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung wie Vinylpyridin und Acrylnitril. Ebenso können darüber hinaus auch zyklische Ether (Ethylenoxid, Propylenoxid) unter Ringöffnung polymerisiert werden.

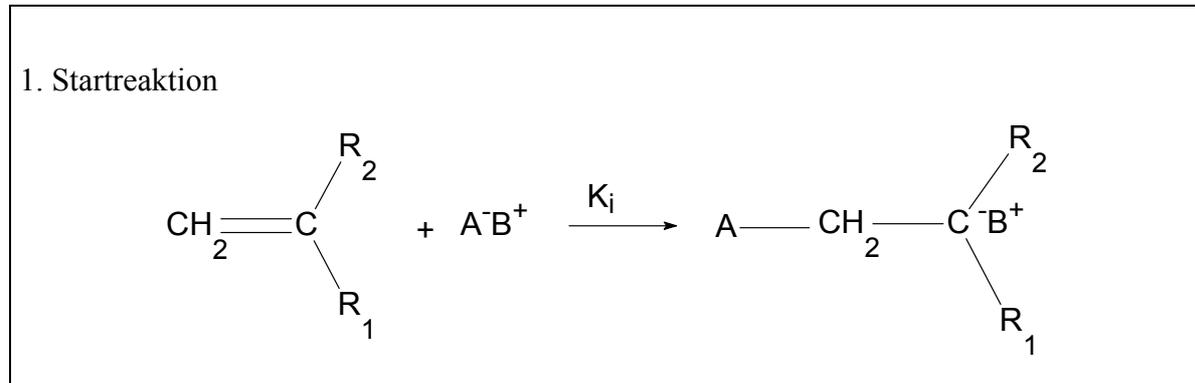
Dabei kann in aprotischen Lösungsmitteln verschiedener Polarität gearbeitet werden. Wahlweise kann man durch Einsatz von Additiven [13] (Lewisbasen) die gewünschte Polarität einstellen.

Als Initiatoren eignen sich Lewisbasen wie Alkalimetalle, Alkoxide, Alkali- oder Erdalkaliorganyle. Auf Grund ihrer Löslichkeit in unpolaren Medien werden besonders häufig lithiumorganische Verbindungen verwendet.

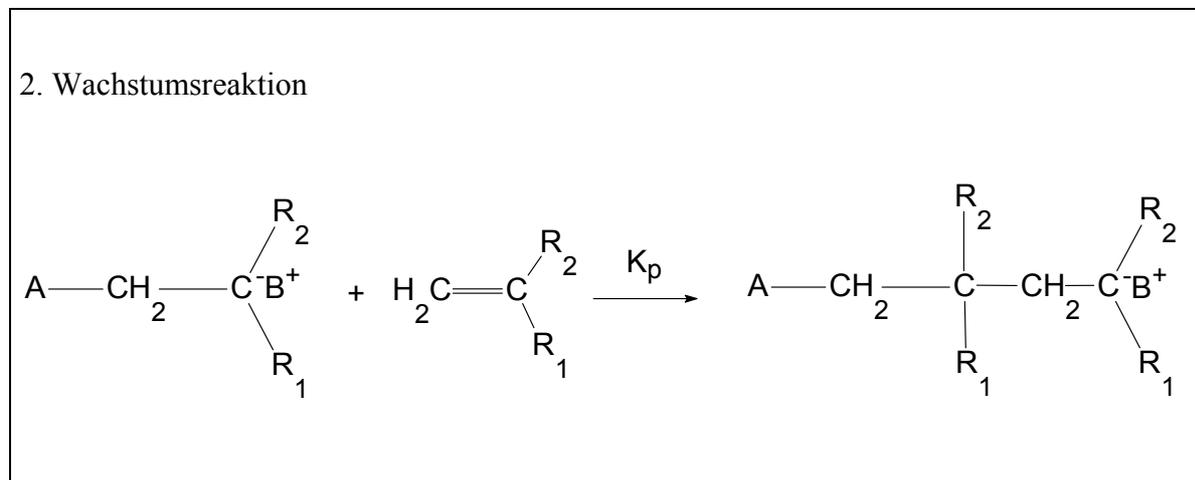
Ein Nachteil der lebenden anionischen Polymerisation ist, dass unter absolutem Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Wasserausschluss gearbeitet werden muss, um Abbruch- und Nebenreaktionen der reaktiven Carbanionen (bzw. $-O^-$, $-N^-$) zu unterbinden.

2.1.4 Mechanismus der anionischen Polymerisation

Im folgenden wird nun schematisch der Mechanismus der anionischen Polymerisation beschrieben. Der erste Schritt besteht in einer nucleophilen Addition des Anions A^- des Initiators an das Monomer M , B^+ ist das Gegenion des Initiators.

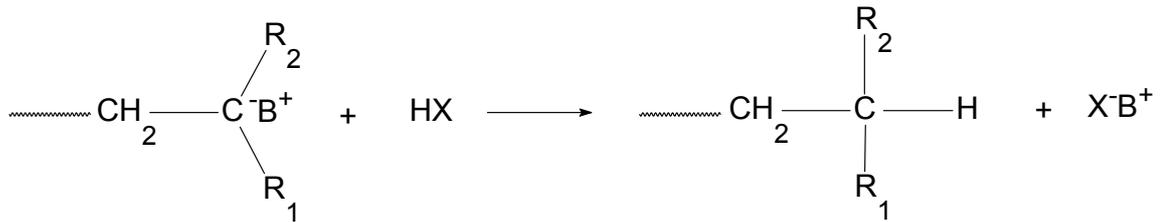


Durch weitere Monomeraddition findet das Kettenwachstum statt. Zu beachten ist hierbei, dass der Wachstumsschritt langsamer als der Startschritt ablaufen sollte, um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erzielen.

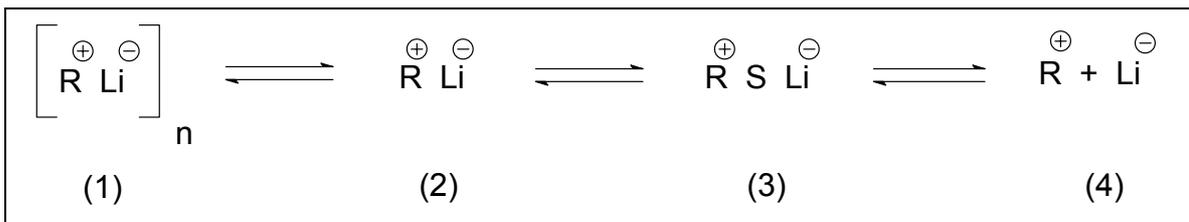


Das Ende des Wachstums wird durch Kettenabbruch mittels Zugabe von Wasser oder verdünnter Essigsäure, Alkoholen oder anderen protischen Abbruchreagenzien erzielt. Auch die Darstellung von Telechelen, also von endfunktionalisierten Polymeren, ist durch die Wahl geeigneter Initiatoren und Abbruchreagenzien leicht möglich [12].

3. Abbruchsreaktion



Besonderen Einfluss haben das Gegenion, die Temperatur und die Polarität des Solvens auf den Abstand der Ionen. Diese Parameter bestimmen somit auch, wie die aktiven Kettenenden vorliegen. Verschiedene Spezies liegen miteinander je nach vorherrschenden Bedingungen im Gleichgewicht. Durch geeignete Wahl dieser Bedingungen können die Polymerisationsgeschwindigkeit und die erwünschte Mikrostruktur eingestellt werden.



In unpolaren Lösungsmitteln liegen Assoziate (1) und nicht assoziierte Kontaktionenpaare (2) vor. Dagegen treten in polaren Medien neben Kontaktionenpaaren (2) hauptsächlich solvensgetrennte Ionenpaare (3) auf. Bei diesen sind die Ionen von einer Solvathülle umgeben. Der Anteil an freien Ionen (4) ist in reinen Etherlösungen [14] sehr gering. Dennoch ist ihr Beitrag zur Polymerisation nicht zu vernachlässigen, da sie von allen Spezies die schnellste Reaktion mit dem Monomer aufweisen.

2.1.5 Reinigung der Monomere und Reagenzien

Auf Grund der Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation auf kleinste Spuren von Verunreinigungen, Feuchtigkeit und Luft kommt der Reinigung eine besonders große Bedeutung zu. Die aprotischen Reinigungsreagenzien werden deshalb so gewählt, dass sie möglichst hohe Reaktivität besitzen, jedoch unter den eingestellten Bedingungen noch keine Polymerisationsreaktion starten können. Es versteht sich von selbst, dass während des Reinigungsprozesses (später auch zur Polymerisation) die Monomere stets unter

Reinststickstoff oder Hochvakuum gehalten werden, und wird deshalb im folgenden nicht immer explizit erwähnt. Umkondensieren fand stets an einer Hochvakuumlínie statt.

Die Reinigung erfolgte oft in mehreren Schritten. So wurde Styrol (BASF) zur Vorreinigung zweimal über Calciumhydrid vakuumdestilliert (Wasser und Stabilisator werden dabei entfernt), bevor es auf Dibutylmagnesium (1 M in Heptan, Aldrich) an einer Hoch-vakuumlínie umkondensiert wurde. Nach Auftauen wurde die gelbliche Lösung über Nacht gerührt. Danach wurde nach mehrmaligem Entgasen im Hochvakuum umkondensiert und anschließend das gereinigte Styrol in Stahllampullen in flüssigem Stickstoff bis zur Verwendung gelagert.

Isopren (Merk) wurde über Nacht auf Dibutylmagnesium (1 M in Heptan, Aldrich) gerührt, mehrmals entgast, auf n-Butyllithium (1,6 M in Hexan, Acros) kondensiert und dort zwei Stunden im Eisbad gerührt, bevor es in eine Glasampulle umkondensiert und entgast wurde. Isopren wurde stets frisch für die Polymerisation gereinigt und nicht länger als einen Tag bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

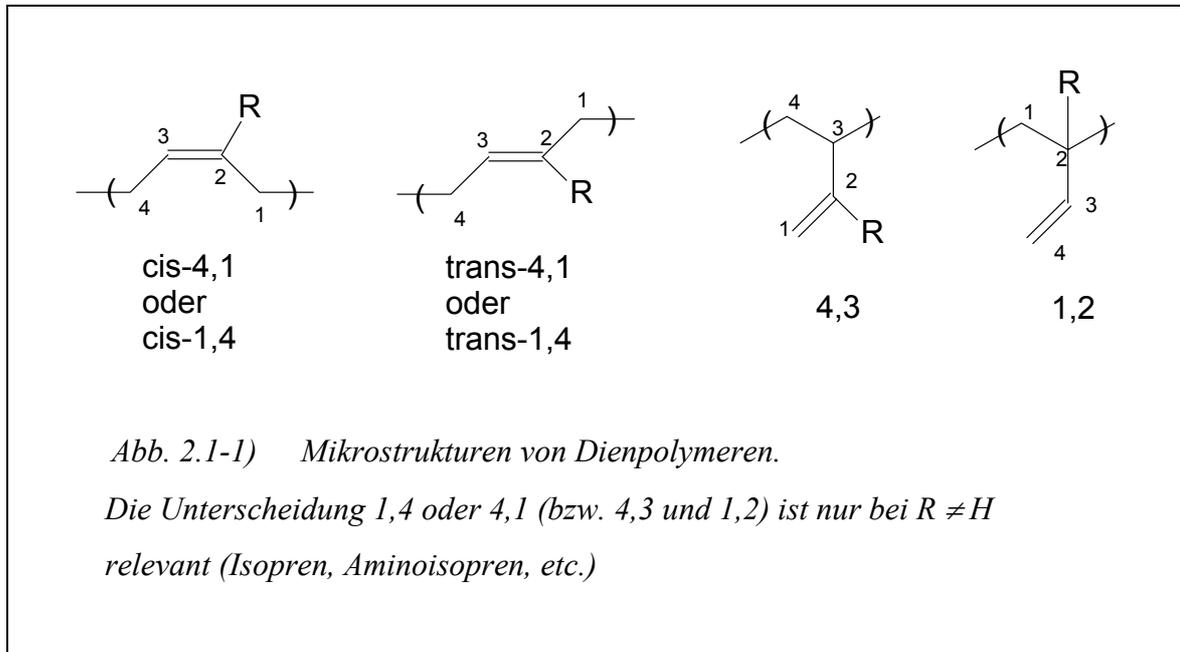
2-Vinylpyridin und Methylmethacrylat wurden über Nacht auf Calciumhydrid gerührt, entgast, auf Triethylaluminium (1 M in Hexan, Aldrich) kondensiert und dort unter Lichtausschluss eine Stunde gerührt. Anschließend wurde in eine Glasampulle umkondensiert und nochmals entgast. Auch diese Monomere wurden nur frisch gereinigt zur Polymerisation eingesetzt.

1,1-Diphenylethylen (DPE, Aldrich) wurde in einer Mikrodestillierapparatur destilliert, im Stickstoffgegenstrom bis zur bleibenden Dunkelrotfärbung mit sec-Butyllithium (1,4 M in Hexan, Acros) versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde in einen Schlenkkolben destilliert und das gereinigte DPE in einer Inertgasbox bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Alle Lösungsmittel, Toluol, Benzol und THF wurden je zwei Tage über Calciumhydrid und Kalium gekocht. Zur Polymerisation wurden die Lösungsmittel frisch destilliert und unter inerten Bedingungen in den Polymerisationsreaktor gepumpt.

2.1.6 Synthese der SI und IS Zweiblockcopolymerer

Wie bereits oben erwähnt haben Additive und Polarität des Solvens Einfluss auf die Mikrostruktur der erzeugten Polymere. Gerade bei Dienpolymeren (Isopren, Butadien) kann der Monomereinbau auf unterschiedliche Weise erfolgen (Abbildung 2.1-1).



In unpolaren Lösungsmitteln mit *sec*-Butyllithium als Initiator erhält man mit 1,3-Butadien über 90% 1,4-Verknüpfung, während in polarem THF ein Polymer mit 90% 1,2-Verknüpfung entsteht. Besonders gravierend ist die Auswirkung der Mikrostruktur auf die Glasstemperatur.

Da die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Zweiblockcopolymerer mit denen aus der Literatur verglichen werden sollen, wurde bei der Synthese darauf geachtet, eine gleiche oder zumindest ähnliche Mikrostruktur zu erhalten. Aus diesem Grunde war das Ziel stets eine möglichst hohe 1,4-Mikrostruktur im Polyisoprenblock des Copolymerer. Deshalb wurden die Synthesen der Polystyrol-*block*-poly(1,4-isopren)- und Poly(1,4-isopren)-*block*-polystyrol-Blockcopolymerer bzw. Precursoren in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Das anfänglich verwendete Toluol wurde nach ersten Versuchen durch Benzol ersetzt, da besonders bei den erzielten „kurzen“ Blocklängen (ca. 10 kg/mol) stets Übertragungsreaktionen des Polystyrolanions auf Toluol zu beobachten war, wenn das Styrolmonomer aufgebraucht und Isopren noch nicht zugegeben wurde. Da der Zeitpunkt des Wachstumsendes (Beginn der Transferreaktion) in der Praxis schwer zu erfassen war

und diese unerwünschte Nebenreaktion in Benzol nicht auftritt, wurde im folgenden Benzol als Lösungsmittel gewählt.

Die sequentielle anionische Polymerisation der ersten beide Blöcke wurde bei 40 °C mit *sec*-Butyllithium als Initiator unter Stickstoffatmosphäre in einer Upscaling-Anlage [15] durchgeführt. Nach vollständiger Polymerisation des Zweiblockcopolymers wurde die Hälfte der Polymerisationslösung in entgastes Methanol gepumpt, um die lebenden Kettenenden zu terminieren und das Polymer auszufällen. Nach mehrmaligem Trocknen und Umfällen wurde das Polymer mit 2,6-Di-*tert*-butyl-*para*-Cresol als Stabilisator versetzt und stets dunkel und trocken gelagert. Die im Reaktor verbliebene Zweiblockcopolymeranionlösung wurde zur Synthese von Dreiblockcopolymeren (siehe unten) weiterverarbeitet.

2.1.7 Synthese der SIM Dreiblockcopolymeren

Die AB-Zweiblockcopolymerisation ist im oberen Abschnitt abgehandelt, und die Beschreibung der Dreiblocksynthese setzt nach Auspumpen der halben Reaktionslösung ein. Die Polystyrol-*block*-poly(1,4-isopren)-anionen der lebenden unpolaren Lösung sind aber nicht geeignet, unmittelbar mit Methylmethacrylat (MMA) zum Dreiblockcopolymer umgesetzt zu werden. Zum einen gelingt die MMA-Polymerisation ohne besondere Additive nur in polaren Lösungsmitteln wie THF. Zum anderen muss die Nucleophilie des Polyisoprenyl-Lithium noch herabgesetzt werden, da sonst Nebenreaktionen (Addition an die Carbonylgruppe des Methylmethacrylates) auftreten würden. Beide Probleme können durch Verkappen des lebenden Zweiblockcopolymers mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) behoben werden. DPE besitzt den Vorteil, dass es sich anionisch nicht homopolymerisieren läßt (also keinen weiteren Block bilden kann) und dass es durch die von den zwei Phenylsubstituenten erzeugte elektrophile Doppelbindung nicht zu oben genannten Nebenreaktionen mit polaren Monomeren neigt.

Deshalb wurde die lebende Zweiblockcopolymerisationslösung mit DPE (zweifacher Überschuss, bezogen auf lebende Kettenenden) versetzt und bei 40 °C weitere 16 Stunden gerührt; dabei wechselte die Farbe der Reaktionslösung von zitronengelb nach tiefrot. Anschließend wurde die Temperatur langsam auf –60 °C abgesenkt, während sukzessive THF zugegeben wurde, bis sich ein THF/Benzol Verhältnis von 1:1 eingestellt hatte.

Erst danach konnte MMA zugegeben und nach weiteren 30 Minuten mit entgastem Methanol abgebrochen werden. Die Aufarbeitung des Polymers verlief analog zu der des Zweiblockcopolymers (siehe oben).

2.1.8 Synthese der ISV Dreiblockcopolymeren

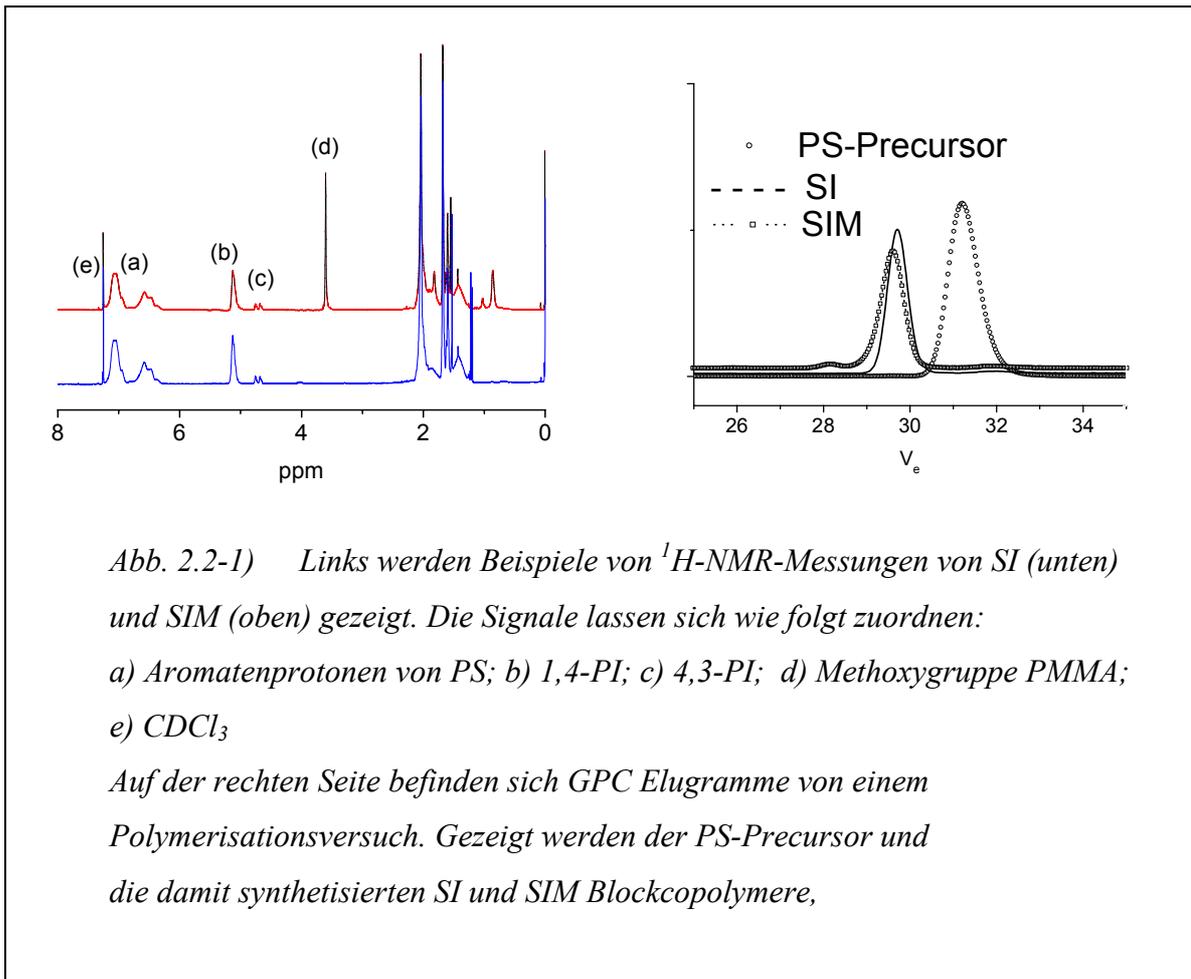
Auch für die ISV-Dreiblocksynthese besteht das oben für SIM beschriebene Problem. Hier muss ebenfalls mit DPE verkappt und ein Lösungsmittelwechsel (unpolar → polar) durchgeführt werden. Dies erfolgte für die im Reaktor verbliebene Reaktionslösung aus der IS-Polymerisation analog zur SIM-Synthese durch Zugabe von DPE (zweifacher Überschuss, bezogen auf lebende Kettenenden) und Rühren für weitere 16 Stunden bei 40 °C; dabei wechselte die Farbe der Reaktionslösung von orange nach tiefrot. Danach wurde die Temperatur schrittweise auf –60 °C abgesenkt, während parallel THF portionsweise (bis zum Volumenverhältnis 1:1 THF:Benzol) zugetropft wurde. Wenn die Temperatur erreicht und das gewünschte Lösungsmittelverhältnis eingestellt war, wurde langsam unter starkem Rühren 2-Vinylpyridin zugegeben und nach 20 Minuten Reaktionszeit mit entgastem Methanol terminiert. Die Aufarbeitung des Polymers verlief analog zu der des Zweiblockcopolymeren (siehe 2.1.6).

2.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Zusammensetzungsverhältnisse, Blocklängen und Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Blockcopolymer erfolgte mittels drei Methoden. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden die Molekulargewichtsverteilungen und die Molekulargewichte der Polystyrolprecursoren bestimmt. Dazu wurde eine Waters GPC mit Standardsäulensatz (Styragel, Teilchengröße 5 μm , Porengröße 10^5 , 10^4 , 10^3 und 10^2 Å, Polystyrol-Standard-Kalibrierung) bei einer Flussrate von 1 ml/min eingesetzt. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran (THF), nur für die ISV-Blockcopolymer wurde eine Mischung aus THF mit 0,15 Gewichtsprozent Tetrabutylammoniumbromid verwendet. Die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n der Polyisoprenprecursoren wurden mit einem Membranosmometer (Gonotec Osmomat 090) bestimmt. Die Messungen wurden bei 35 °C in Toluol durchgeführt (cut-off-Molekulargewicht 5 kg/mol). Anschließend wurden die Zwei- und Dreiblockcopolymer durch Protonen-Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) am Bruker AC 250 (250 MHz) auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden in CDCl_3 (10 mg/0,7 ml) gemessen, nur für die ISV-Dreiblockcopolymer wurde THF-d_8 verwendet. Durch die aus GPC und Membranosmetrie bekannten Molekulargewichte der Precursoren und aus den aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gefundenen Molverhältnissen der einzelnen Blöcke kann die genaue Zusammensetzung bestimmt werden.

In Abbildung 2.2-1 ist ein Beispiel der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eines SI und des korrespondierenden SIM Blockcopolymer gezeigt. Abbildung 2.2-1 zeigt auch GPC-Elugramme eines Polystyrolprecursors, des daraus synthetisierten SI Zweiblockcopolymer und des SIM Dreiblockcopolymer.

In Tabelle 2.2-1 sind die Ergebnisse der Charakterisierung aller in dieser Arbeit synthetisierten Polymere zusammengefasst.



Probe 1. Teil	Gesamt- M_n [g/mol]	PD	Gewichts- prozent S	Gewichts- prozent I	Gewichts- prozent M (bzw. V)	Abkürzung $X_{\text{wt}\%} Y_{\text{wt}\%} M_n$
SI 4	45000	1,01	37	63	-	$S_{37}I_{63}^{45}$
SI 6	34000	1,01	46	54	-	$S_{46}I_{54}^{34}$
SIM 6	48000	1,05	33	38	29	$S_{33}I_{38}M_{29}^{48}$
SI 7	31000	1,03	56	44	-	$S_{56}I_{44}^{31}$
SIM 7	41500	1,05	42	34	24	$S_{42}I_{34}M_{24}^{41}$
SI 8	21000	1,01	48	52	-	$S_{48}I_{52}^{21}$
SIM 8	35000	1,04	29	31	40	$S_{29}I_{31}M_{40}^{35}$

Probe 2. Teil	Gesamt- M_n [g/mol]	PD	Gewichts- prozent S	Gewichts- prozent I	Gewichts- prozent M (bzw. V)	Abkürzung $X_{wt\%}Y_{wt\%}^{Mn}$
SI 9	30000	1,01	47	53	-	$S_{47}I_{53}^{30}$
SIM 9	38500	1,02	37	41	22	$S_{37}I_{41}M_{22}^{39}$
SI 10	22000	1,01	50	50	-	$S_{50}I_{50}^{22}$
SIM 10	46000	1,02	24	24	52	$S_{24}I_{24}M_{52}^{46}$
SI 12	18000	1,01	55	45	-	$S_{55}I_{45}^{18}$
SIM 12	38000	1,03	26	22	52	$S_{26}I_{22}M_{52}^{38}$
SI 13	18000	1,01	55	45	-	$S_{55}I_{45}^{18}$
SIM 13	37000	1,02	27	23	50	$S_{27}I_{23}M_{50}^{37}$
SI 14	18000	1,01	53	47	-	$S_{53}I_{47}^{18}$
SIM 14	37000	1,02	26	23	51	$S_{26}I_{23}M_{51}^{37}$
SI 15	19000	1,01	55	45	-	$S_{37}I_{63}^{45}$
SIM 15	35000	1,02	30	25	45	$S_{30}I_{25}M_{45}^{35}$
SI 16	20000	1,01	50	50	-	$S_{50}I_{50}^{20}$
SIM 16	22000	1,03	45	45	10	$S_{45}I_{45}M_{10}^{22}$
SI 17	20000	1,02	50	50	-	$S_{50}I_{50}^{20}$
SIM 17	25000	1,04	40	40	20	$S_{40}I_{40}M_{20}^{25}$
IS 1	20000	1,01	50	50	-	$I_{50}S_{50}^{20}$
ISV1-1	22000	1,04	45	45	10	$I_{45}S_{45}V_{10}^{22}$
ISV1-2	24000	1,04	41	41	18	$I_{41}S_{41}V_{18}^{24}$
ISV1-3	26000	1,04	38	38	24	$I_{38}S_{38}V_{24}^{26}$
ISV1-4	28000	1,04	35	35	30	$I_{35}S_{35}V_{30}^{28}$

Tab. 2.2-1) Polymerzusammensetzung der synthetisierten Blockcopolymeren

2.3 Literatur

- [1] S. R. Turner, R. W. Blevins, *Macromolecules* 23 (1990) 1858.
- [2] O. W. Webster, *Science* 22 (1991) 887.
- [3] Y. Doi, T. Keii, *Adv. Polym. Sci.* 73/74 (1986) 201.
- [4] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* 243 (1989) 907.
- [5] R. H. Quirk, G. Bidinger, *Polym. Bull.* 22 (1989) 63.
- [6] M. Szwarc, *Nature (London)* 78 (1956) 1168.
- [7] M. Szwarc, M. Levy, R. J. Milkovich, *J. Am. Chem Soc.* 78 (1956) 2656.
- [8] W. Schlenk, Appenrodt, A. Michael, Thal, *Ber.* 47 (1914) 473.
- [9] W. K. Taft, G. J. Tiger, "*Synthetic Rubber*", Ed. G. S. Whitby, Wiley, New York (1954) .
- [10] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 49 (1936) 499.
- [11] R. P. Quirk, H. L. Hsieh, *Anionic Polymerization*, Marcel Dekker, Inc. (1996) .
- [12] M. Morton, *Anionic Polymerisation: Principle and Practice*, Academic Press, New York (1983) .
- [13] T. A. Antkowiak, e. al., *J. Polym. Sci.* 10 (1972) 1319.
- [14] J. E. Mark, "*Physical Properties of Polymers Handbook*", American Institute of Physics Press, Woodbury (1996) .
- [15] C. Neumann, *Dissertation*, Mainz (1996) .

3 Methoden der Strukturaufklärung

Im folgenden werden die Theorien zur Kleinwinkelröntgenstreuung, der Transmissions-elektronenmikroskopie und der dynamisch-mechanischen Analyse beschrieben und für diese Arbeit relevante Punkte angesprochen.

3.1 Kleinwinkelröntgenstreuung

Zur Aufklärung der räumlichen Struktur (Morphologie) polymerer Festkörper ist die Röntgenbeugung neben Neutronen- und Lichtstreuung eine der wichtigsten Methoden. Die Theorie der Beugung [1-5] ist seit vielen Jahren in ihren wesentlichen Aspekten bekannt und verstanden. Im Grunde besteht kein Unterschied zwischen Licht-, Röntgen- oder Neutronenstreuungstheorie, da sich die Methoden nicht in Theorie und Ergebnis, sondern lediglich in der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung unterscheiden (vergleiche auch Tabelle 3.1-1).

Art der Strahlung	Wellenlänge [nm]
Sichtbares Licht	400-700
Thermische Neutronen	0,4-2
Röntgenstrahlung	0,05-0,3

Tab. 3.1-1) Typische Wellenlängen der für Streu- und Beugungsexperimente genutzten Strahlung

Anstelle von Beugung (engl. Diffraction) wird häufig synonym der Begriff Streuung (engl. Scattering) benutzt, der streng genommen inkohärenten Prozessen vorbehalten sein sollte, also Vorgängen mit Energieaustausch: Compton-, Brioullin- und Ramanstreuung. In dieser Arbeit werden die Begriffe Beugung und Streuung allerdings gleichwertig für Prozesse ohne Energieübertragung verwendet und behandelt.

Zur Röntgenbeugung wird eine Probe in einen monochromatischen Röntgenstrahl gestellt und die Intensität der gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel gemessen. Dabei basiert die Streuung auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronen der Probe. Röntgenstrahlen, die von verschiedenen Elektronen gestreut werden, interferieren miteinander und erzeugen somit ein vom Streuwinkel abhängiges

Intensitätsmuster. Die Abhängigkeit der Intensität vom Streuwinkel liefert somit Informationen zur Elektronendichteverteilung des durchstrahlten Streuvolumens (siehe auch Tabelle 3.1-2).

Man kann grundsätzlich die Röntgenstreuung in zwei Teilbereiche mit unterschiedlichen Streuwinkelbereichen einteilen. In einem Streuwinkelbereich von $2\cdot\theta < 5^\circ$ spricht man von Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. „Small Angle X-ray Scattering“: SAXS), während die Röntgenweitwinkelstreuung (engl. „Wide Angle X-ray Scattering“: WAXS) den Streuwinkelbereich von $2\cdot\theta > 5^\circ$ abdeckt.

Polymer	Elektronendichte ρ_e [Elektronen/cm ³]
Polystyrol (S)	$3,41 \cdot 10^{23}$
Poly(1,4-isopren) (I)	$3,21 \cdot 10^{23}$
Poly(2-vinylpyridin) (V)	$3,67 \cdot 10^{23}$
Poly(methylmethacrylat) (M)	$3,74 \cdot 10^{23}$

Tab. 3.1-2) Elektronendichten der in dieser Arbeit verwendeten

$$\text{Polymere } \rho_{ei} = N_A \rho_i Z_{ei} / M_i$$

N_A : Avogadro Zahl,

ρ_i : Dichte des Polymers i ,

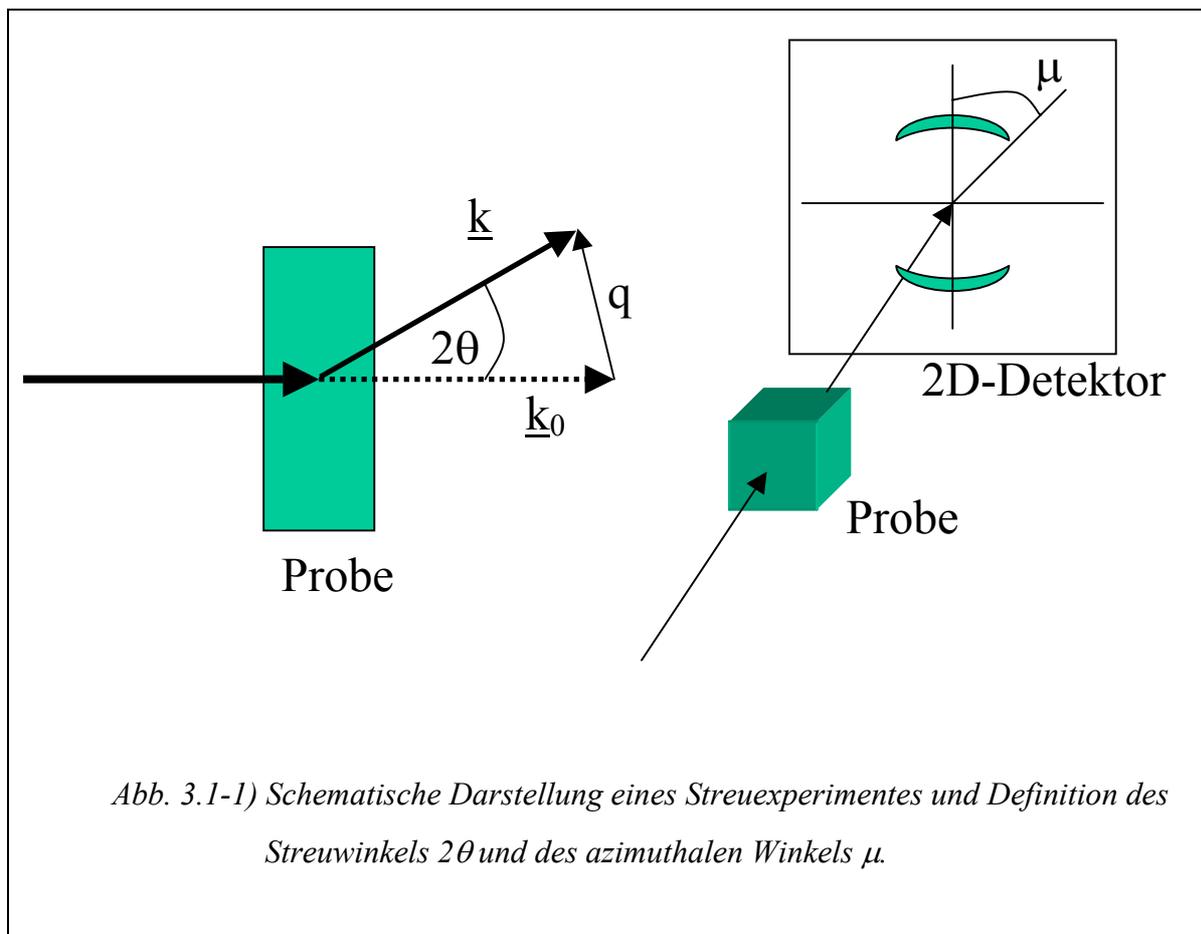
Z_{ei} : Elektronenzahl einer Monomereinheit des Polymers i ,

M_i : Molmasse des Polymers i

Röntgenweitwinkelstreuung wird hauptsächlich zur Röntgenstrukturanalyse, also zur Aufklärung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer Festkörper auf atomarer Ebene, verwendet. Die Kleinwinkelstreuung liefert auf Grund des kleinen Streuwinkelbereiches Informationen auf einer größeren Längenskala. Damit wird die Kleinwinkelröntgenstreuung zur geeigneten Methode, Blockcopolymermorphologien zu analysieren, da diese Periodizitäten in der Größenordnung des Kleinwinkelstreubereichs (1-100 nm) zeigen. Darüber hinaus vermag die zweidimensionale Kleinwinkelröntgen-

streuung (2D-SAXS) neben der Symmetrie auch die makroskopische Orientierung der Blockcopolymermorphologie zu untersuchen.

Im folgenden werden die Grundlagen der Kleinwinkelröntgenstreuung im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente diskutiert. Dabei wird insbesondere auf Blockcopolymer mit lamellarer Morphologie eingegangen.



3.1.1 Formfaktor und Strukturfaktor

Im Streuexperiment werden Röntgenstrahlen elastisch an der Elektronenhülle der Atome gestreut. Dabei entsteht durch die Elektronendichteverteilung in der Probe konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlen.

Der Wellenvektor des primären einfallenden Strahls wird dabei mit \underline{k}_0 und der des gestreuten Strahls mit \underline{k} bezeichnet. 2θ und μ beschreiben dann den Streuwinkel bzw. den azimuthalen Winkel. Bei Vernachlässigung inelastischer Streuprozesse (Compton-Streuung) in der Kleinwinkelröntgenstreuung gilt $|\underline{k}_0| = |\underline{k}| = 2\pi/\lambda$. Den Streuvektor \underline{q}

erhält man aus der Differenz von \underline{k} und \underline{k}_0 . Gleichung 3.1-1 erhält man aus einfachen geometrischen Betrachtungen.

$$|\underline{q}| = \underline{k} - \underline{k}_0 \quad \text{und} \quad |\underline{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.1-1)$$

λ : Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls (Cu-K $_{\alpha}$ = 0,154 nm)

Die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$I(\underline{q}) = I_e |A(\underline{q})|^2 \quad (3.1-2)$$

Dabei beschreibt I_e die von einem Elektron ausgehende Streuintensität und wird definiert durch:

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (3.1-3)$$

I_0 ist die Intensität des einfallenden Strahls und R ist der Abstand zwischen Streuzentrum (Probe) und Detektor. Der Ausdruck (e^2/mc^2) entspricht dem klassischen Elektronenradius, mit e als Ladung, m als Masse des Elektrons und c als Lichtgeschwindigkeit. Der letzte Term in Gleichung 3.1-3 beschreibt den Polarisationsfaktor und wird für Kleinwinkelröntgenstreuexperimente gleich 1 gesetzt. Da jedoch jedes Elektron einer Probe zur Quelle einer gestreuten Welle wird, deren Intensität durch Gleichung 3.1-3 dargestellt wird, setzt sich die Gesamtamplitude des gestreuten Röntgenstrahls aus den Amplituden aller gestreuten Einzelwellen zusammen. Setzt man eine kontinuierliche Verteilung der Streuzentren voraus und führt man eine Elektronendichteverteilung $\rho(\underline{r})$ als Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit am Ort \underline{r} ein, lässt sich folgende Beziehung zur Beschreibung der Streuamplitude $A(\underline{q})$ aufstellen:

$$A(\underline{q}) = \int_V \rho(\underline{r}) e^{-i\underline{r}\underline{q}} dV \quad (3.1-4)$$

V: Streuvolumen

Aus Gleichung 3.1-4 erkennt man, dass die Streuamplitude die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung ist. Dabei kann die Elektronendichteverteilung $\rho(\underline{r})$ als Faltung der differentiellen Elektronendichte innerhalb einer bestimmten Domäne $\delta\rho(\underline{r})$ mit einer Anzahl von δ -Funktionen $\Delta(\underline{r})$, die sich jeweils im Mittelpunkt einer Domäne befinden, aufgefasst werden.

$$\rho(\underline{r}) = \delta\rho(\underline{r}) \otimes \Delta(\underline{r}) \quad (3.1-5)$$

Die Fouriertransformierte eines Faltungsprodukts zweier Funktionen ist gleich dem gewöhnlichen Produkt der Fouriertransformierten dieser Funktionen und so erhält man folgenden Ausdruck für die Streuamplitude aus Gleichung 3.1-4 unter Berücksichtigung von Gleichung 3.1-5:

$$A(\underline{q}) = \int_V \delta\rho(\underline{r}) e^{-i\underline{r}\underline{q}} dV \cdot \int_V \Delta\rho(\underline{r}) e^{-i\underline{r}\underline{q}} dV \quad (3.1-6)$$

Aus Gleichung 3.1-2 folgt dann für die Streuintensität:

$$I(\underline{q}) \propto |A(\underline{q})|^2 = |F(\underline{q})|^2 \cdot S(\underline{q}) \quad (3.1-7)$$

Demnach ist die Streuintensität proportional zum Produkt aus $|F(\underline{q})|^2$ und $S(\underline{q})$. $|F(\underline{q})|^2$ wird als Formfaktor und $S(\underline{q})$ als Strukturfaktor bezeichnet. Es gilt:

$$|F(\underline{q})|^2 = \left| \int_V \delta\rho(\underline{r}) e^{-i\underline{r}\underline{q}} dV \right|^2 \quad (3.1-8)$$

$$S(\underline{q}) = \left| \int_V \Delta\rho(\underline{r}) e^{-i\underline{r}\underline{q}} dV \right|^2$$

3.1.2 Blockcopolymerere

Betrachtet man nun Formfaktor und Strukturfaktor eines lamellaren Zweiblockcopolymers [6], so nimmt man einen Stapel aus N Lamellen mit der Langperiode L an (Abbildung 3.1-2). Dabei wird die Lamellennormale parallel zur z -Richtung betrachtet und die Elektronendichte entlang der x - und y -Richtung als konstant angesehen.

Damit erhält man ein eindimensionales Problem und es folgt für $\Delta(\underline{r})$ mit $0 \leq n \leq N-1$ und $n \in \mathbb{Z}$:

$$\Delta(\underline{r}) = \Delta(z) = \sum_{n=0}^{N-1} \delta(z - nL) \quad (3.1-9)$$

Die Fouriertransformierte einer Reihe von δ -Funktionen ist eine Reihe von e-Funktionen. Durch Umformen dieser Reihe erhält man für den Strukturfaktor

$$s(q_z) = \left| \int_0^{NL} \Delta(z) e^{-iq_z z} dz \right|^2 = \frac{\sin^2(q_z NL/2)}{\sin^2(q_z L/2)} \quad (3.1-10)$$

Nach obiger Gleichung 3.1-10 weist der Strukturfaktor für $q_z = 2\pi k/L$ Maxima auf, wobei k eine ganze Zahl ist.

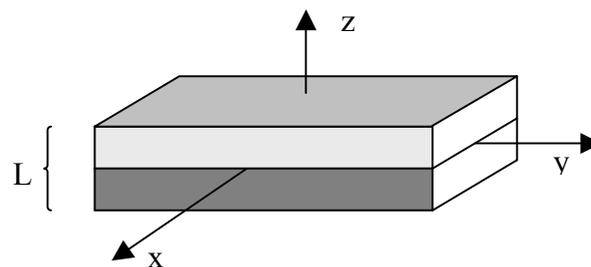


Abb. 3.1-2) Schematische Darstellung zweier Lamellen eines Zweiblockcopolymers mit Langperiode L

Die Form einer einzelnen Domäne wird durch den Formfaktor $|F(\underline{q})|^2$ bestimmt. Für die differentielle Elektronendichte in z-Richtung wird ein symmetrisches Kastenprofil angenommen.

$$\delta\rho(z) = \begin{cases} \Delta\rho & \text{für } 0 < z \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{für } \frac{L}{2} < z < L \end{cases} \quad (3.1-11)$$

Dabei ist $\Delta\rho$ die Differenz der Elektronendichten der beiden Phasen (siehe Tabelle 3.1-2). Da die Fouriertransformierte eines symmetrischen Kastens eine sincx-Funktion darstellt, ergibt sich für den Formfaktor

$$|F(q_z)|^2 = 4(\Delta\rho)^2 \frac{\sin^2\left(q_z \frac{L}{4}\right)}{q_z^2} \quad (3.1-12)$$

Nach Gleichung 3.1-12 verschwindet der Formfaktor nur dann, wenn $q_z = 2\pi k/L$ und k eine gerade Zahl ist. Dies bedeutet wiederum, dass ein symmetrisches Zweiblockcopolymer nur Reflexe ungerader Ordnung im Streubild aufweist.

Das oben beschriebene Kastenprofil der Elektronendichte entspricht bei einem Blockcopolymer dem SSL-Modell (siehe Kapitel 1), während ein sinusförmiger Verlauf einem WSL entsprechen würde. Im folgenden wird nun kurz der Formfaktor für ein sinusförmiges Elektronendichteprofil betrachtet. Das sinusförmige Profil wird durch Gleichung 3.1-13 wiedergegeben

$$\delta\rho(z) = \frac{\Delta\rho}{2} \left[1 + \sin\left(2\pi \frac{z}{L}\right) \right] \quad (3.1-13)$$

und führt somit zum Formfaktor:

$$|F(q_z)|^2 = (\Delta\rho)^2 \left[\frac{1}{q_z^2} + \left(\frac{2\pi/L}{(2\pi/L)^2 - q_z^2} \right)^2 \right] \sin^2\left(\frac{q_z L}{2}\right) \quad (3.1-14)$$

Es zeigt sich, dass alle Reflexe bis auf den Reflex erster Ordnung verschwinden. So liefert die Anzahl der Reflexe in einem Streudiagramm Rückschlüsse auf das Konzentrationsprofil im Blockcopolymer. Denn je mehr Reflexe höherer Ordnung messbar sind, desto eher entspricht das Konzentrationsprofil einem Kasten und desto schärfer muss die Grenzfläche der verschiedenen Phasen im Blockcopolymer sein. Die Formfaktoren anderer einfacher Streuzentrengeometrien wie Kugeln oder Zylinder werden durch Bessel-Funktionen beschrieben [7].

Zusammenfassend kann aus dem Strukturfaktor berechnet werden, bei welchen q -Werten Reflexe auftreten, während der Formfaktor Auskunft über die relative Intensität der Reflexe gibt.

3.1.3 Bragg'sche Gleichung und Langperiode

Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung 3.1-15 können im Streubild die Streuwinkel auftretender Reflexe ($2\theta_{\max}$) bestimmt werden.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_{\max} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.1-15)$$

Durch d wird die räumliche Periodizität der streuenden Domänen und durch λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls beschrieben. Die Symmetrie der Morphologie eines Blockcopolymers kann aus der Sequenz der Bragg-Reflexe ermittelt werden. Nach geometrischen Überlegungen aus der Kristallographie folgt für eine lamellare Morphologie, dass Reflexe höherer Ordnung nur bei Streuvektoren ganzzahliger Vielfacher des Streuvektors des ersten Bragg-Reflexes auftreten, also bei

$$q^*, 2q^*, 3q^*, 4q^*, \dots$$

Dagegen findet man für hexagonale Morphologien folgende Sequenz:

$$q^*, \sqrt{3}q^*, \sqrt{4}q^*, \sqrt{7}q^*, \sqrt{9}q^* \dots$$

Eine Zusammenfassung von auftretenden Reflexpositionen der häufigsten Morphologien ist in Tabelle 3.1-2 gegeben.

Morphologie	Erlaubte Reflexe					
Lamellen	hkl	100	200	300	400	500
	d_{hkl}/d_{100}	1	0,5	0,333	0,250	0,200
	Relative Peakpositionen	1	2	3	4	5
Gyroid [8]	hkl	211	220	321	400	420
	d_{hkl}/d_{211}	1	0,866	0,655	0,612	0,548
	Relative Peakpositionen	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$
Hex. Zylinder	hkl	100	110	200	210	300
	d_{hkl}/d_{100}	1	0,577	0,5	0,378	0,333
	Relative Peakpositionen	1	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{9}$
Kugel (bcc)	hkl	110	200	211	220	310
	d_{hkl}/d_{110}	1	0,707	0,577	0,5	0,477
	Relative Peakpositionen	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$

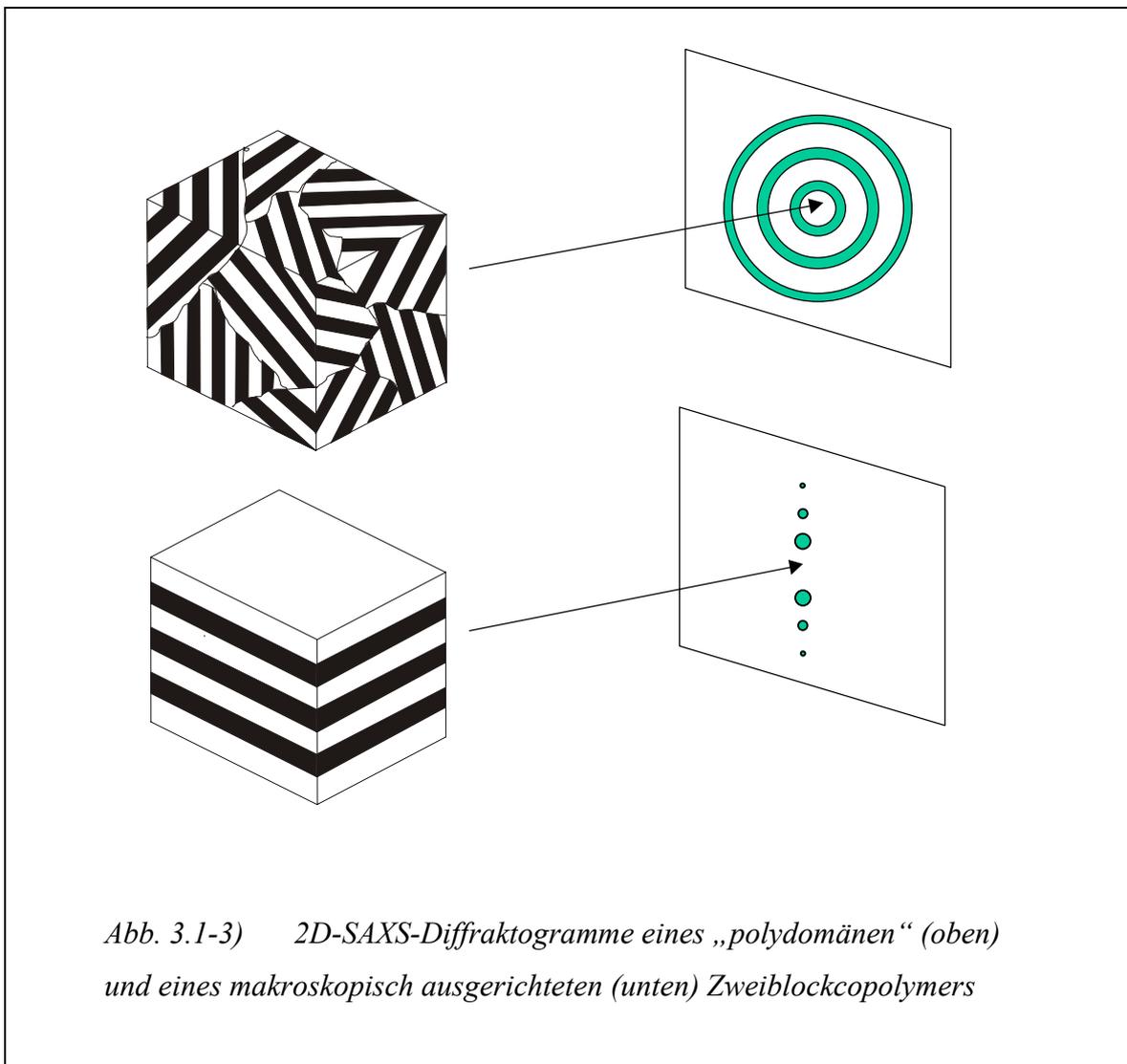
Tab. 3.1-2) Charakteristische Reflexe wichtiger Blockcopolymerstrukturen im SAXS

Die räumliche Periodizität der Streuelemente (Abbildung 3.1-2) wird durch die Langperiode L beschrieben und entspricht für Lamellen d in der Bragg'schen Gleichung. Nach Gleichung 3.1-1 und 3.1-15 ergibt sich folgender Ausdruck für die Langperiode:

$$L = \frac{2\pi}{q^*} \tag{3.1-16}$$

3.1.4 Ordnungsparameter

Schon in Kapitel 1 wurde angesprochen, dass Blockcopolymeren in Abwesenheit äußerer Felder makroskopisch isotrop vorliegen. Eine solche „polykristalline“ Probe weist im zweidimensionalen Streubild sogenannte Debye-Scherrer-Ringe auf. Mit zunehmender Anisotropie, also zunehmender makroskopischer Orientierung der Morphologie entarten die Debye-Scherrer-Ringe zu mehr sichelförmigen Reflexen. Ein Blockcopolymer mit nahezu ideal ausgerichteter makroskopischer Orientierung liefert sogar nur noch punktförmige Reflexe (Abbildung 3.1-3).



Somit bestimmt die azimuthale Breite der Streureflexe den Orientierungsgrad der Probe. Berechnen lässt sich der Orientierungsgrad einer lamellaren Phase durch eine dreidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung $\omega(\Omega)$ (Ω = Raumwinkel) der

Einheitsnormalen der Lamellen. Das Streubild stellt eine Projektion der Wahrscheinlichkeitsverteilung auf die Ebene senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl (Detektionsebene) dar. Diese Projektion kann durch eine zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsfunktion $\rho(\mu)$ beschrieben werden, wobei μ der Winkel der Projektion der Lamellennormalen auf die Detektionsebene ist (azimuthaler Winkel, Abbildung 3.1-1).

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\rho(\mu)$ kann durch eine Summe von Legendre-Polynomen entwickelt werden:

$$\rho(\mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \langle P_n(\cos \mu) \rangle P_n \cos \mu \quad (3.1-20)$$

Dabei gilt aus Symmetriegründen, dass nur Legendre-Polynome gerader Ordnung (d. h. n ist eine gerade Zahl) eine Amplitude ungleich Null ergeben.

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\rho(\mu)$ ist dabei normiert, und der Term $(n + 1/2)$ garantiert die Orthogonalität der Polynome. Für Legendre-Polynome n -ter Ordnung gilt für das Mittel der Amplituden:

$$\langle P_n(\cos \mu) \rangle = \int_0^{\pi} \rho(\mu) P_n(\cos \mu) \sin \mu \cdot d\mu \quad (3.1-21)$$

Mit $I(\mu)$ wird die Änderung der Streuintensität mit der Orientierung bei einem bestimmten Streuwinkel beschrieben. Wenn $\rho(\mu)$ durch $I(\mu)$ ersetzt wird, muss Gleichung 3.1-21 noch normiert werden und man erhält:

$$\langle P_n(\cos \mu) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} I(\mu) P_n(\cos \mu) \sin \mu \cdot d\mu}{\int_0^{\pi} I(\mu) \sin \mu \cdot d\mu} = \frac{\langle I_n \rangle}{\langle I_0 \rangle} \quad (3.1-22)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten und aus der Literatur zitierten Orientierungsparameter $\langle P_2(\cos \mu) \rangle$ (P_2) und $\langle P_4(\cos \mu) \rangle$ (P_4) berechnen sich demnach zu

$$\langle P_2(\cos \mu) \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\mu) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \mu - 1) \right] \sin \mu \cdot d\mu}{\int_0^\pi I(\mu) \sin \mu \cdot d\mu} \quad (3.1-23)$$

und

$$\langle P_4(\cos \mu) \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\mu) \left[\frac{1}{8} (35 \cos^4 \mu - 30 \cos^2 \mu + 3) \right] \sin \mu \cdot d\mu}{\int_0^\pi I(\mu) \sin \mu \cdot d\mu} \quad (3.1-24)$$

Strenggenommen gilt die Berechnung von $\langle P_2(\cos \mu) \rangle$ und $\langle P_4(\cos \mu) \rangle$ nur für uniaxiale Symmetrien. Für Zweiblockcopolymere ist dies aber unter starker Scherung verletzt und ebenso für ISV-Dreiblockcopolymere im gesamten Orientierungsbereich.

Andere Methoden neben den diskutierten Ordnungsparametern zur Bestimmung der Güte der erzielten Orientierung sind zum Beispiel die Berechnung von Halbwertsbreiten der Streureflexe in Abhängigkeit des azimuthalen Winkels μ , oder auch die q-Abhängigkeit der Streuintensität.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie [9-13] stellt neben der Kleinwinkelröntgenstreuung eine der wichtigsten Methoden zur Morphologiecharakterisierung dar.

3.2.1 Grundlagen der Mikroskopie

Bei Lichtmikroskopen wird das Auflösungsvermögen durch die eingesetzte Wellenlänge λ begrenzt. Dabei kann das maximale Auflösungsvermögen d eines Mikroskops durch die Gleichung von Abbé (Gleichung 3.2-1) beschrieben werden:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.2-1)$$

n ist der Brechungsindex und α die Apertur, also der halbe Öffnungswinkel der Hauptvergrößerungslinse. Man bezeichnet $n \cdot \sin \alpha$ auch als numerische Apertur.

Moderne Lichtmikroskope können bei Aperturwinkeln nahe 90° arbeiten. Somit liegt das Auflösungsvermögen etwa bei der halben Wellenlänge des eingesetzten Lichtes. Das bedeutet aber: für mikrophasenseparierte Blockcopolymerstrukturen mit Größenordnungen von 10-100 nm sind optische Lichtmikroskope aufgrund der eingesetzten Wellenlänge (z. B. blaues Licht Wellenlänge ≈ 400 nm) nicht geeignet. Zur Auflösung solcher Strukturen sind deutlich kleinere Wellenlängen erforderlich.

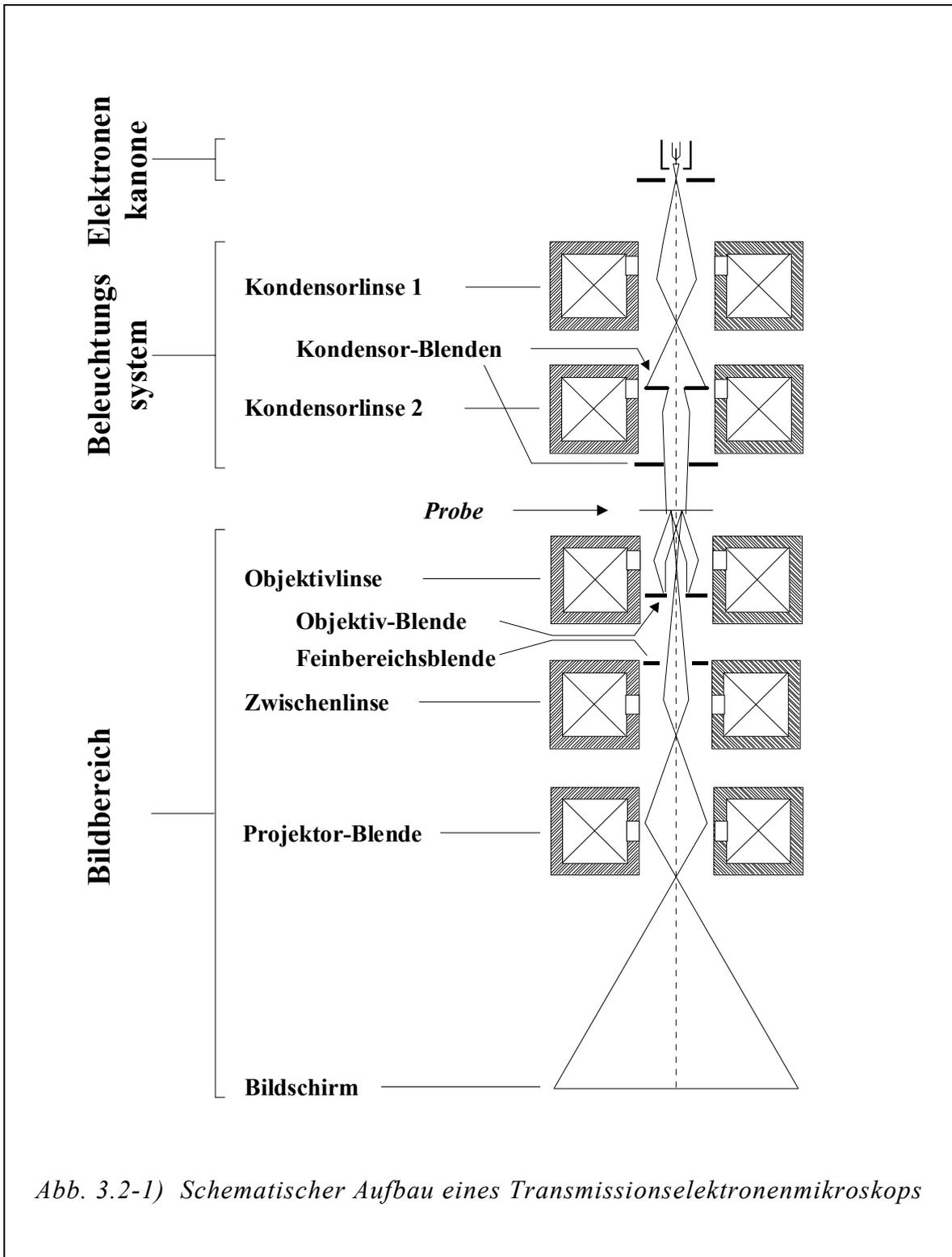
In der Transmissionselektronenmikroskopie werden Elektronen, die ebenfalls wie jedes Teilchen eine Wellennatur besitzen (Welle-Teilchen-Dualitätsprinzip), anstelle von Licht eingesetzt. Über die Gleichung 3.2-2 von de Broglie kann ihnen eine Wellenlänge zugeordnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.2-2)$$

Dabei ist h die Plank-Konstante, m die Masse und v die Geschwindigkeit der Elektronen. Die Wellenlänge der Elektronen hängt somit von ihrer Geschwindigkeit ab, die wiederum durch die eingesetzte Beschleunigungsspannung

$$\lambda \propto 1/\sqrt{U} \quad (3.2-3)$$

bestimmt wird.



Zum Beispiel beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV die Wellenlänge der Elektronen 0,0043 nm und die damit erreichbare Auflösung etwa 0,2 nm [10]. Hier wird

die maximale theoretische $\lambda/2$ -Auflösung auf Grund sphärischer und chromatischer Aberration und anderer Linsenfehler nicht erreicht. Auch die Probendicke beeinflusst die Auflösung [10].

Im Jahr 1986 erhielt Ruska [13] den Nobelpreis für Physik (zusammen mit Gerd Binnig und Heinrich Rohrer: Rastertunnelmikroskop) für die Konstruktion der ersten elektromagnetischen Linse und die Entwicklung des Elektronenmikroskops. Im Rahmen seiner Diplomarbeit gelang ihm die Realisierung der Konstruktion schon in den frühen 30er Jahren des letzten Jahrhunderts. In Abbildung 3.2-1 wird der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt.

Das Elektronenmikroskop ähnelt vom Aufbau her einem Lichtmikroskop mit seiner Dreiteilung: Beleuchtungs-, Linsen- und Abbildungssystem. Dabei besteht das Beleuchtungssystem aus einer Kathode aus Wolframdraht oder einem LaB_6 -Kristall (in neueren Geräten finden auch die sogenannten Feldemissionskathoden Verwendung, die die Elektronen mit geringerem Streuverlust emittieren) und einer Gitteranode. Die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode ist die bereits oben erwähnte Beschleunigungsspannung. Bei den elektromagnetischen Linsen handelt es sich um Polschuhlinen, die zum Schutz vor Überhitzung mit Wasser gekühlt werden. Diese Linsen fokussieren den Elektronenstrahl durch die angelegte Spannung.

Die üblicherweise verwendete Abbildungsweise im Transmissionselektronenmikroskop ist der Hellfeldmodus. Dabei werden die durch die Probe transmittierten Elektronen detektiert, während gestreute Elektronen ausgeblendet werden. Befinden sich in einer Probe Regionen mit unterschiedlicher Streukraft, entsteht auf diese Art ein Kontrast zwischen ihnen, und die stark streuenden Regionen erscheinen in der Abbildung dunkel. Die Abbildung findet an einem mit Zink-Cadmiumsulfid beschichteten Leuchtschirm statt. Die Bildaufzeichnung erfolgt mit einer unter dem Elektronenmikroskop angebrachten Planfilmkamera. Neuere Geräte verwenden auch CCD-Chips für die digitale Bilderfassung.

3.2.2 Probenpräparation und selektive Kontrastierung der Polymermikrophasen

Für die Transmissionselektronenmikroskopie an Polymeren sind ultradünne Proben (ca. 30 - 60 nm) notwendig, um einerseits Transmission zu erreichen und andererseits Mehrfachstreuung an zu dicken Proben zu verhindern. Nach Abschätzung von Cosslett [10] kann die Auflösung nicht besser als ein Zehntel der Probendicke sein. Aus den zu untersuchenden Polymeren wurden aus Lösung oder durch Schmelzpressen Filme hergestellt. Aus den so erhaltenen, ca. 1 mm dicken Filmen wurden mit einem Mikrotom

Ultracut E der Firma Reichert-Jung mit einem Diamantmesser ca. 40 nm dicke Schnitte hergestellt. Bei Raumtemperaturschnitten wurden die Polymerschnitte auf Wasser flotiert und anschließend auf Goldgrids aufgetragen. Es ist wichtig, dass die Schnitte bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur erfolgen, da sonst aufgrund von Stauchung inhomogene Schichtdicken erhalten werden und die erzeugten Morphologien „verschmieren“ können.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Polymerproben wurden bei einer Temperatur von -90 °C auf Dimethylsulfoxid/Wasser geschnitten.

Bei Polymeren, die hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, zeigen unbehandelte Polymerschnitte nur wenig Kontrast zwischen Domänen unterschiedlicher Zusammensetzung. Doch besitzen die verwendeten Polymere den Vorteil, dass sie selektiv mit Schweratomen angereichert werden können. Gerade diesem Umstand verdankt die TEM ihre besondere Bedeutung in der Polymeranalytik.

Polydiendomänen (Polyisopren oder Polybutadien) können mit Osmiumtetroxid [14, 15] angefärbt werden (Polyisoprenphase schwarz, Polystyrolphase weiß). Dazu wird der Polymerdünnschnitt auf dem Goldgrid in einem Rundkolben zusammen mit einem Kristall OsO_4 (Abbildung 3.2-2) mit einer Membranpumpe evakuiert und für 60 Sekunden verschlossen gehalten. Dabei bindet OsO_4 kovalent an die Doppelbindung.

Dagegen gelingt das hauptsächliche Kontrastieren von Polystyrol-domänen mit Rutheniumtetroxid, das sich an allen leicht oxidierbaren Polymerphasen abscheidet. Die Oxidation findet am aromatischen Ring des Polystyrols unter Ringöffnung statt. Dabei entsteht Rutheniumdioxid RuO_2 , das sich kolloidal ablagert.

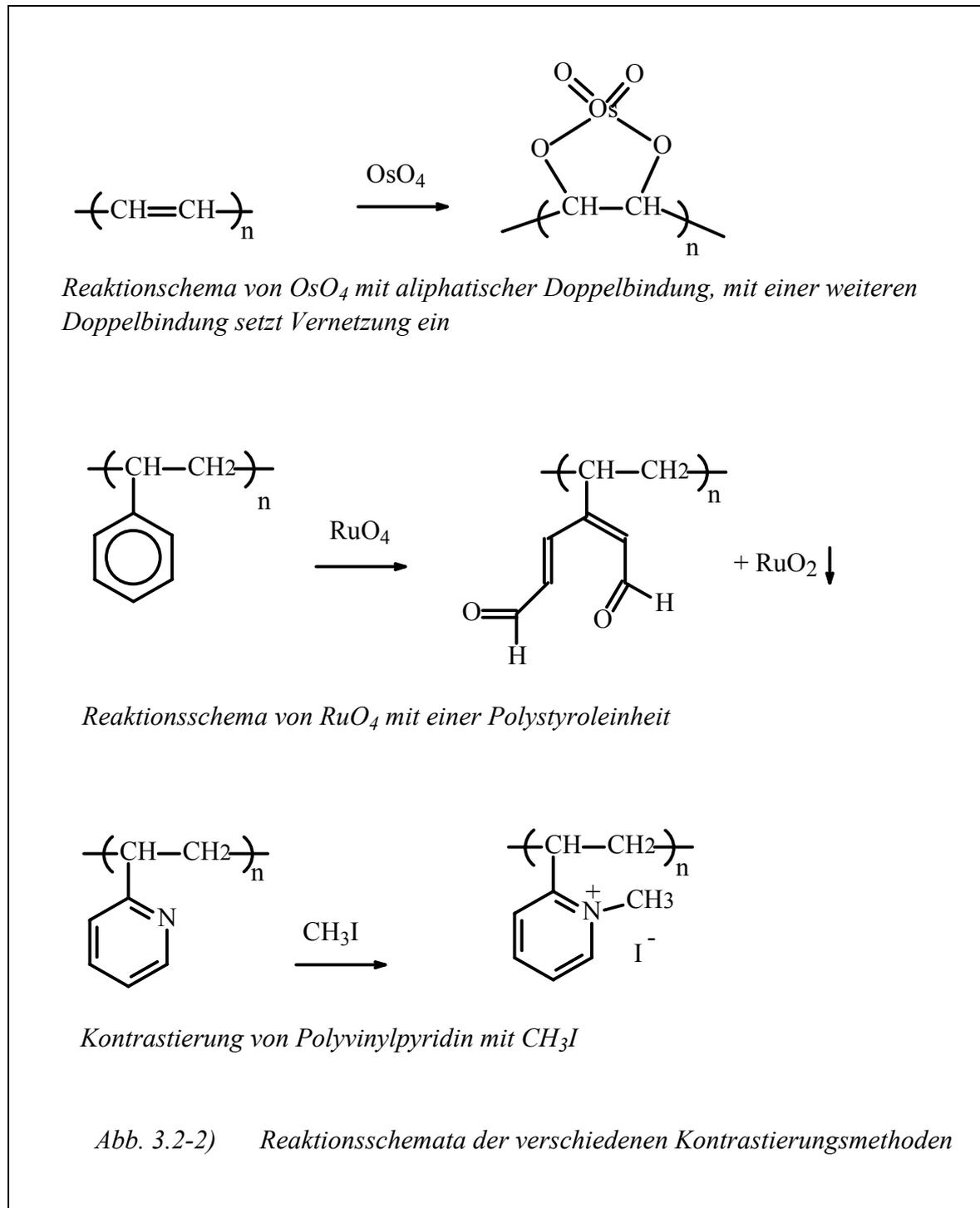
Zum Kontrastieren mit RuO_4 wurde in einem kleinen Becherglas eine Spatelspitze RuCl_3 Hydrat (Aldrich) mit einigen Tropfen wässrigen NaOCl (10-13 %, Aldrich) versetzt. Nachdem diese Lösung schnell in ein Schliffglas überführt wurde, in dem sich die Ultradünnschnitte befanden, wurde dieses geschlossen.



Die Kontrastierungszeit lag zwischen 20 und 40 Minuten.

Auf Grund der hohen Reaktivität ist RuO_4 nicht sehr selektiv, und man beobachtet oft, dass besonders die Grenzflächen zu anderen Phasen stärker angefärbt werden [16, 17]. In der

Rutheniumkontrastierung erscheinen Polystyrol-domänen schwarz und Polydiendomänen grau.



Polyvinylpyridindomänen können mit Methyljodid [18] grau gefärbt werden (Abbildung 3.2-2). Dabei werden Pyridinseitengruppen zu Methylpyridiniumjodid-Seitengruppen umgesetzt. Die Kontrastierung erfolgt im Dampf einiger Tropfen CH₃I über

Nacht in einem abgeschlossenen Schliffgläschen. Problematisch ist in diesem Fall die nur schwache Kontrastierung und das Auftreten von starker Quellung im CH_3I -Dampf, die zu einer Störung der ursprünglichen Morphologie führen kann [19].

Dieses letzte Problem kann durch vorhergehendes Kontrastieren mit OsO_4 und somit Härten der Polymerschnitte vermieden werden. Eine Übersicht über die Reaktionsschemata der vorgestellten Kontrastierungsverfahren ist in Abbildung 3.2-2 gegeben.

Die so kontrastierten Polymere wurden in einem Zeiss CEM 902 Transmissionselektronenmikroskop mit Wolframhaarnadelkathode im Hellfeldmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV untersucht.

3.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanisch Analyse (DMA) wurde in dieser Arbeit verwendet, um Glas- und Phasenübergänge der untersuchten Polymere zu bestimmen. In diesem Kapitel wird diese Methode näher vorgestellt.

3.3.1 Grundlagen

Man kann bei der Untersuchung von mechanischen Eigenschaften prinzipiell zwei Messmethoden unterscheiden. Einerseits kann an einem Probenkörper eine Spannung angelegt und die resultierende Deformation als Funktion der Zeit gemessen werden (Retardationsexperimente), oder die Probe wird definiert deformiert und die an der Probe auftretende Spannung wird beobachtet (Relaxationsexperimente).

Der Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Deformationseinheit ist der Modul (G, Schermodul für Scherdeformation, und E, Young-Modul für uniaxiale Dehnung).

Bei Deformation pro Spannungseinheit spricht man von der Nachgiebigkeit (D, Dehnnachgiebigkeit für uniaxiale Spannung, und J, Schernachgiebigkeit für Scherspannung).

Dabei gilt bei Stoffen, die keine Zeitabhängigkeit der mechanischen Größen zeigen [20]:

$$J = 1/G; \quad D = 1/E$$

Wird jedoch eine Zeitabhängigkeit der mechanischen Größen gefunden, gelten diese einfachen Beziehungen zwischen Modul und Nachgiebigkeit nicht mehr:

$$J(t) \neq 1/G(t) \quad D(t) \neq 1/E(t)$$

Weitere Deformationstypen, die hier nicht weiter betrachtet werden, wären z.B. biaxiale Dehnung, Kompression, Dehnströmung etc.

3.3.2 Polymere als viskoelastische Körper

Zwei Grenzfälle können unterschieden werden, wenn man mechanische Eigenschaften kondensierter Systeme betrachtet, nämlich der ideal elastische Körper (Hooke'scher Körper) und die viskose Flüssigkeit (Newton'sche Flüssigkeit).

Der Hooke'sche Körper besitzt eine definierte Form und kann durch äußere Kräfte in eine neue Gleichgewichtsform deformiert werden. Dabei wird die zur Deformation aufgebrauchte Energie gespeichert, so dass nach Entfernen der Spannung der elastische Körper seine Ausgangsform wieder einnimmt. Eine viskose Flüssigkeit dagegen besitzt keine bestimmte Form und fließt unter Einwirkung äußerer Kräfte in nicht umkehrbarer Weise.

Reale Materialien zeigen mechanische Eigenschaften, die zwischen den beiden Grenzfällen, viskose Flüssigkeit und Hooke'scher Körper, liegen. Polymere zeigen aufgrund ihrer Struktur und in Abhängigkeit von Temperatur und Zeitskala des Experiments sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten. Aus diesem Grund bezeichnet man Polymere als viskoelastische Körper.

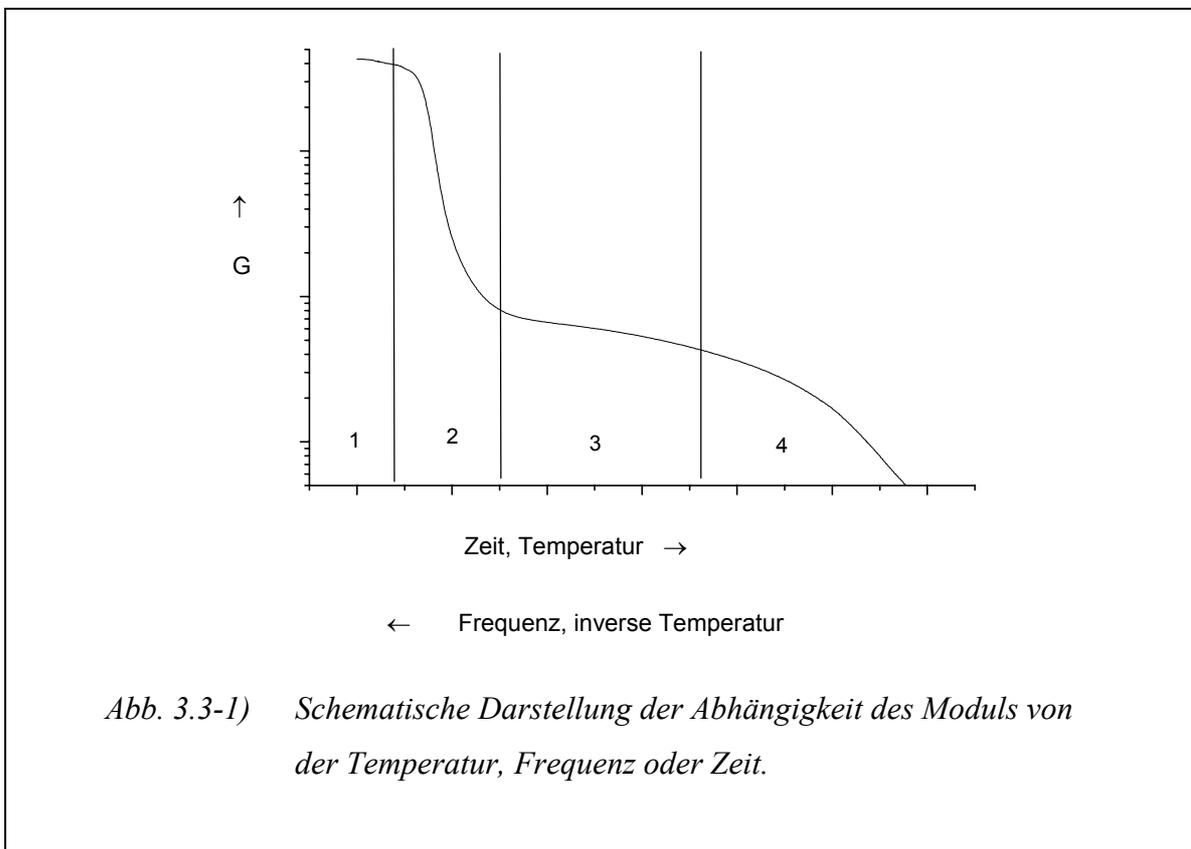


Abbildung 3.3-1 zeigt den schematischen Verlauf des Moduls eines amorphen Polymers als Funktion von Temperatur, Frequenz oder Zeit. Es können vier Bereiche unterschieden werden:

- 1) Bei niederen Temperaturen (hohen Anregungsfrequenzen) sind amorphe Polymere glasige Festkörper und zeigen hohe Modulwerte ($\approx 10^9 - 10^{10}$ Pa)
- 2) Bei Temperaturerhöhung fällt der Modul in einem relativ engen Temperaturbereich um drei bis vier Größenordnungen ab (Glasübergangsbereich).
- 3) Bei hochmolekularen flexiblen Kettenmolekülen schließt sich ein Plateaubereich an, in dem der Modul ($\approx 10^5 - 10^7$ Pa) nahezu unabhängig von der Temperatur (Frequenz etc.) ist. Man spricht vom Plateaubereich oder dem Kautschukplateau.
- 4) Für unvernetzte Polymere fällt im vierten Bereich der Modul schnell ab, das Material fließt. Man spricht vom terminalen Bereich oder terminalen Fließen.

Unvernetzte Polymere mit niedrigem Molekulargewicht zeigen kein Kautschukplateau und gehen kurz oberhalb des Glasübergangs ins Fließen über. Kovalent vernetzte Polymere zeigen keinen terminalen Fließbereich. Bis zur Zersetzungstemperatur bleibt der Modul im Bereich des Kautschukplateaus [21].

3.3.3 Mechanische Modelle zur Beschreibung viskoelastischer Eigenschaften

In Abschnitt 3.3.2 wurde bereits erwähnt, dass sich mechanische Eigenschaften durch zwei Grenzfälle charakterisieren lassen und dass reale Körper sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten zeigen können. Deshalb ist auch leicht verständlich, dass viskoelastische Phänomene durch makroskopische Modelle beschrieben werden können, die sich aus viskosen und elastischen Elementen zusammensetzen. Als elastisches Element dient eine Feder, die dem Hooke'schen Gesetz folgt:

$$\sigma = G \cdot \gamma$$

G: Schermodul

Für das viskose Element verwendet man einen Dämpfer, der dem Newton'schen Gesetz für Flüssigkeiten folgt:

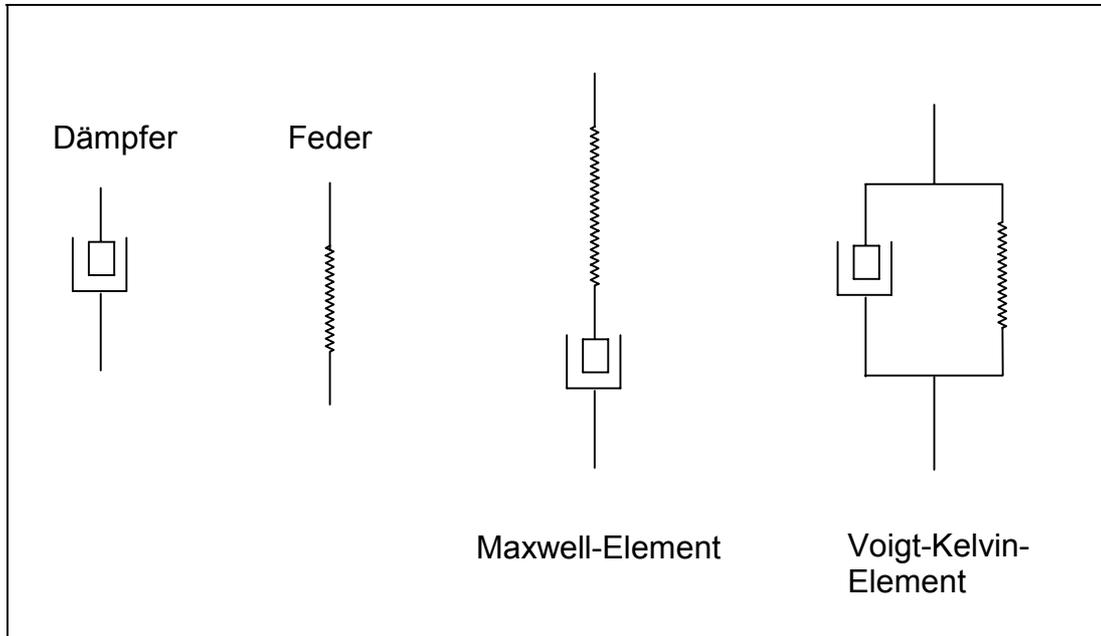
$$\sigma = \eta \cdot (d\gamma/dt)$$

η : Viskosität

σ : Spannung

γ : Deformation

Zur Beschreibung von Relaxationsexperimenten werden beide Elemente in Serie geschaltet, man erhält ein Maxwell-Modell. Für Retardationsexperimente werden die Elemente jedoch parallel geschaltet und man erhält ein Voigt-Kelvin-Element.



3.3.4 Linear viskoelastisches Verhalten

Ändert sich die beobachtete Messgröße linear mit der Anregung (Spannung und Dehnung sind proportional zueinander) spricht man von linear viskoelastischem Verhalten. Diese Bedingung wird von Polymeren nur bei kleinen Deformationen erfüllt. Nur in diesem Bereich ist der Modul eine Materialgröße, die nur von Temperatur, Zeit bzw. Anregungsfrequenz abhängt, jedoch nicht von der Größe der Deformation. Deshalb ist es wichtig, vor jedem dynamisch-mechanischen Experiment den linear-viskoelastischen Bereich der jeweiligen Polymerprobe zu bestimmen [22, 23].

3.3.5 Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften durch konstitutive Gleichungen

Viskoelastische Eigenschaften eines Materials können durch eine konstitutive Gleichung beschrieben werden. Diese gibt die Beziehung zwischen dem Spannungstensor und dem Geschwindigkeitsgradiententensor wieder [21, 23].

Die sehr komplizierten konstitutiven Gleichungen für viskoelastische Materialien können unter mehreren Annahmen vereinfacht werden. Für gleichmäßige und kleine

Deformationen, wenn Spannungs- und Geschwindigkeitstensor lineare Abhängigkeit zeigen, lautet die konstitutive Gleichung bei einfacher Scherdehnung [20]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot \dot{\gamma}(t') \cdot dt' \quad (3.3-1)$$

σ : Scherspannung

γ : Scherdehnung

$\dot{\gamma}$: $d\gamma/dt$

$G(t)$: Relaxationsmodul

Mit dieser Gleichung wird für viele Experimente das Verhältnis von Spannung zu Deformation beschrieben. Außerdem lässt sich aus ihr die Abhängigkeit zwischen Modul, Viskosität und Nachgiebigkeit bestimmen.

3.3.6 Dynamische Experimente [20]:

Da zeitabhängige Experimente sehr zeitaufwendig sein können, wenn man ein vollständiges Spektrum der Materialeigenschaften erstellen will (mehrere Wochen), benutzt man oft die inverse Zeitskala, um frequenzabhängige Messungen durchzuführen, die experimentell leichter zugänglich sind.

Dazu wird bei dynamischen Experimenten normalerweise Spannung oder Deformation periodisch variiert. Man verwendet dafür sinusförmige Schwingungen mit der Frequenz ω (in rad/s).

Die Scherdehnung im dynamischen Scherexperiment wird beschrieben durch:

$$\gamma = \gamma^0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.3-2)$$

γ^0 : maximale Amplitude der Dehnung

ω : Frequenz in rad/s

Leitet man γ nach der Zeit ab, ersetzt $t-t'$ durch s , setzt in Gleichung (3.3-1) ein und formt um, so erhält man [20]:

$$\begin{aligned} \sigma(t) = \gamma^0 \cdot \left[\omega \cdot \int_0^{\infty} G(s) \cdot \sin(\omega s) \cdot ds \right] \cdot \sin(\omega t) + \\ \gamma^0 \cdot \left[\omega \cdot \int_0^{\infty} G(s) \cdot \cos(\omega s) \cdot ds \right] \cdot \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (3.3-3)$$

Man erkennt, dass der erste Term in Phase mit der Dehnung ist, während der zweite Term um 90° phasenverschoben ist.

Die Klammerausdrücke können zusammengefasst werden zu

$$\sigma(t) = \gamma^0 \cdot [G' \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)] \quad (3.3-4)$$

Der Term in Phase (G') wird Speichermodul und der Term 90° außer Phase zur Dehnung (G'') wird Verlustmodul genannt. Der Speichermodul ist ein Maß für die elastische Antwort des Systems, während G'' proportional zum Energieverlust pro Schwingungsperiode ist.

Durch Anwendung trigonometrischer Beziehungen lässt sich die Spannung auch durch die Amplitude der Spannung $\sigma^0(\omega)$ und den Phasenwinkel $\delta(\omega)$ beschreiben:

$$\sigma = \sigma^0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \sigma^0 \cdot \cos\delta \cdot \sin(\omega t) + \sigma^0 \cdot \sin\delta \cdot \cos(\omega t)$$

Der Vergleich mit Gleichung (3.3-4) liefert:

$$G' = (\sigma^0 / \gamma^0) \cdot \cos\delta$$

$$G'' = (\sigma^0 / \gamma^0) \cdot \sin\delta$$

Und

$$G''/G' = \tan \delta \quad (3.3-5)$$

δ : Phasenwinkel

Für die dynamischen Scherexperimente kann aus den konstitutiven Gleichungen der Zusammenhang zwischen den Moduli, der Viskosität und der Nachgiebigkeit ermittelt werden:

Viskosität:

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

Nachgiebigkeit:

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} \quad J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}$$

Besondere Bedeutung kommt den charakteristischen Materialgrößen, dem Plateaumodul G_N^0 , der stationären Nachgiebigkeit J_e^0 und der Nullscherviskosität η_0 zu.

Ihre Definitionen lauten [20]:

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln \omega \quad (3.3-6)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} \quad (3.3-7)$$

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (3.3-8)$$

3.3.7 Einfluss des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung auf die charakteristischen Materialgrößen von Polymerschmelzen

Viskoelastische Eigenschaften sind stark molekulargewichtsabhängig [20, 21, 24].

Bei niedermolekularen Polymeren beobachtet man eine Abhängigkeit der Nullscherviskosität vom Molekulargewicht (M)

$$\eta \sim M^1$$

Bei höheren Molekulargewichten beobachtet man bei $M > M_e$ (M_e = Molekulargewicht, bei dem Verschlaufungen der einzelnen Polymerketten möglich werden [25]) einen Anstieg der Abhängigkeit auf:

$$\eta \sim M^{3,4}$$

Für Polymere mit einem Molekulargewicht weit oberhalb von M_c (M_e =Molekulargewicht zwischen zwei Verschlaufungspunkten; $(M_c/2) \cong M_e$; $M > 20 \cdot M_c$) wird die Molekulargewichtsabhängigkeit vom Doi-Edwards-Modell beschrieben. Danach sind die stationäre Nachgiebigkeit und der Plateaumodul molekulargewichtsunabhängig, die Viskosität und die längste Relaxationszeit τ_{\max} nehmen mit der 3-ten Potenz des Molekulargewichtes zu. Empirisch findet man jedoch eine Abhängigkeit mit der 3,4-ten Potenz. Außerdem hängt die Breite des Plateaumoduls vom Molekulargewicht ab.

Die Höhe des Plateaumoduls ist mit dem Molekulargewicht zwischen den Verschlaufungspunkten M_e korreliert und ist damit eine charakteristische Größe für verschiedene Polymere:

$$M_e = \frac{4}{5} \cdot \frac{\rho \cdot R \cdot T}{G_N^0} \quad (3.3-9)$$

Für Molekulargewichte $M < M_c$ wird die Molekulargewichtsabhängigkeit der Polymereigenschaften durch die Rouse-Theorie beschrieben [24].

In Tabelle 3.3-1 sind diese Abhängigkeiten zusammengefasst.

niedermolekulare Polymere $M < M_c$	hochmolekulare Polymere $M > 20 M_c$
$\eta \sim M^1$	$\eta \sim M^{3,4}$ (Theorie 3,0)
$J_e^0 \sim M^1$	$J_e^0 \sim M^0$
$\tau_{\max} \sim M^2$	$\tau_{\max} \sim M^{3,4}$ (Theorie 3,0)
-	$G_N^0 \sim M^0$

Tab. 3.3-1) Molekulargewichtsabhängigkeit einiger Materialgrößen

Die Molekulargewichtsverteilung hat einen starken Einfluß auf die viskoelastischen Eigenschaften im Fließbereich. Für eng verteilte Polymere erhält man Abhängigkeiten der Moduli von:

$$G'(\omega) \sim \omega^2 \quad \text{und} \quad G''(\omega) \sim \omega \quad (3.3-10)$$

Für breit verteilte Polymere erhält man kleinere Steigungen. Erst bei viel niedrigeren Frequenzen können die Abhängigkeiten gemäß Gleichung 3.3-10 erreicht werden.

Die stationäre Nachgiebigkeit ist besonders empfindlich auf die Molekulargewichtsverteilung. Die molekulargewichtunabhängige stationäre Nachgiebigkeit steigt mit einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung an [26, 27].

3.3.8 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Wie bereits erwähnt sind zur vollständigen Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren Messungen über einen sehr großen Zeit- oder Frequenzbereich (ca. 10-20 Dekaden) bzw. Temperaturbereich notwendig. Experimentell zugänglich ist jedoch meist nur ein schmaler Bereich, z.B. kann die Frequenz normalerweise nur um 3-4 Dekaden variiert werden.

Mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist es jedoch möglich, den experimentell zugänglichen Bereich zu vergrößern [28].

Dabei wird der Effekt einer Temperaturänderung auf die Moduli aus dem verallgemeinerten Maxwell-Modell abgeleitet.

Eine Temperaturänderung verursacht eine Änderung der Dichte ρ und der Temperatur T in den Vorfaktoren und eine Änderung der Relaxationszeiten τ in der Summe. Man erhält für zwei Temperaturen T_1 und T_2 folgende Gleichungen für den Speichermodul:

$$G'(\omega)_{T1} = \frac{\rho_1 \cdot RT_1}{M_e} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} g_i \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2(T_1)}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2(T_1)}$$

$$G'(\omega)_{T2} = \frac{\rho_2 \cdot RT_2}{M_e} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} g_i \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2(T_2)}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2(T_2)}$$

$$g_i: G_i / (\rho \cdot R \cdot T / M_e)$$

Zum Vergleich des Relaxationsverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen muss zuerst auf einen gemeinsamen Vorfaktor umgerechnet werden. Die Referenztemperatur ist T_1 .

$$G'(\omega)_{\text{red}} = G'(\omega)_{T2} \cdot \frac{\rho_1 \cdot T_1}{\rho_2 \cdot T_2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} g_i \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2(T_2)}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2(T_2)}$$

Danach berechnet sich die Verschiebung der Relaxationszeit mit der Temperatur durch:

$$a_T = \tau(T_2) / \tau(T_1)$$

a_T : Verschiebungsfaktor

Man erhält übrigens die gleichen Ergebnisse, wenn ω anstatt von τ mit dem Verschiebungsfaktor a_T multipliziert wird. Für den Modul $G'(\omega)$ bei der Frequenz ω und der Temperatur T_2 erhält man den gleichen Wert wie für $G'(\omega)_{\text{red}}$ bei der Frequenz $\omega \cdot a_T$ und der Temperatur T_1 .

Das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition gilt allerdings nur, wenn alle Relaxationsprozesse die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips erhält man isotherme Masterkurven.

3.3.9 Isotherme Masterkurven

Zur Erstellung isothermer Masterkurven werden zuerst die frequenzabhängigen Isothermen gemessen. Durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips können diese Messkurven entlang der Frequenzachse zu einer Kurve (Masterkurve) zusammengeschoben werden. Dadurch erhält man eine Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften über einen viel größeren Frequenzbereich als den experimentell zugänglichen [29].

In Abbildung 3.3-2 und 3.3-3 ist die Erstellung einer isothermen Masterkurve aus den einzelnen Isothermen am Beispiel eines Polybutadiens (PB-100, M_w 100 kg/mol, PD 1,01) dargestellt. Dabei wurde als Referenztemperatur $T_{\text{ref.}} 0^\circ\text{C}$ verwendet.

An diesem Beispiel wird gezeigt, dass man aus Messungen über die zugänglichen 4 Frequenzdekaden eine Masterkurve über einen Bereich von 10 Dekaden erhalten kann.

Die Verschiebungsfaktoren a_T als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 3.3-4 dargestellt.

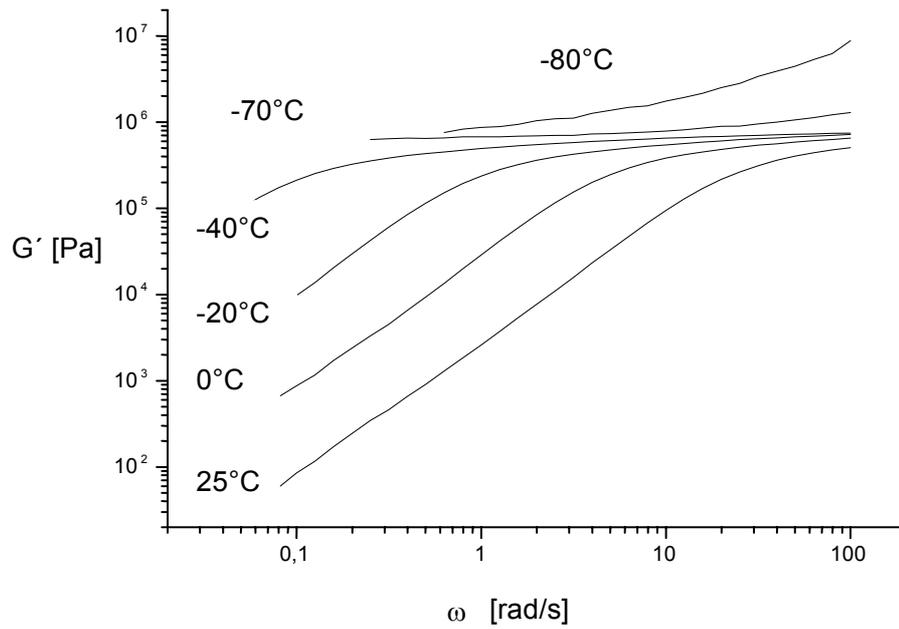


Abb. 3.3-2) Isothermen des Speichermoduls von Polybutadien (Vergleichsprobe PB100)

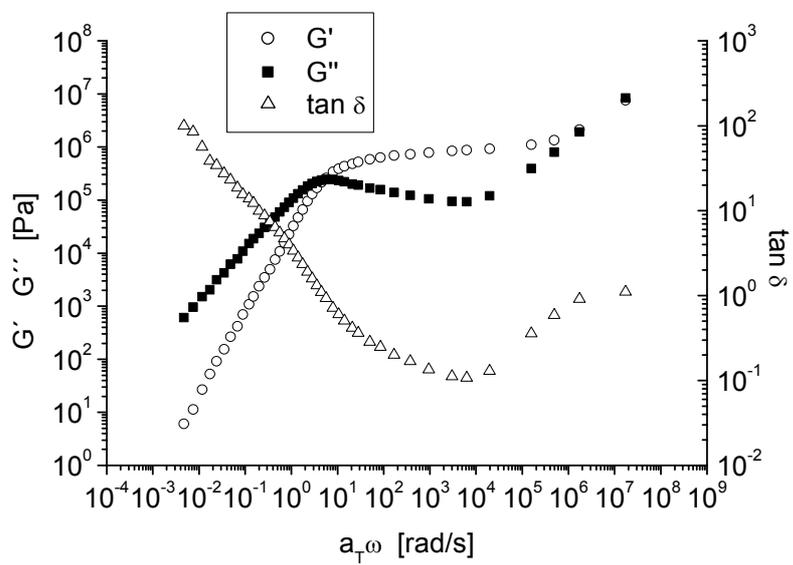


Abb. 3.3-3) Isotherme Masterkurve des Speichermoduls, des Verlustmoduls und $\tan \delta$ von Polybutadien (PB100), Referenztemperatur 0°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren wird durch die Theorie von Williams, Landel und Ferry beschrieben (WLF-Gleichung) [20, 28]

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}, \quad a_T = \tau/\tau_0 \quad (3.3-11)$$

dabei sind τ_0 und T_0 Referenzwerte. C_1 und C_2 sind Konstanten, die von der Wahl der Referenztemperatur abhängen. Das Produkt von C_1 und C_2 ist unabhängig von T_0 und besitzt für verschiedene Polymere charakteristische Werte. Wählt man jedoch als T_0 die Glasstemperatur eines Polymers, erhält man für die Konstanten der WLF-Gleichung für verschiedene Polymere ähnliche Werte.

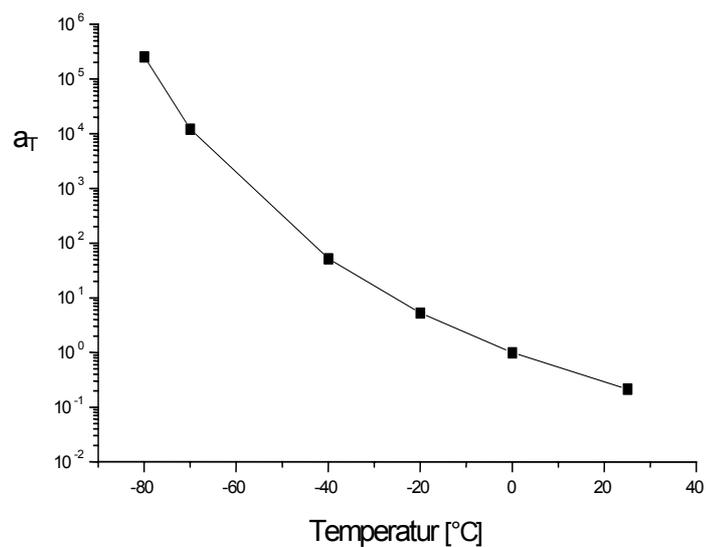


Abb. 3.3-4) *Abhängigkeit der Verschiebungsfaktoren von der Temperatur für PB-100*

3.3.10 Blockcopolymerie

Zusätzlich zum oben beschriebenen Verhalten zeigen Blockcopolymerie bei Temperaturerhöhung einen Phasenübergang vom mikrophasenseparierten Zustand zu einem homogenen Zustand durchmischter Ketten. Man bezeichnet diese Temperatur als Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur (oder-disorder transition temperature), T_{ODT} . Da hierbei drastische Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Polymers im linear viskoelastischen Bereich auftreten, kann dieser Übergang mit DMA gut charakterisiert werden [30-35].

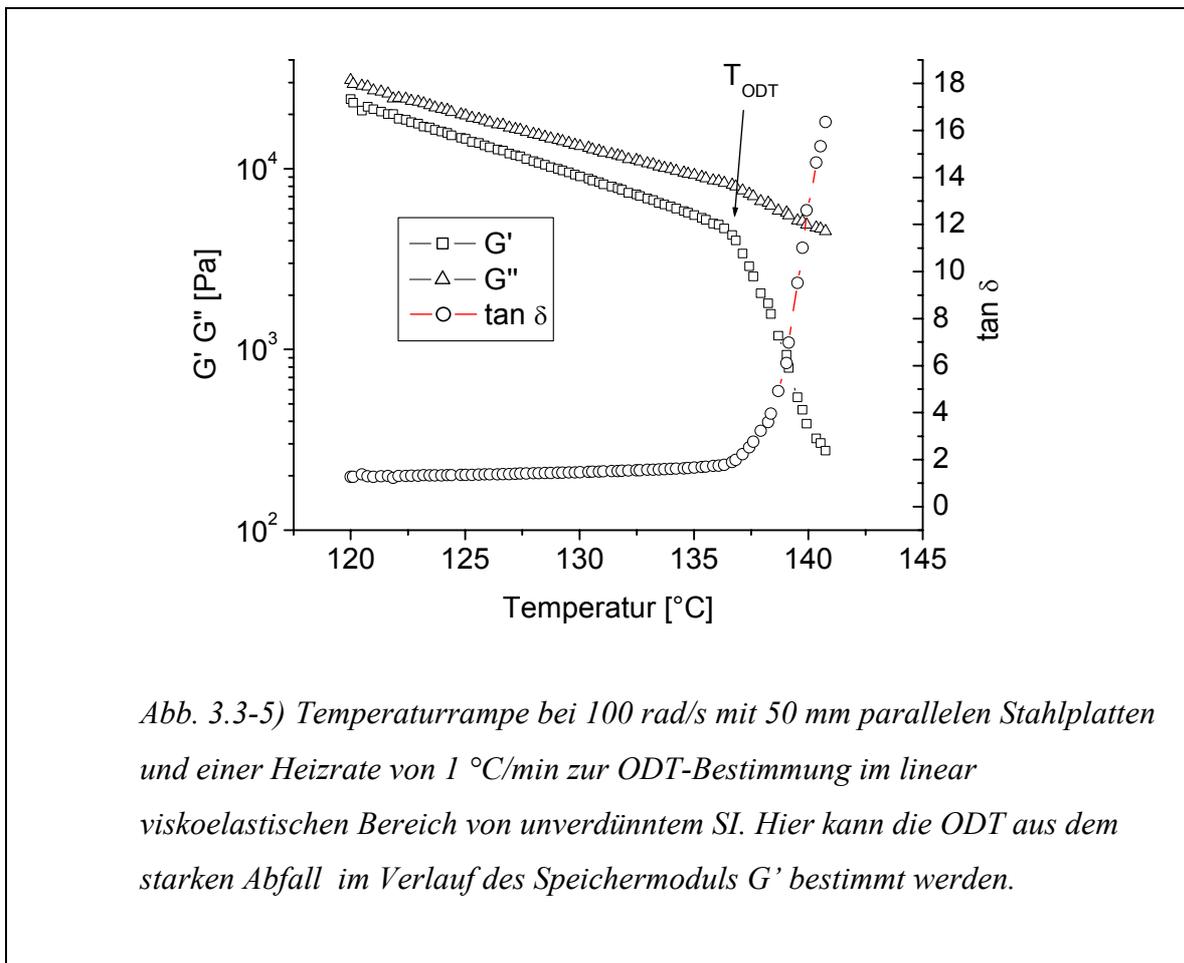
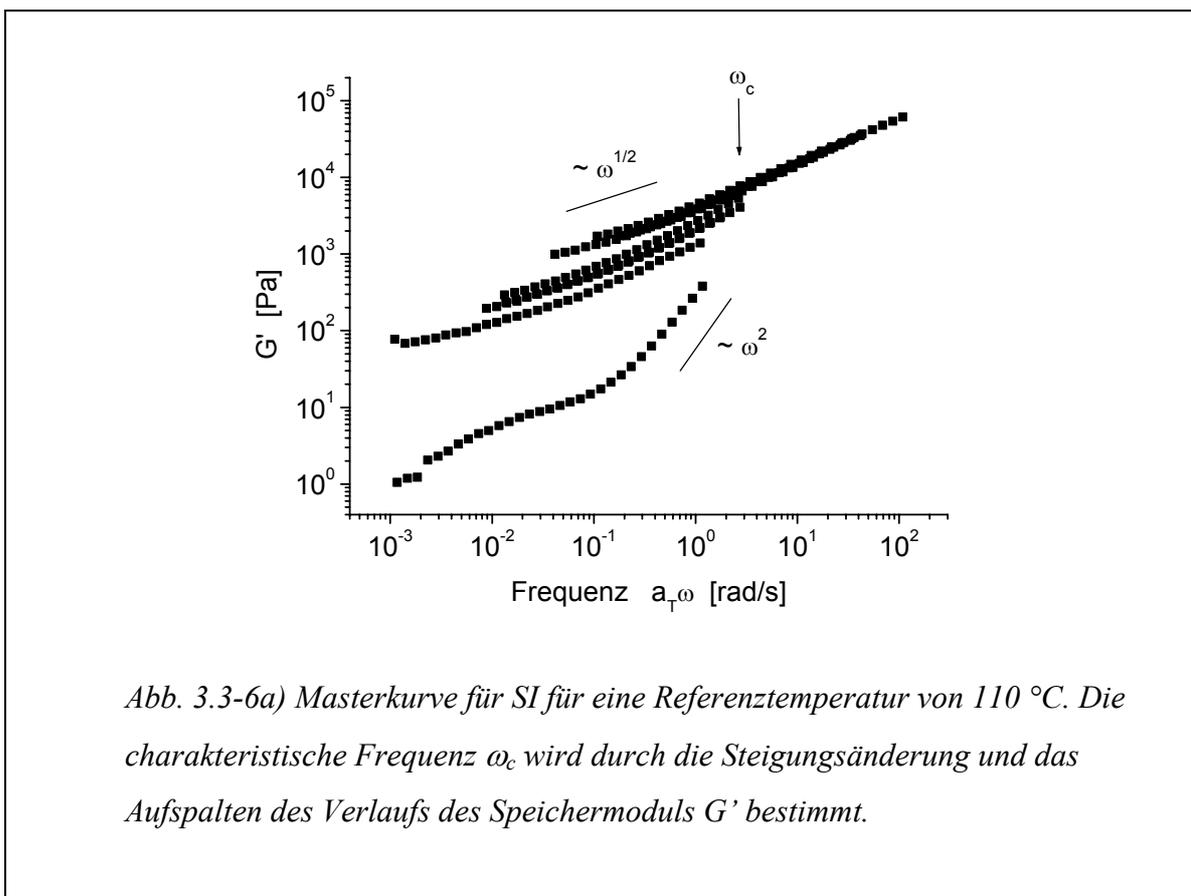


Abb. 3.3-5) Temperaturrampe bei 100 rad/s mit 50 mm parallelen Stahlplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur ODT-Bestimmung im linear viskoelastischen Bereich von unverdünntem SI. Hier kann die ODT aus dem starken Abfall im Verlauf des Speichermoduls G' bestimmt werden.

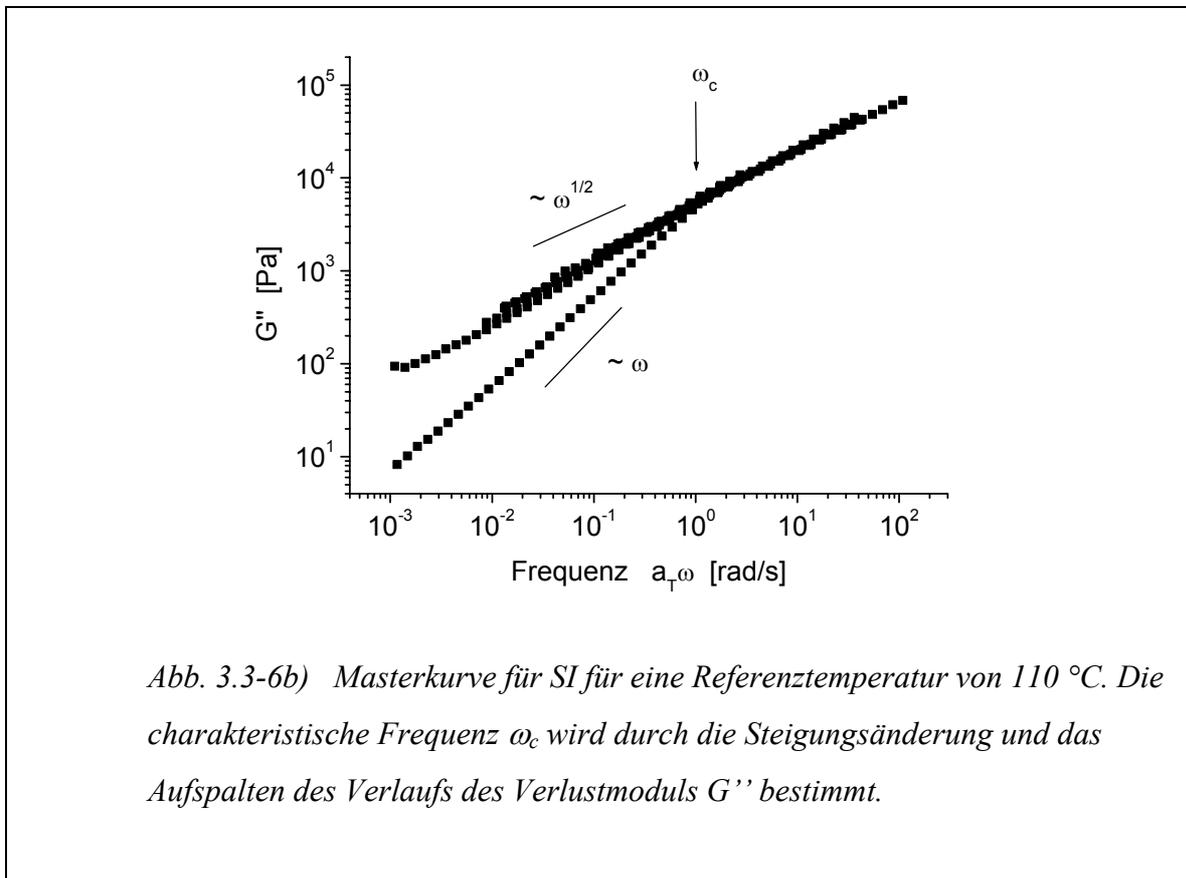
Sowohl Speicher- als auch Verlustmodul, G' und G'' , zeigen einen starken sprunghaften Abfall beim Überschreiten der T_{ODT} , wie in Abbildung 3.3-5 gezeigt wird. Das unterschiedliche Verhalten beim Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand kann durch verschiedene Diffusionsmechanismen erklärt werden. Während in der homogenen Schmelze die Diffusion der Polymerketten analog der von Homopolymeren

nach dem Reptationsmodell abläuft, wird bei mikrophasenseparierten Systemen das Fließen der Ketten unterhalb der T_{ODT} durch eine thermodynamische Barriere verhindert. Auch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip zur Erstellung isothermer Masterkurven versagt bei Mikrophasenseparation und den damit verbundenen Fluktuationen, die eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen als homogene Schmelzen. Im terminalen Fließbereich der Masterkurve wird die Dynamik des Blockcopolymers durch die Struktur der Mikrophase dominiert. Diese Fluktuationen, die eine kollektive Antwort vieler Polymerketten sind, treten bei Frequenzen unterhalb der terminalen Frequenz für Einzelketten auf [34, 35]. So zeigen mikrophasenseparierte Blockcopolymere oberhalb T_{ODT} zwar die für homogene Polymerschmelzen typischen Abhängigkeiten der Moduli von $G'(\omega) \sim \omega^2$ und $G''(\omega) \sim \omega$, unterhalb der T_{ODT} jedoch nicht terminales Verhalten und Abhängigkeiten der Moduli von $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{1/2}$ [32, 33, 35, 36].



Diese isothermen Masterkurven wurden besonders von der Gruppe Wiesner [37-42] benutzt, um charakteristische Frequenzen ω_c und ω_d (siehe auch Kapitel 4) für das Orientierungsverhalten zu bestimmen. Gezeigt wird dies in Abbildung 3.3-6a-c. Die

charakteristische Frequenz ω_c wird durch das Aufspalten des Verlaufs der Moduli und der dynamischen Viskosität ermittelt.



Diese Bestimmung der Frequenz ω_c ist allerdings etwas willkürlich, wie in Abbildung 3.3-6a deutlich wird, da bei Erstellen der Masterkurve mikrophasenseparierter Blockcopolymerer die Kurven so geschoben werden können, dass die Frequenz ω_c im Spielraum von 2-5 rad/s variiert. Dieser Fehler hat erheblichen Einfluss auf die von Wiesner et al postulierte Frequenzbereiche [37-42], da hier nicht von scharfen Grenzen zwischen den Frequenzregimen, sondern eher von einem Übergangsbereich ausgegangen werden muss. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die Bestimmung von ω_c und ω_d verzichtet.

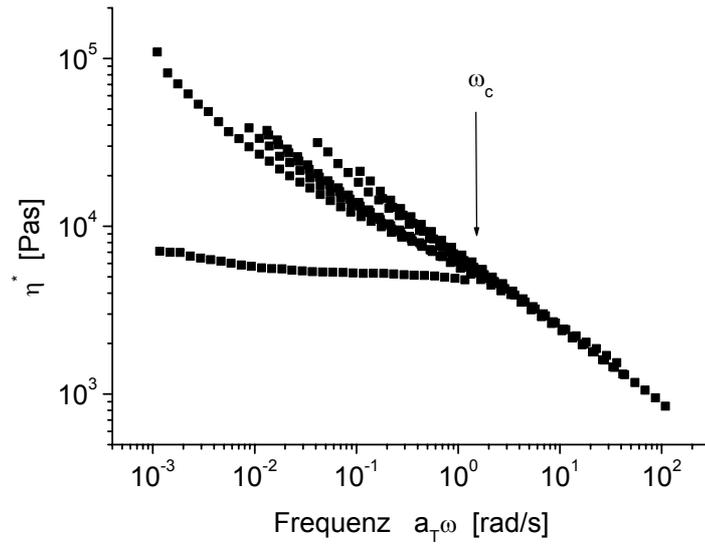
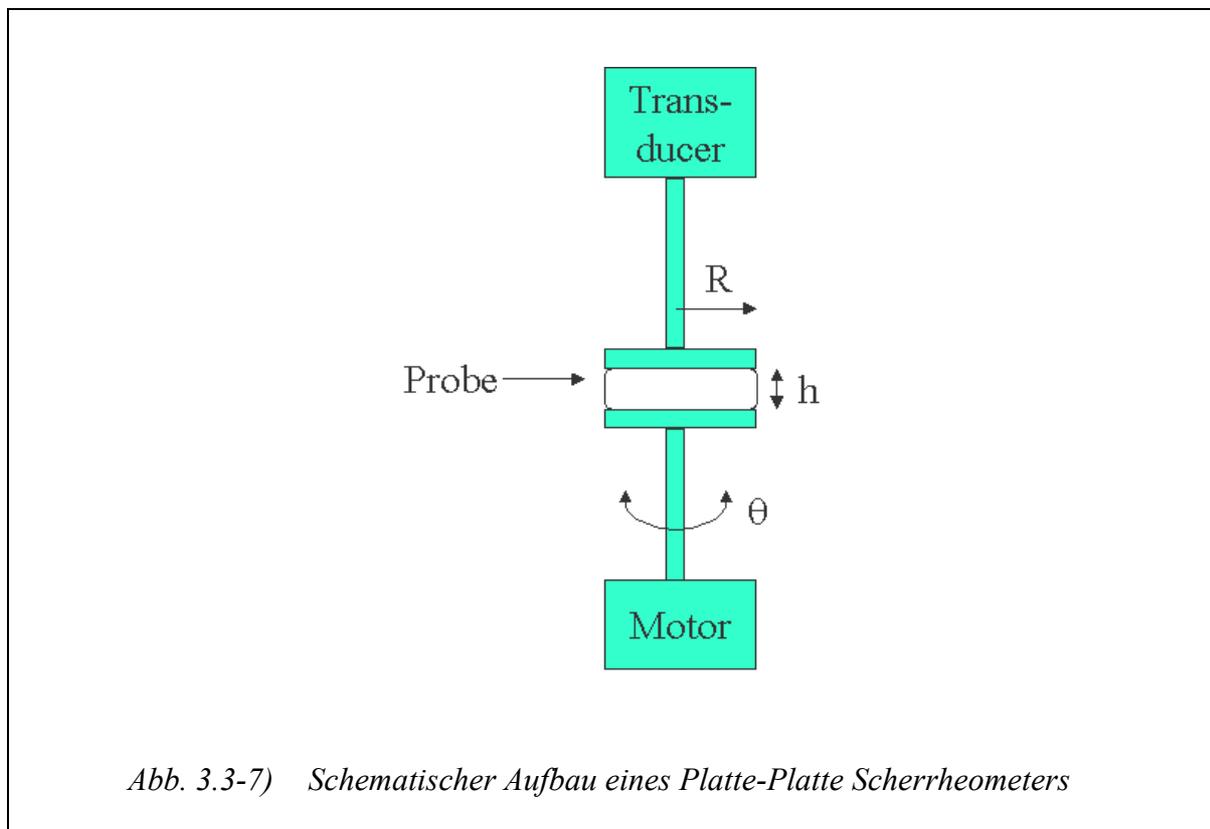


Abb. 3.3-6c) Masterkurve für SI für eine Referenztemperatur von 110 °C. Die charakteristische Frequenz ω_c wird durch die Steigungsänderung und das Aufspalten des Verlaufs der dynamischen Viskosität η^* bestimmt.

3.3.11 Versuchsdurchführung

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden am ARES-Rheometer von Rheometrics Scientific durchgeführt. Ein schematischer Aufbau des Rheometers ist in Abbildung 3.3-7 gegeben. Verwendet wurden parallele Platten-Geometrien mit unterschiedlichem Radius (25, 50 und 38,1 mm). Die Wahl des Durchmessers der Platten ist von der Viskosität der Probe abhängig und wird bei den Ergebnissen mit angegeben. Für die Temperaturrampen und isothermen Frequenzsweeps wurde zuerst der linear viskoelastische Bereich bestimmt.



Die Scheramplitude γ am Rand ist durch

$$\gamma = \frac{\theta \cdot R}{h}$$

gegeben.

3.4 Literatur

- [1] G. Strobl, *"The Physics of Polymers"* Springer Verlag, Berlin (1996) .
- [2] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *"Polymeranalytik II"*, Thieme Verlag, Stuttgart (197) .
- [3] O. Glatter, O. Kratky, *"Small Angle X-ray Scattering"*, Academic Press, London (1982) .
- [4] L. E. Alexander, *"X-ray Diffraction Methods in Polymer Science"*, Krieger Publishing Company, Huntington, New York (1979) .
- [5] L. A. Feigin, D. L. Svergun, *"Structure Analysis by Small Angle X-ray Scattering"*, Plenum Press, New York (1987) .
- [6] C. M. Papadakis, K. Almdal, K. Mortensen, D. Posselt, *J. Phys. II France* 7 (1997) 1829.
- [7] S. Brinkmann, *Dissertation, Mainz* (1997) .
- [8] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, *Macromolecules* 27 (1993) 4063.
- [9] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, *"Polymer Microscopy"*, Chapman and Hall, London (1987) .
- [10] S. L. Flegler, J. J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *"Elektronenmikroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen"* Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995) .
- [11] M. Tsuji, *"Comprehensive Polymer Science"*, Vol. 1, Booth, C.; Price, C. (Hrsg.), Pergamon Press, Elmsford (1989) .
- [12] D. Chescoe, P. J. Goodhew, *"The operation of transmission and scanning electron microscopes"*, Oxford University Press, Oxford (1990) .
- [13] E. Ruska, *Physik* 87 (1934) 580.
- [14] K. Kato, *Polymer Letters* 4 (1966) 580.
- [15] A. E. Ribbe, J. Bodycomb, T. Hashimoto, *Macromolecules* 32 (1999) 3154.
- [16] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* 26 (1993) 2171.
- [17] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* 26 (1993) 6364.
- [18] M. Kunz, M. Möller, H. J. Cantow, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8 (1987) 401.
- [19] H. Hückstädt, *Dissertation, Bayreuth* (1999) .

- [20] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Ed., New York, J. Wiley & Sons, Inc. (1980) .
- [21] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford, Clarendon Press (1986) .
- [22] U. Breiner, *Dissertation*, Mainz (1994) .
- [23] L. de Lucca Freitas, *Dissertation*, Freiburg (1989) .
- [24] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1272.
- [25] F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New York (1962) .
- [26] M. J. Struglinski, W. W. Graessley, *Macromolecules* 19 (1986) 1754.
- [27] M. J. Struglinski, W. W. Graessley, *Macromolecules* 18 (1985) 2630.
- [28] P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry The Basic Concepts*, Marcel Dekker, New York (1984) .
- [29] M. Müller, *Dissertation*, Mainz (1986) .
- [30] E. V. Gouinlock, R. S. Porter, *J. Polym. Sci.* 17 (1977) 2607.
- [31] C. J. Chung, M. J. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 16 (1978) 545.
- [32] F. S. Bates, *Macromolecules* 17 (1984) 2607.
- [33] F. S. Bates, F. G. H., *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6255.
- [34] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 697.
- [35] J. H. Rosedale, F. S. Bates, *Macromolecules* 23 (1990) 2329.
- [36] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996) 501.
- [37] H. Leist, K. Geiger, U. Wiesner, *Macromolecules* 32 (1999) 1315.
- [38] H. Leist, D. Maring, T. Thurn-Albrecht, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8225.
- [39] U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3319.
- [40] Y. Zhang, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4784.
- [41] Y. Zhang, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Macromolecules* 28 (1996) 778.
- [42] Y. Zhang, U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1771.

4 Makroskopische Orientierung von Blockcopolymeren

In diesem Kapitel werden die Orientierungsmethoden und die dabei auftretenden Mechanismen zur makroskopischen Ausrichtung von Blockcopolymeren vorgestellt. Schon 1970 wurde von Keller et al. [1, 2] über makroskopische Orientierung bei der Extrusion von PS-PI-PS Dreiblockcopolymeren mit einer zylindrischer Morphologie berichtet. Erstmals in einer Platte-Platte-Schergeometrie bei vor- und zurückpendelnder Scherung wurden von Hadziioannou et al. [3] PS-PB-PS Dreiblockcopolymeren verwendet und die resultierende Orientierung mittels SAXS bestimmt. Am gründlichsten wurden in der Folgezeit lamellare AB Blockcopolymeren zur Untersuchung des Orientierungsverhaltens herangezogen. Auch bei diesen Systemen war Keller [2, 4] einer der ersten, der mit Extrusion Orientierung der lamellaren Strukturen beobachtete.

4.1 Orientierungsmethoden

4.1.1 Mechanische äußere Felder zur Orientierung

Unter den vielen anwendbaren Scherorientierungsmethoden ist die Methode der oszillierenden Scherung unter hohen Scheramplituden (LAOS, large amplitude oscillatory shear) für lamellare Systeme besonders hervorzuheben, da hierbei die Ausrichtung der resultierenden Orientierung eingestellt werden kann. Dieses Phänomen wurde von Koppi et al. [5] bei der Untersuchung von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(ethylethylen) (PEP-PEE) entdeckt. Sie fanden, dass in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate die Lamellen des Zweiblockcopolymeren entweder parallel oder senkrecht zum Scherfeld orientiert wurden.

Die Definition der senkrechten und parallelen Orientierung ist in Abbildung 4.1-1 erläutert. Koppi et al. [5] fanden, dass sich die Lamellen bei hohen Temperaturen und hohen Scherfrequenzen senkrecht orientierten, während bei tiefen Temperaturen und Frequenzen die parallele Orientierung vorgezogen wurde. Die transversale Ausrichtung wurde nur als Übergangs-, nicht als Gleichgewichtsstruktur erhalten. Gefunden wurde an diesem System auch, dass sich eine parallel orientierte Probe bei höheren angelegten Frequenzen zu senkrechter Orientierung umlagerte. Das Verhalten bei hohen Frequenzen nahe der ODT wurde durch eine scherinduzierte Unordnung mit anschließender Neuordnung der senkrechten Orientierung interpretiert [5].

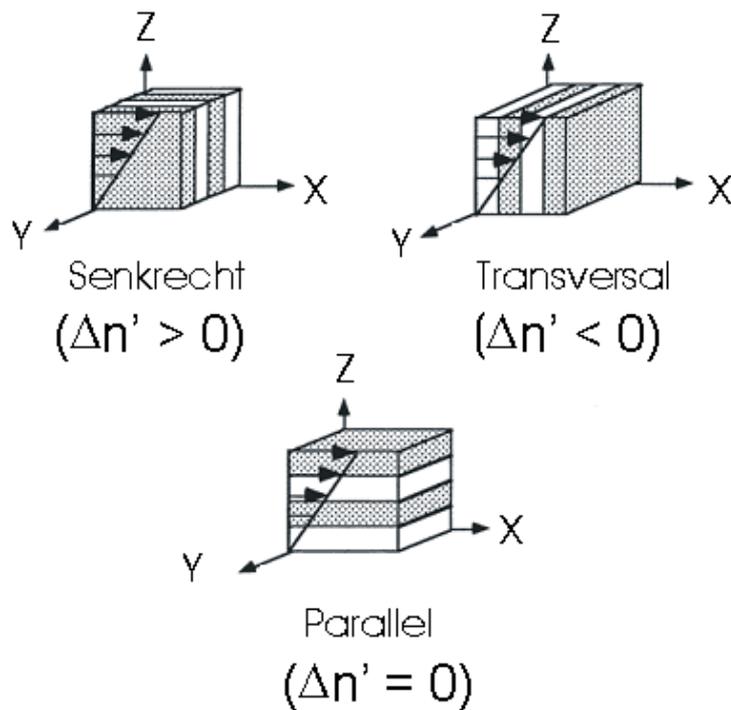


Abb. 4.1-1) Definition der Orientierungsausrichtungen. Scherrichtung ist entlang der x-Achse. In Klammern unter den Strukturen sind die zu erwartenden Formdoppelbrechungswerte angegeben, wenn der Laserstrahl entlang der z-Achse verläuft.

Dieses Phänomen des Umlagerens um 90° wird in der Literatur auch als „flipping“ bezeichnet und wurde im Anschluss an die Arbeiten von Koppi an weiteren Systemen [6, 7] genauer untersucht, besonders an PS-PI und ähnlichen PS-P(Dien) Zweiblockcopolymeren und deren hydrierten Varianten [5-16]. Winey fand zum Beispiel für PS-PI, im Gegensatz zu PEP-PEE, parallele Orientierung bei hohen Scherfrequenzen und senkrechte Ausrichtung bei tiefen [10, 17].

Um das oben beschriebene frequenzabhängige Orientierungsverhalten zu erklären, wurden zwei charakteristische Frequenzen (ω_d und ω_c') eingeführt: bei höheren Frequenzen als ω_c' dominiert die Störung der Kettenkonformation die Viskoelastizität des Materials [7, 13, 18-21], und bei Frequenzen unterhalb ω_d wird die Relaxation der Domänen relevant. Zwischen ω_c' und ω_d dominiert die Störung der Nanostruktur die viskoelastische Antwort des Materials.

Insgesamt wurden vier Frequenzbereiche gefunden, in denen verschiedene Arten des Orientierungsverlaufs vorherrschen. Im folgenden wird der Nomenklatur von Kornfield et al. [22] gefolgt, in der diese Frequenzbereiche als „Regime 1“ bis „Regime 4“ bezeichnet werden.

- „Regime 1“ ($\omega_d < \omega < \omega_c'$): Bei Frequenzen ω , die an die Fluktuationen der Lamellengrenzfläche ankoppeln, wird senkrechte Orientierung erhalten. ω ist zu hoch, um die Relaxationen der Domänen, und zu niedrig, um die Relaxation der Kettenkonformation zu stören.
- „Regime 2“ ($\omega_c' < \omega < 10 \cdot \omega_c'$): Die Anregungsfrequenz ist so hoch, dass die Relaxation der Einzelkette gestört wird. Lokale Bewegungen der Ketten sind verantwortlich für das Orientierungsverhalten. Parallele Orientierung wird bei Scherfrequenz knapp über ω_c' erzielt. Dabei wird aber zuerst eine senkrechte Übergangorientierung durchlaufen.
- „Regime 3“ ($\omega_c' \ll \omega$): Hier wird ebenfalls eine parallele Orientierung erhalten, allerdings wird hier zuerst eine bimodale Orientierungsverteilung von gleichzeitig gebildeter transversaler und paralleler Ausrichtung durchlaufen.
- „Regime 4“ ($\omega < \omega_d$): Bei sehr kleinen Frequenzen scheint die Endorientierung vom Polymersystem abzuhängen. Für Systeme vom PEP-PEP Typ wurde parallele Orientierung gefunden [5-7] und senkrechte für andere [9, 10, 13, 15, 16, 18], inklusive dem PS-PI (ausgenommen einer vorher durchgeführten speziellen thermischen Behandlung durch langes Tempern nahe der obersten Glas temperatur, die zu einer parallelen Ausrichtung führte [23]).

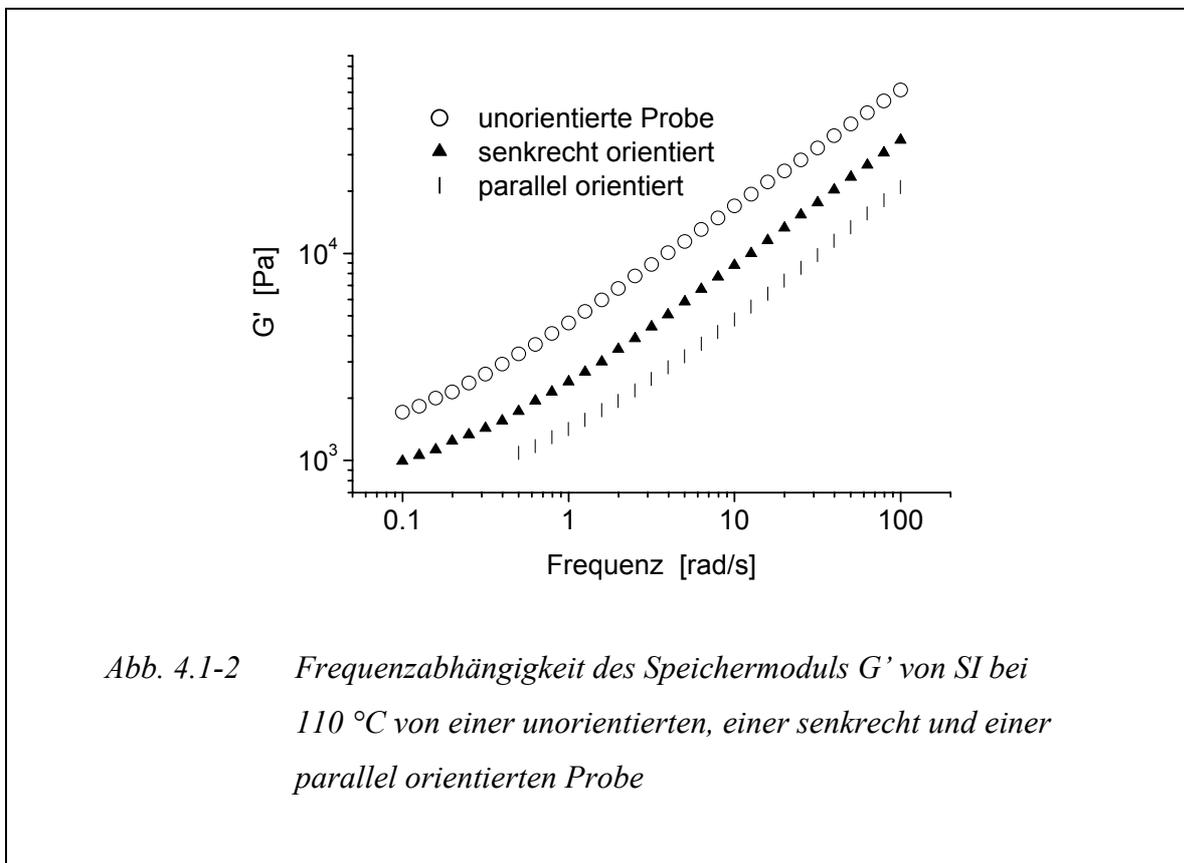
Die „Regime 4“-Orientierung wird im weiteren Verlauf der Diskussion vernachlässigt, da sie hier als Sonderfall gilt.

Zusätzlich zu dieser Frequenzabhängigkeit beeinflusst die Scheramplitude das Orientierungsverhalten in Geschwindigkeit und Grad der Orientierung und kann sogar die Orientierungsrichtung beeinflussen, wenn die Frequenz nahe an der Grenze zwischen „Regime 1 und 2“ liegt [15].

Betrachtet man die zeitliche Abhängigkeit des Orientierungsverhaltens, erhält man eine charakteristische Abfolge des Orientierungsverlaufs in den einzelnen Frequenzbereichen [15, 18]. Dieser Verlauf ist in allen Bereichen in zwei unterschiedlich schnelle Prozesse aufgespaltet. Im ersten schnellen Prozess („fast process“) werden selektiv die orientierten Lamellen gebildet, während im folgenden langsameren Prozess („slow process“) die

Eliminierung der ungünstig ausgerichteten Lamellen stattfindet. Nach sehr langen Zeiten werden daher uniaxiale einkristallartige Strukturen erreicht [16].

Die theoretischen Arbeiten zu diesem Verhalten beschäftigen sich stets mit Überlegungen zur Stabilität der einzelnen hochorientierten Zustände. Dabei erweist sich die transversale Orientierung als die instabilste, da hier unter Scherung die Ketten gestaucht werden. Die parallele Orientierung ist weniger stabil als die senkrechte, da hier Ankopplung der Fluktuationen der lamellaren Struktur ans Scherfeld stattfinden kann [24-26]. Diese Kopplung kann aber wie oben erklärt nur bei Frequenzen ω zwischen $\omega_d < \omega < \omega_c'$ erfolgen und entspricht somit auch den experimentellen Befunden senkrechter Orientierung in diesem Frequenzbereich. Unterhalb ω_d (Regime 4) würde die Theorie parallele Orientierung voraussagen [24].



Um die parallele Orientierung bei höheren Frequenzen erklären zu können, muss ein anderes Konzept verwendet werden. Bei Zweiblockcopolymeren mit PS-PI oder ähnlicher Zusammensetzung wird der viskoelastische Kontrast zwischen den beiden Polymerblöcken zur Erklärung herangezogen [13, 27, 28]. Bei Frequenzen ω ($\omega_c' < \omega$) erfolgt eine Ankopplung des Scherfeldes an lokale Relaxationsprozesse, und Unterschiede zwischen

den Lamellentypen werden relevant. So zeigt sich, dass das mechanische Verhalten von senkrecht orientierten Lamellen von dem parallel ausgerichteter abweicht. Die Moduli für parallele Lamellen liegen niedriger als die senkrechter Lamellen (Abb. 4.1-2), was zu einer Bevorzugung der parallelen Ausrichtung führt. Erklärt wird dies durch ein Gleiten der Schichten in Scherrichtung. Neueste Simulationen von Ren et al. [29] zeigen allerdings, dass auch ohne Viskositätskontrast zwischen den Lamellen bei hohen Frequenzen parallele Orientierung erhalten wird. Nach Ren et al. [29] findet hier ein Mechanismus des partiellen Scherschmelzens und eine Neubildung der Lamellen statt.

Mit keinem der bisher bekannten theoretischen Ansätze können allerdings die unterschiedlichen Wege, die zu paralleler Orientierung („Regime 2 und 3“) bei hohen Frequenzen führen, erklärt werden.

Arbeiten von Zyrd und Burghardt [30] an einem symmetrischen Polystyrol-*block*-polyisopren Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 80 kg/mol als 30 %ige Lösung in Dioctylphthalat (DOP) zeigen, dass auch stark gequollene Systeme qualitativ die gleichen frequenzabhängigen Orientierungsmechanismen aufweisen.

Für Orientierung unter kontinuierlicher Scherung wurde von Fredrickson [31] eine Landau-Theorie entwickelt, welche die parallele Orientierung bei kleinen Scherspannungen und die senkrechte bei hohen erklärt.

Über Orientierung unter externen mechanischen Feldern wurden mehrere Übersichtsartikel veröffentlicht [22, 28, 32], weitere Methoden und Versuchsaufbauten wurden von Honeker et al. [33] beschrieben.

4.1.2 Nicht-mechanische äußere Orientierungsfelder

In der Literatur werden weitere Versuche zur Orientierung von Blockcopolymeren mit anderen Methoden beschrieben. So wurde von Bodycomb et al. [34, 35] ein thermischer Gradient nahe der T_{ODT} verwendet. Auch die Verwendung von elektrischen Feldern findet immer grössere Anhängerschaft und liefert hervorragende Ergebnisse [36-46].

4.2 Literatur

- [1] A. Keller, E. Pedemonte, F. M. Willmouth, *Nature* 225 (1970) 538.
- [2] M. J. Folkes, A. Keller, H. H. Willis, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 14 (1976) 833.
- [3] G. Hadziioannou, A. Mathis, A. Skoulios, *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 136.

- [4] D. J., M. Folkes, A. Keller, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 11 (1973) 929.
- [5] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, R. H. Colby, *J. Phys. II* 2 (1992) 1941.
- [6] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1449.
- [7] R. M. Kannan, J. A. Kornfield, *Macromolecules* 27 (1994) 1177.
- [8] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkowski, *Science* 277 (1997) 1248.
- [9] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larsen, H. Watanabe, *Macromolecules* 26 (1993) 2542.
- [10] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, H. Watanabe, *Macromolecules* 26 (1993) 4373.
- [11] B. L. Riise, G. H. Fredrickson, R. G. Larson, D. S. Pearson, *Macromolecules* 28 (1995) 7653.
- [12] S. Okamoto, K. Saijo, T. Hashimoto, *Macromolecules* 27 (1994) 5547.
- [13] S. S. Patel, R. G. Larson, K. I. Winey, H. Watanabe, *Macromolecules* 28 (1995) 4313.
- [14] Y. Zhang, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Macromolecules* 28 (1996) 778.
- [15] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 29 (1996) 1359.
- [16] Z. R. Chen, A. M. Issaian, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkoeski, *Macromolecules* 30 (1997) 7096.
- [17] K. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, H. Watanabe, *Macromolecules* 26 (1993) 2542.
- [18] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 28 (1995) 4464.
- [19] J. H. Rosedale, F. S. Bates, *Macromolecules* 23 (1990) 2329.
- [20] K. Sakurai, W. J. MacKnight, D. J. Lohse, D. N. Schulz, J. A. Sissano, W. Wedler, H. H. Winter, *Polymer* 37 (1996) 5159.
- [21] K. Kawasaki, A. Onuki, *Physical Review A* 42 (1990) 3664.
- [22] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, *Polymer* 39 (1998) 4679.
- [23] Y. Zhang, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4784.
- [24] R. Bruinsma, Y. Rabin, *Physical Review A* 45 (1992) 994.
- [25] M. Goulian, S. T. Milner, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) 1775.
- [26] M. E. Cates, S. T. Milner, *Phys. Rev. Letters* 62 (1989) 1856.

- [27] M. Wilhelm, *Habilitation, Mainz* (2000) .
- [28] U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3319.
- [29] S. R. Ren, I. W. Hamley, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, J. G. E. M. Fraaije, *Macromol. Theory Simul.* 11 (2002) 123.
- [30] J. L. Zyrd, W. R. Burghardt, *Macromolecules* 31 (1998) 3656.
- [31] G. H. Fredrickson, *J. Rheol.* 38 (1994) 1045.
- [32] I. W. Hamley, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) R643.
- [33] C. C. Honeker, E. L. Thomas, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1702.
- [34] J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules* 32 (1999) 2075.
- [35] T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, *Macromolecules* 32 (1999) 952.
- [37] A. Böker, A. Knoll, H. Elbs, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Macromolecules* 35 (2002) 1319.
- [38] J. Le Meur, J. Terrisse, C. Schwab, P. Goldzene, *J. Phys., Colloq.* 32 (1971) C5a.
- [39] K. Amundson, E. Helfand, D. D. Q. Davis, X., S. S. Parel, S. D. Smith, *Macromolecules* 24 (1991) 6546.
- [40] K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Smith, *Macromolecules* 26 (1993) 2698.
- [41] P. Mansky, J. DeRouchey, T. P. Russell, J. Mays, M. Pitskalis, T. Morkved, H. Jaeger, *Macromolecules* 31 (1998) 4399.
- [42] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrich, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russel, *Science* 273 (1996) 931.
- [43] T. L. Morkved, V. A. Lopez, J. Hahm, S. J. Sibener, H. M. Jaeger, *Polymer* 39 (1998) 3871.
- [44] T. Thurn-Albrecht, J. DeRochoy, T. P. Russel, H. M. Jaeger, *Macromolecules* 33 (2000) 3250.
- [45] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russel, *Science* 290 (2000) 2126.
- [46] T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRochoy, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russel, *Adv. Mater.* 12 (2000) 787.

5 Methoden zur *in situ* Orientierungsmessung

In dieser Arbeit wurden neben der oben erläuterten *ex situ* Methoden 2D-SAXS und Transmissionselektronenmikroskopie auch zwei *in situ* Methoden zur Messung von Orientierungskinetiken verwendet. Für die FT-Rheologie wurden die mechanischen Daten während des Orientierungsexperiments herangezogen, während für die Doppelbrechungsmessung ein neuer Geräteaufbau gewählt werden musste. Diese beiden Methoden werden nun im folgenden vorgestellt.

5.1 Fouriertransformierte Rheologie

Bei der FT-Rheologie [1] werden Polymerschmelzen mit großen Amplituden unter oszillierender Anregung untersucht. Dabei werden im nichtlinearen Bereich durch die oszillierende Scherung mechanische Obertöne bei $3\omega_1$, $5\omega_1$ und weiteren ungeraden Vielfachen bezüglich der Anregungsfrequenz ω_1 generiert. Mit Hilfe der Fouriertransformation können diese Obertöne bezüglich ihrer Frequenz, Amplitude und Phase analysiert werden. Somit ermöglicht die FT-Rheologie die Quantifizierung der bei oszillierender Scherung auftretenden Nichtlinearitäten. Im folgenden werden die Grundidee und einige exemplarische Ergebnisse der FT-Rheologie von LAOS-Orientierungsversuchen vorgestellt.

5.1.1 Grundlagen

Oszillierende Scherung mit der Frequenz ω_1 führt für nicht Newtonsche Fluide zur Ausbildung von Obertönen bei $n\omega_1$ in der mechanischen Antwort [2]. Mit einer Fouriertransformation können diese verschiedenen Obertöne analysiert werden, wie von Öttinger und Zylka [3] im linear viskoelastischen und von Gamota, Dealy und anderen [2, 4-6] im nichtlinear viskoelastischen Bereich gezeigt wurde. Die mathematischen Grundlagen werden detailliert in Referenz [7] erläutert und werden hier nur gekürzt wiedergegeben.

Im einfachen Scherexperiment ist die Kraft proportional zur Scherrate

$$F \propto \eta \dot{\gamma}$$

Beschreibt man die nicht-Newtonsche Viskosität η als Funktion der absoluten Scherrate, so erhält man:

$$\eta = \eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 + \dots$$

Für sinusförmige Scherdeformation und Scherrate ergibt sich für

$$\gamma = A_0 \sin \omega_1 t$$

$$|\dot{\gamma}| = |\omega_1 A_0 \cos \omega_1 t|$$

Um die Fourierkomponenten aus diesen Gleichungen zu bestimmen, werden folgende Ausdrücke verwendet [8]:

$$|\dot{\gamma}| = |\omega_1 A_0 \cos \omega_1 t| = \omega_1 A_0 |\cos \omega_1 t|$$

$$|\dot{\gamma}| = \omega_1 A_0 \left(\frac{2}{\pi} + \frac{4}{\pi} \left(\frac{\cos 2\omega_1 t}{1 \cdot 3} - \frac{\cos 4\omega_1 t}{3 \cdot 5} + \frac{\cos 6\omega_1 t}{5 \cdot 7} - \dots \right) \right)$$

$$|\dot{\gamma}| = a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + \dots$$

Auffällig ist in obiger Gleichung, dass nur geradzahlige Vielfache der Anregungsfrequenz ω_1 auftreten. Dies ist verständlich, da sich die mathematische Funktion $|\cos \omega_1 t|$ alle 180° wiederholt und diese Periodizität nur für gerade Obertöne von ω_1 gültig ist.

Kombiniert man alle obigen Gleichungen, dann erhält man für die Scherspannung:

$$F \propto \eta \dot{\gamma}$$

$$F \propto (\eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 + \dots) \cos \omega_1 t$$

$$F \propto [\eta_0 + a(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + \dots)]$$

$$+ b(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + \dots)^2 \dots] \cdot \cos \omega_1 t$$

$$F \propto [a'' + b'' \cos 2\omega_1 t + c'' \cos 4\omega_1 t + \dots] \cdot \cos \omega_1 t$$

Durch das trigonometrische Additionstheorem liefert die Multiplikation gerader Obertöne mit geraden Obertönen wiederum nur gerade Obertöne. Durch die weitere Multiplikation dieses Terms mit $\cos \omega_1 t$ erhält man schließlich nur die ungeraden Obertöne. Umformen ergibt:

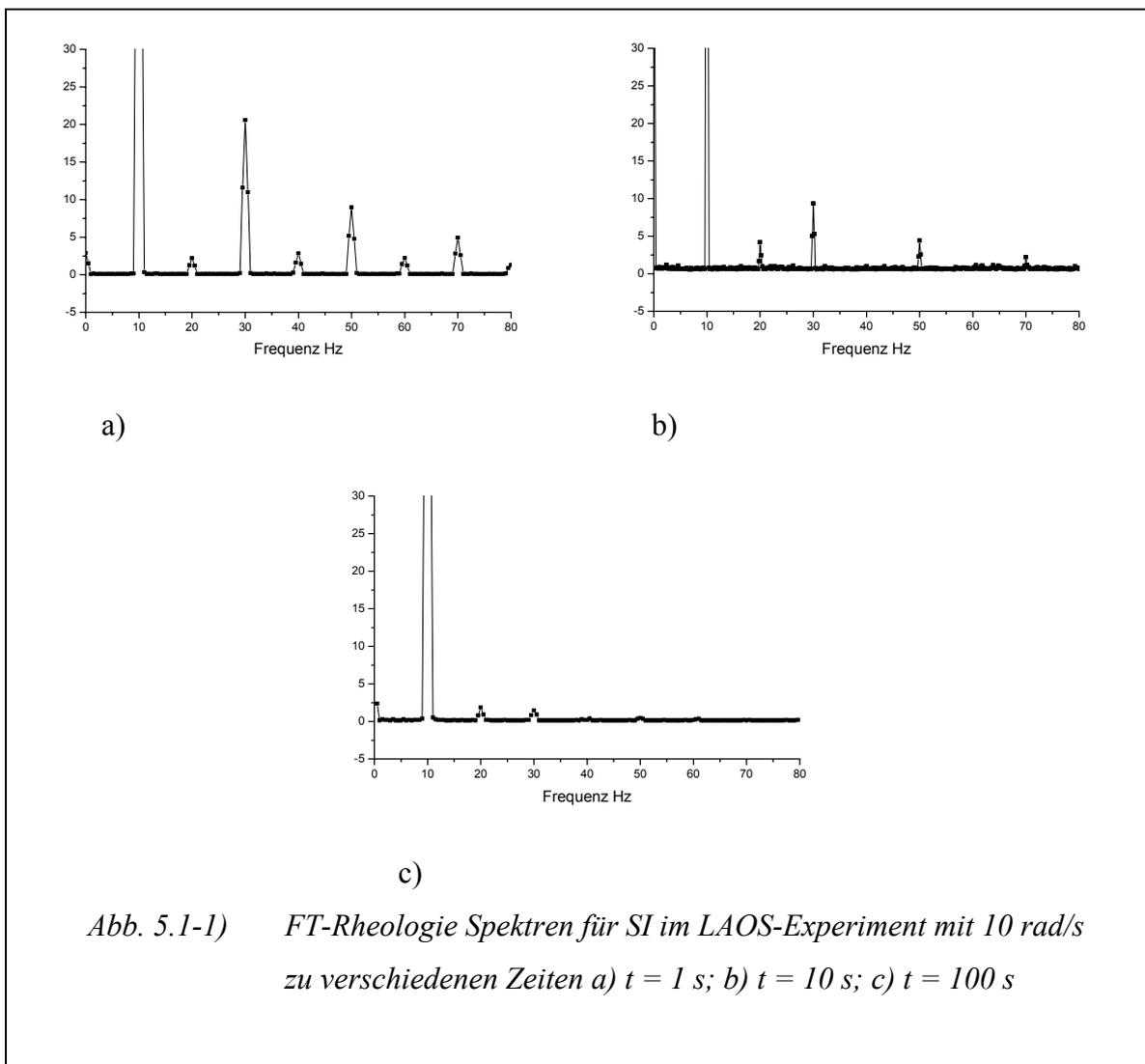
$$F(t) = A\cos\omega_1 t + B\cos 3\omega_1 t + C\cos 5\omega_1 t \dots$$

Oder

$$F(t) = \sum_{n, \text{ungerade}} a_n \cos(n\omega_1 t + \Phi_n)$$

A, B, C sind im Allgemeinen komplexe Zahlen, während sich die a_n -Werte auf die absolute Intensität beziehen. Auf diese Weise können durch die Fouriertransformation der mechanischen Antwort des verscherten Polymers die Frequenzen $n\omega_1$, die Amplituden und Phasen aller Beiträge zur Scherspannung bestimmt werden.

5.1.2 FT-Rheologie und LAOS



Während eines oszillierenden Scherorientierungsversuchs mit großer Scheramplitude (LAOS, siehe auch Kapitel 4) kann aus dem mechanischen Antwortsignal (hier Drehmoment) der Verlauf der Obertöne mitverfolgt werden (siehe Abbildung 5.1-1).

Der Grad der Nichtlinearitäten kann aus den relativen Intensitäten der Obertöne zur Anregungsfrequenz bestimmt werden. Das erste Spektrum in Abbildung 5.1-1a, aufgenommen kurz nachdem das LAOS-Experiment gestartet wurde, zeigt deutlich die $3\omega_1$, $5\omega_1$ und $7\omega_1$ Obertöne. Es findet sich eine relative Intensität ($I_{n\omega_1}/I_{\omega_1} = I_{n/1}$) bezogen auf ω_1 für $I_{3/1}$ von 29 %, für $I_{5/1}$ von 9 % und für $I_{7/1}$ von 4 %. Nach längerer Scherzeit nehmen die Intensitäten der Obertöne ab (Abbildung 5.1-1b), bis sie sogar nach 100 Sekunden für $I_{3/1}$ bei 1,5 % liegen, während die höheren Obertöne mit weniger als 0,5 % nur knapp über dem Rauschen detektierbar sind.

Betrachtet man nur den Verlauf der relativen Intensität des dritten Obertons $I_{3/1}$, erhält man einen exponentiellen Abfall der Werte. Aus diesen konnte Wilhelm [1] eine Zeitkonstante ermitteln. Gezeigt wird dies an einem anderen LAOS-Experiment an SI bei 105 °C, Frequenz 1 rad/s und 30 % Scheramplitude in Abbildung 5.1-2.

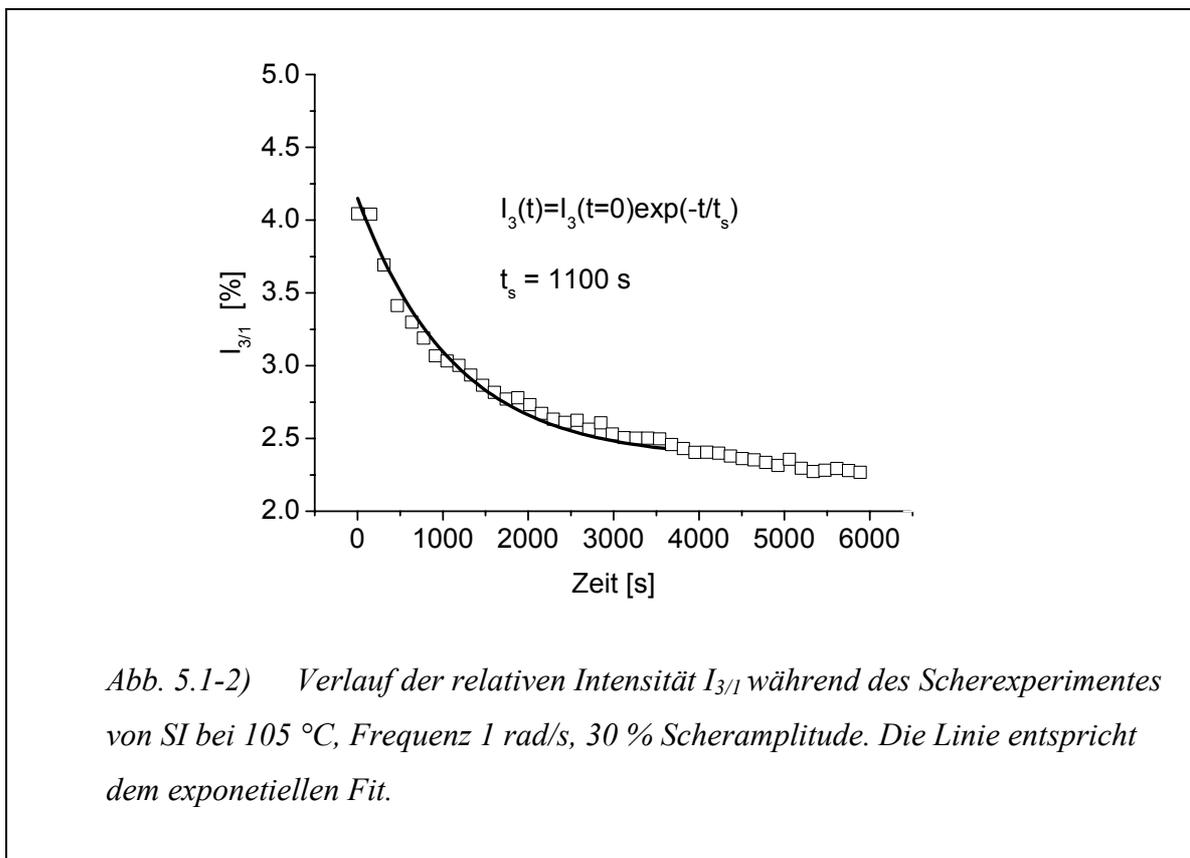


Abb. 5.1-2) Verlauf der relativen Intensität $I_{3/1}$ während des Scherexperimentes von SI bei 105 °C, Frequenz 1 rad/s, 30 % Scheramplitude. Die Linie entspricht dem exponentiellen Fit.

Wilhelm [1] interpretierte dieses Verhalten für ein SI System mit gleichem Molekulargewicht folgendermaßen durch den Viskositätskontrast der Polymerphasen. Im

vorliegenden System können „härtere“ Polystyrolphasen über die niederviskosen Polyisoprenphasen gleiten. Beide Polymerketten liegen nicht verschlauft und nicht verbrückt vor. Auftretende Nichtlinearitäten sind auf innere Grenzflächen der Korngrenzen und nicht auf Störung der Einzelketten zurückzuführen. Während des Orientierungsprozesses verringern sich diese inneren Grenzflächen und somit sinkt auch der Anteil der Nichtlinearitäten. In den Ergebniskapiteln werden die FT-Rheologiedaten mit den dynamisch-mechanischen Daten und den Doppelbrechungsdaten verglichen und diskutiert. Allerdings wurde in dieser Arbeit der exponentielle Abfall anhand von zwei Zeitkonstanten berechnet, da aus den Orientierungsmessungen von Kornfield et al. [19-25] ein zweigeteilter Orientierungsmechanismus anzunehmen ist.

Wie empfindlich die FT-Rheologie auf Geräteeffekte ist, wird in Abbildung 5.1-3 gezeigt. In manchen Experimenten konnte vom Scherrheometer die eingestellte Scheramplitude nicht sofort erreicht werden. Dieser Gerätefehler konnte vom Hersteller Rheometric Scientific weder behoben noch erklärt werden und trat bei beliebigen Scherbedingungen auf. Im gezeigten Versuch steigen die $I_{3/1}$ Werte im ersten Bereich sogar erst an, bevor der exponentielle Abfall zu beobachten ist. LAOS-Messungen, in denen die Scheramplituden stärker als 3 % abwichen, wurden verworfen und in dieser Arbeit nicht gezeigt.

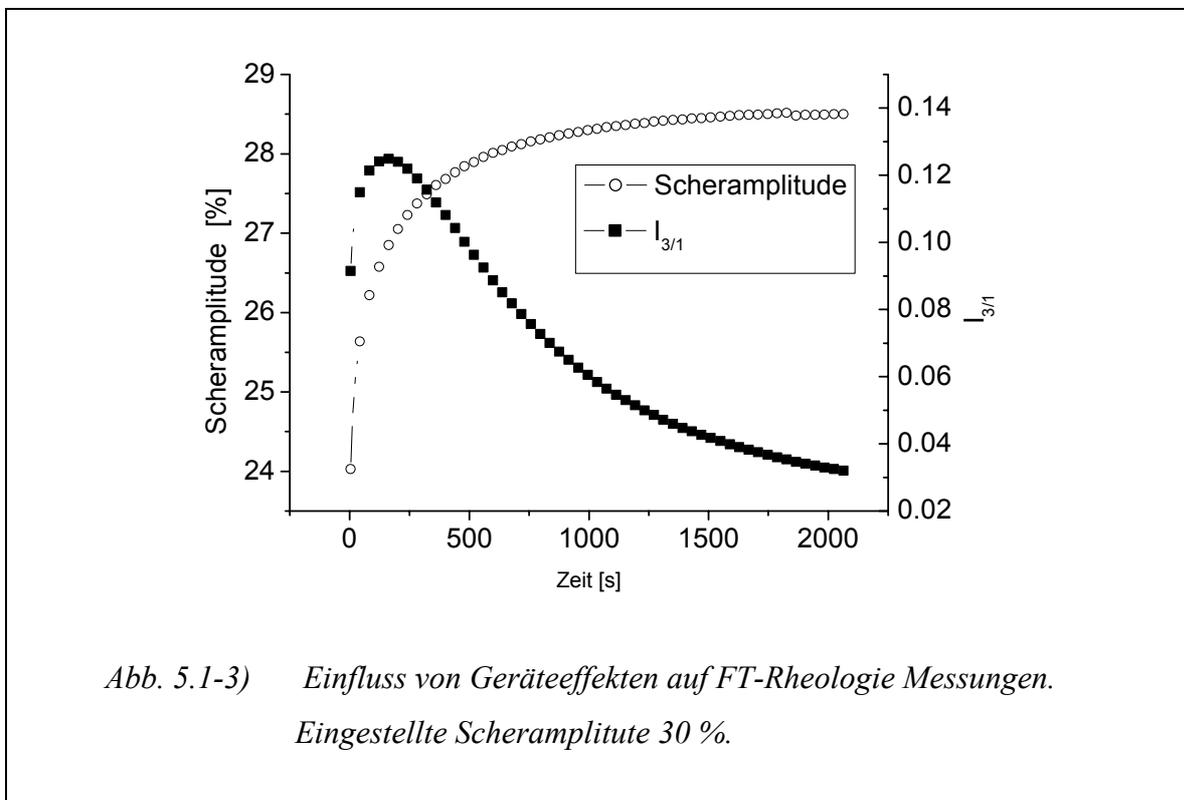


Abb. 5.1-3) Einfluss von Geräteeffekten auf FT-Rheologie Messungen.
Eingestellte Scheramplitude 30 %.

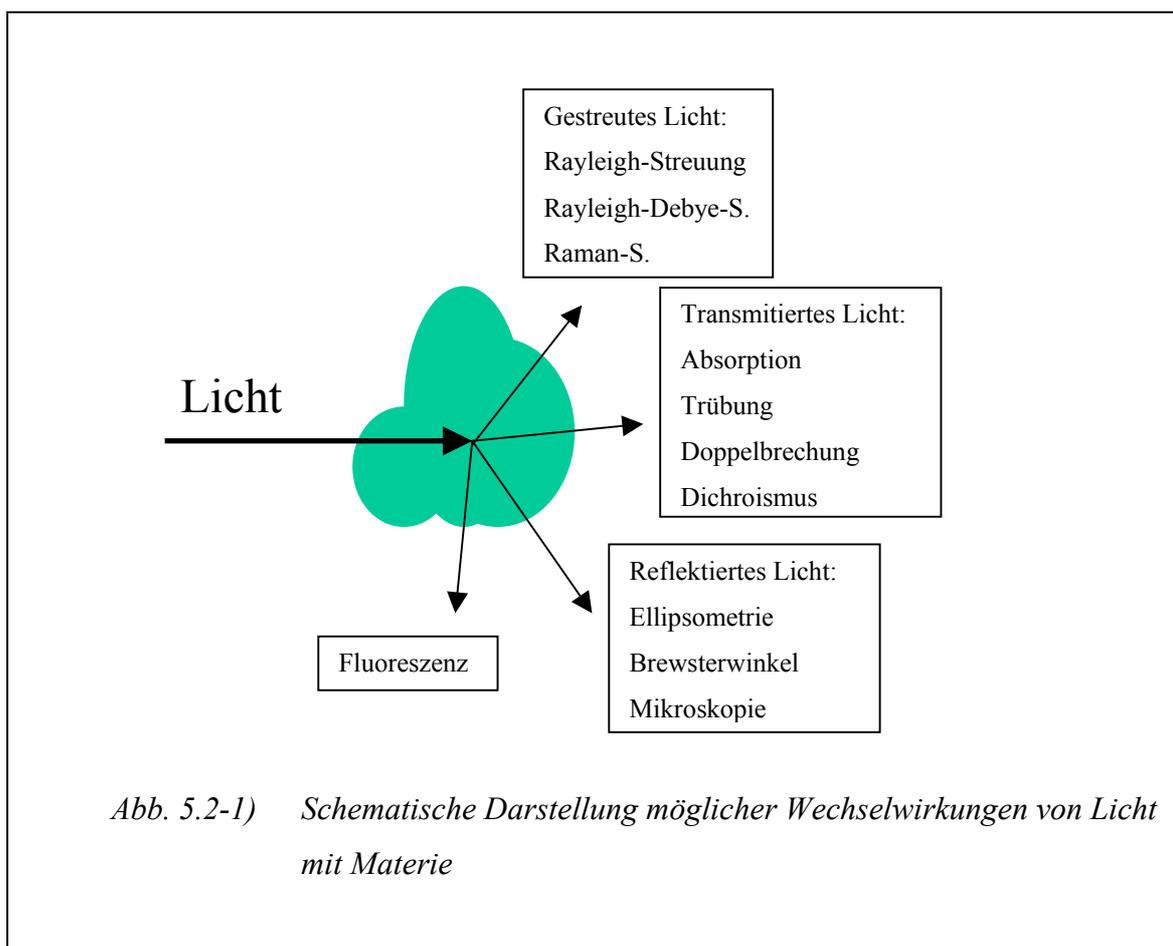
5.2 Rheoptik [9-17]

Verwendet man optische Methoden zur Analyse von Dynamik und Struktur komplexer polymerer und kolloidaler Flüssigkeiten, kombiniert mit dem Einfluss äußerer Felder (hier Scherfelder), so spricht man von Rheoptik. Schickt man einen Laserstrahl durch ein anisotropes Material, kann sich dessen Polarisation und Amplitude verändern. Diese Änderungen können bestimmt werden, und somit kann die Anisotropie des Materials quantifiziert werden.

Zuerst werden die Grundlagen dieser Methode vorgestellt, dann der Messaufbau erläutert.

5.2.1 Brechungsindex, Anisotropie und Doppelbrechung

Licht kann auf mannigfaltige Weise mit Materie interagieren (siehe Abb. 5.2-1). Es besteht als elektromagnetische Welle aus einer Kombination von elektrischen und magnetischen Feldern. Für die primäre Interaktion mit Materie ist das elektrische Feld verantwortlich.



Betrachtet man den Weg des Lichts nur entlang einer Richtung z und beschränkt sich auf transmittiertes Licht, kann man das elektrische Feld folgendermaßen beschreiben:

$$E = E_0 \cos\left(\frac{2\pi \cdot n}{\lambda} d - \omega t\right) \quad (5.2-1)$$

n : Brechungsindex des durchstrahlten Materials

λ : Wellenlänge des Lichts

ω : Frequenz des Lichts

E_0 : Vektoramplitude des elektrischen Feldes

E : Elektrischer Feldvektor

d : Wegstrecke

Der elektrische Feldvektor beschreibt die Polarisation des Lichts und liegt in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle.

Für diese Arbeit ist der Brechungsindex von besonderer Bedeutung. Normalerweise wird der Brechungsindex als eine skalare Größe verwendet ($n_{\text{Glas}} = 1,5$; $n_{\text{Wasser}} = 1,3$), doch hier muss er als komplexe Größe mit Realteil und Imaginärteil behandelt werden.

Aus diesen Grund kann der Brechungsindex n geschrieben werden als:

$$n = n' + in'' \quad (5.2-2)$$

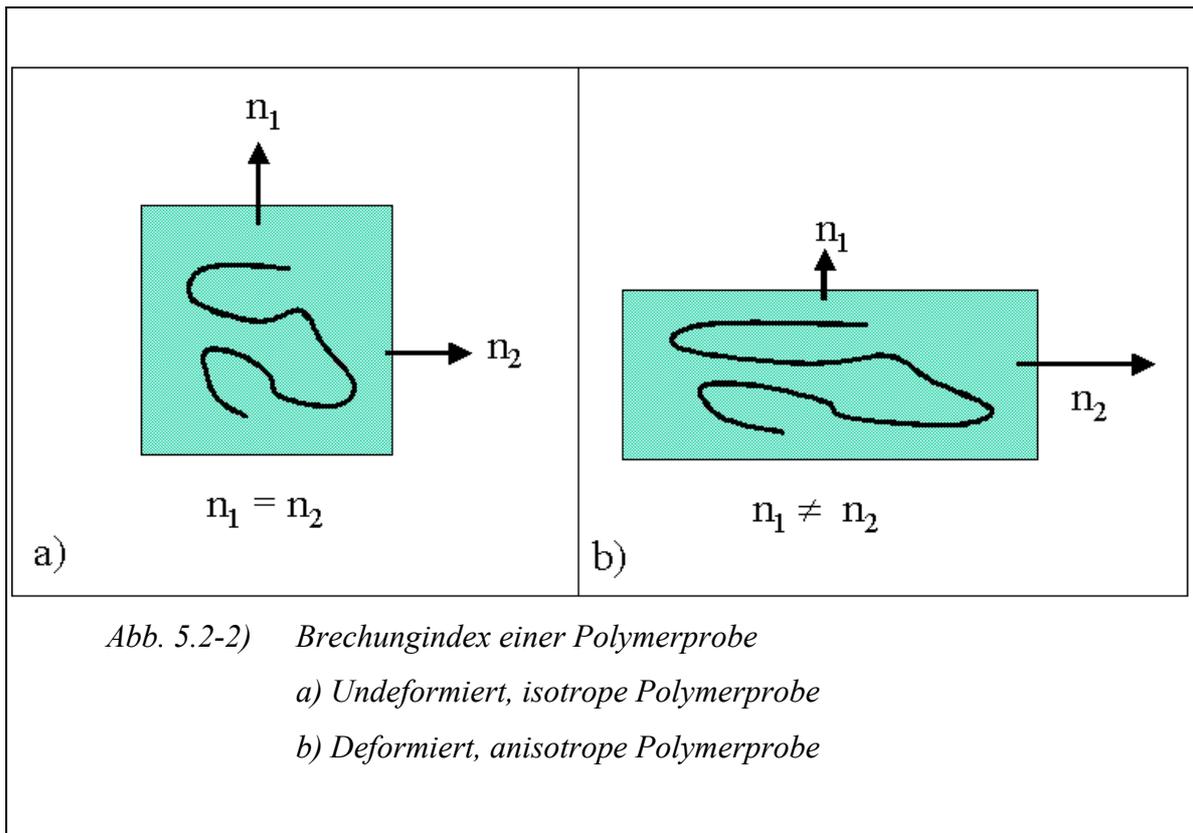
Der Realteil n' wird meist verwendet, wenn vom Brechungsindex gesprochen wird. Berücksichtigt man den Brechungsindex nach Gleichung 5.2-2, muss Gleichung 5.2-1 angepasst werden zu

$$E = E_0 \cos\left(\frac{2\pi \cdot n'}{\lambda} d - \omega t\right) e^{-\left(\frac{2\pi \cdot n''}{\lambda} d\right)} \quad (5.2-3)$$

Man erkennt, dass n' durch den Cosinusterm die Phase beeinflusst, während der exponentielle Term mit dem Imaginäranteil n'' der Doppelbrechung zu einer Abschwächung der Amplitude führt.

Eine zweite wichtige Eigenschaft des Brechungsindexes ist, dass er bei anisotropen Proben richtungsabhängig ist. Der Ursprung der Anisotropie des Brechungsindexes kann

verstanden werden, wenn man sich z. B. eine transparente Polymerprobe betrachtet: wenn auf die Probe keine äußeren Kräfte einwirken, liegen die Polymerketten in ungestörter Knäuelkonformation vor und der Brechungsindex ist eine isotrope Größe $n_1 = n_2$. In Abbildung 5.2-2 ist dies schematisch dargestellt. Durch Deformation der Ketten führt die intrinsische Anisotropie der orientierten Segmente zu einer Anisotropie des Brechungsindex, so dass $n_1 \neq n_2$ wird.



Diese Anisotropie ist der Ursprung von Doppelbrechung und Dichroismus. Diese Eigenschaften sind definiert als:

$$\Delta n' = n_1' - n_2' \quad \text{Doppelbrechung} \quad (5.2-4)$$

$$\Delta n'' = n_1'' - n_2'' \quad \text{Dichroismus}$$

Wie oben erwähnt wird die Polarisation zur Beschreibung des Vektorverhaltens des elektrischen Feldes verwendet. Da die elektromagnetische Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegt, genügt es, sie als zweidimensionalen Vektor zu beschreiben:

$$E = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (5.2-5)$$

Wird Licht durch ein doppelbrechendes Material der Dicke d in der Art geschickt, dass die E_x Komponente dem Brechungsindex n_1' zugeordnet wird und die E_y Komponente dem Brechungsindex n_2' , dann hat das elektrische Feld die Form:

$$E = \begin{bmatrix} E_{0x} \cos\left(\frac{2\pi \cdot n_1' \cdot d}{\lambda} - \omega t\right) \\ E_{0y} \cos\left(\frac{2\pi \cdot n_2' \cdot d}{\lambda} - \omega t\right) \end{bmatrix} \quad (5.2-6)$$

Aus dem gewählten Geräteaufbau (siehe unten) erhält man folgende Gleichungen für die Signalintensitäten:

$$I = I_0(1 + \sin\delta' \sin 2\Theta \cos 4\omega t + \sin\delta' \cos 2\Theta \sin 4\omega t) \quad (5.2-7)$$

δ' : Retardation

Θ : Orientierungswinkel

Für die Retardation δ' erhält man:

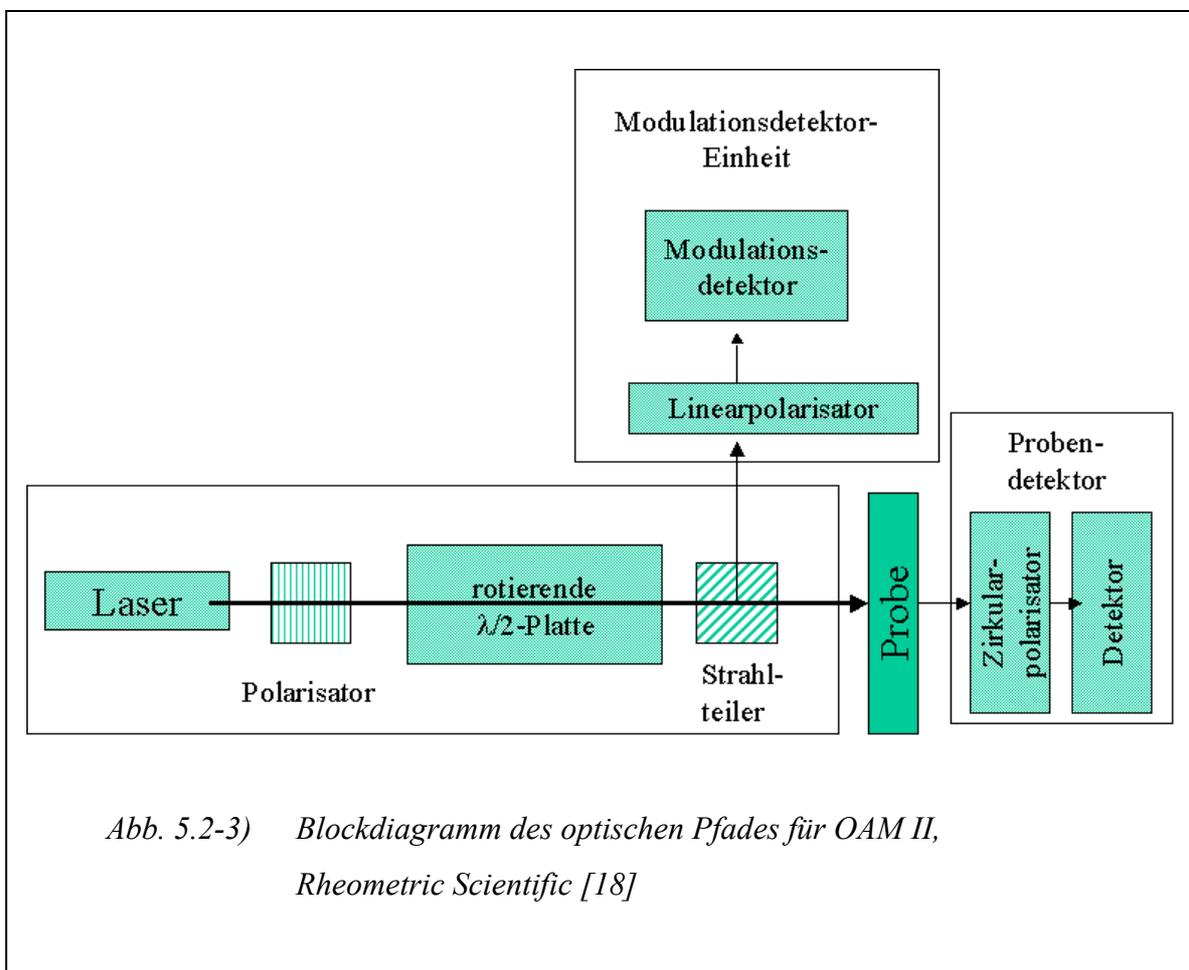
$$\delta' = \frac{2\pi \cdot \Delta n' \cdot d}{\lambda} \quad (5.2-8)$$

Somit kann mit Hilfe von Gleichung 5.2-7 und 5.2-8 die Doppelbrechung $\Delta n'$ und ihre Änderung während eines Scherorientierungsversuchs gemessen werden. Mit ihr kann die Anisotropie des untersuchten Systems quantifiziert werden.

5.2.2 Geräte und Messaufbau

In Abbildung 5.2-3 wird der schematische Aufbau des optischen Analysemoduls (OAM II, Rheometric Scientific) dargestellt.

Das Laserlicht wird im ersten Polarisator linear polarisiert und durch die rotierende $\lambda/2$ -Platte in eine mit ca. 800 Hz drehende lineare Polarisation umgewandelt. Im Strahlteiler wird der Strahl in zwei senkrecht zueinander stehende Strahlen geteilt. Ein Teil des Strahls wird zur Detektion der Modulation durch einen Linearpolarisator geschickt, um nur eine Komponente zu erhalten. Der andere Teil des Strahls geht direkt durch die Probe, danach durch einen Zirkularpolarisator, bevor er auf den Detektor trifft. Aus den erhaltenen Daten des Orientierungswinkels und der Retardation sowie der vorher eingegebenen Probendicke wird von der Kontrolleinheit nach Gleichung 5.2-7 und 5.2-8 die Doppelbrechung $\Delta n'$ berechnet.



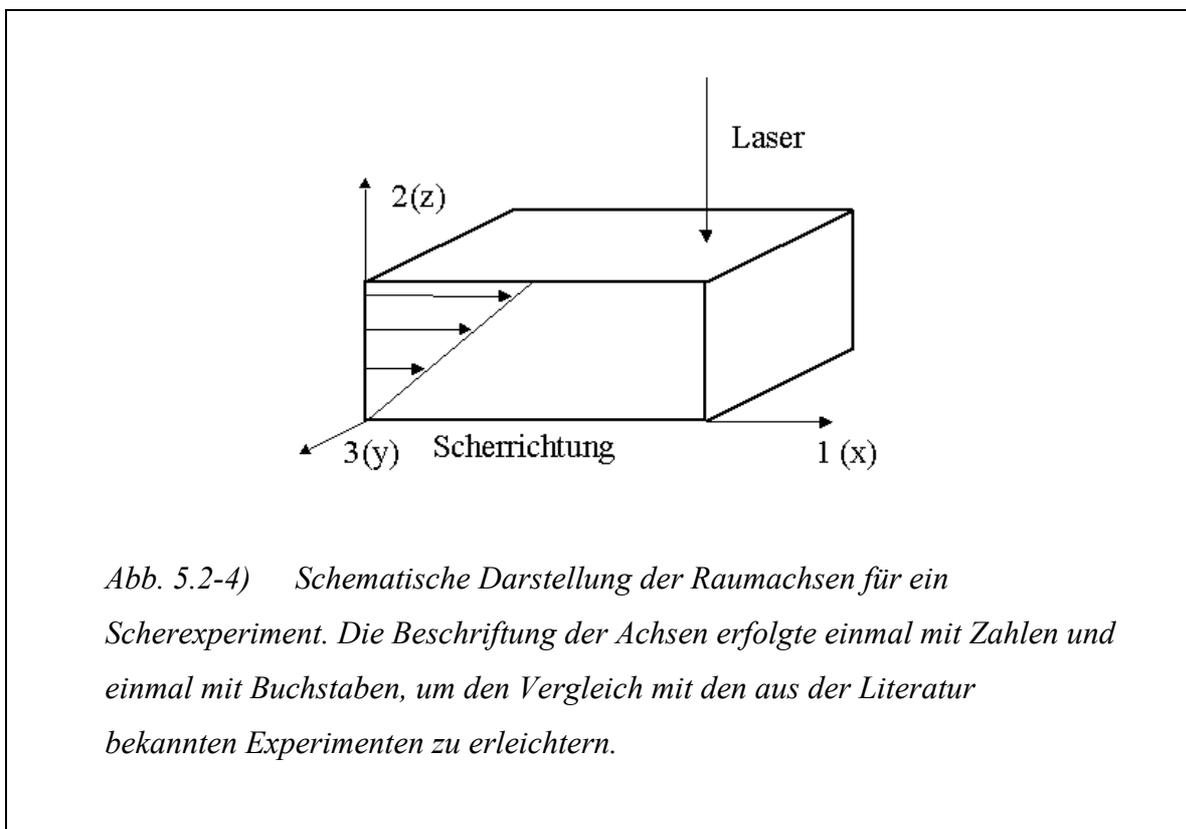
Verwendet wurde ein Laser mit der Wellenlänge 632,8 nm.

Die $\lambda/2$ -Platte rotiert mit einer Geschwindigkeit von 400 Hz, dabei wird der elektrische Vektor des Lichts um das Doppelte gedreht, bzw. die Polarisationsrichtung um das Vierfache.

Das Optikmodul wurde so mit dem Rheometer gekoppelt, dass der Laserstrahl von oben nach unten durch die Scherzelle verläuft, also senkrecht zur Scherrichtung. Eine Definition der Raumrichtungen ist in der Schemaskizze in Abbildung 5.2-4 gegeben.

Man erhält mit diesem optischen Pfad die Möglichkeit, die Doppelbrechung der xy-Ebene (oder 1,3-Ebene) zu messen. Für anisotrope Materialien erhält man die $\Delta n_{13}'$ Doppelbrechung (tiefgestellte Indices beziehen sich auf die Raumrichtung) aus

$$\Delta n_{13}' = n_{11} - n_{33} \quad (5.2-9)$$



5.2.3 Intrinsische und Form-Doppelbrechung

Im oberen Teil wurde schon der Ursprung der intrinsischen Doppelbrechung gezeigt. In Blockcopolymeren trägt aber auch die Morphologie zur Doppelbrechung bei.

Anisotrope Strukturen wie Lamellen oder Zylinder sind in Abhängigkeit der Ausrichtung der Struktur doppelbrechend. Diese Doppelbrechung, die nicht auf die Polymerketten, sondern nur auf die Morphologie zurückzuführen ist, wird Formdoppelbrechung genannt. Es ist wichtig zu wissen, welcher der beiden Beiträge die gemessene Doppelbrechung

dominiert. Lodge und Fredrickson [14] konnten für eine Vielzahl von Homopolymeren und lamellaren Blockcopolymeren die intrinsischen und die Formbeiträge berechnen. In Tabelle 5.2-1 sind Form- und intrinsische Doppelbrechungswerte für verschiedene lamellare Blockcopolymere wiedergegeben. Für das in dieser Arbeit verwendete lamellare SI Blockcopolymer dominiert die Formdoppelbrechung etwa um den Faktor 3. Somit ist die gemessene Formdoppelbrechung $\Delta n_{13}'$ ein Maß für die Orientierungsverteilung der ausgerichteten Lamellen.

Blockcopolymer	$\Delta n_{Form}' [10^{-3}]$	$\Delta n_{Intrins.}' [10^{-3}]$	$\Delta n_{Intrins.}' / \Delta n_{Form}'$
PS-PI	-1,6	-0,5	0,3
PS-PB	-1,6	-1 bis -0,5	0,7 – 0, 3
PS-P2VP	-0,28	-2,7	10
PS-PMMA	-3,2	-1,2	0,3
PEP-PEE	-0,017	0,7	-40

Tab. 5.2-1) Formdoppelbrechung $\Delta n_{Form}'$, intrinsische Doppelbrechung $\Delta n_{Intrins.}'$, Verhältnis $\Delta n_{Intrins.}' / \Delta n_{Form}'$ für verschiedene Blockcopolymere [14].

In SI wird die Formdoppelbrechung durch die positive intrinsische Doppelbrechung des Polyisoprens verstärkt, da sie entlang der Flächennormalen größer ist, während die negative intrinsische Doppelbrechung des PS senkrecht zur Lamellennormalen stärker ist und somit die Gesamtdoppelbrechung verringert (Tabelle 5.2-2).

In ISV kommt, verglichen mit SI, noch die Formdoppelbrechung der SV Lamelle und die intrinsische Doppelbrechung von Poly(2-vinylpyridin) hinzu. Aus Tabelle 5.2-1 ist zu erkennen, dass die Formdoppelbrechung von SV zu vernachlässigen ist, und da PS und PV die gleichen intrinsische Doppelbrechungswerte haben, verhält sich ISV wie ein SI mit einem größeren PS Anteil. Auch hier dominiert die Formdoppelbrechung.

Für SIM gelten ähnliche Überlegungen: durch die geringen Unterschiede in der intrinsischen Doppelbrechung trägt die IM Grenzfläche nur gering zur Gesamtdoppelbrechung bei, während die positive intrinsische Doppelbrechung von PMMA bei lamellarer Morphologie die Formdoppelbrechung von SI verstärken würde, da sie entlang der Flächennormalen größer ist.

Für parallel orientierte Lamellen liegen die Flächennormalen parallel zum Laserstrahl und die resultierende Formdoppelbrechung ist:

$$\Delta n_{13}' = 0, \text{ für parallele Orientierung}$$

Senkrecht stehende Lamellen, deren Flächennormalen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls liegen, haben positive Werte, da entlang der Ebenen (1-Achse) ein höherer Brechungsindex gefunden wird:

$$\Delta n_{13}' > 0, \text{ für senkrechte Orientierung}$$

Aus obiger Überlegung folgen für eine transversale Orientierung negative Werte der Formdoppelbrechung:

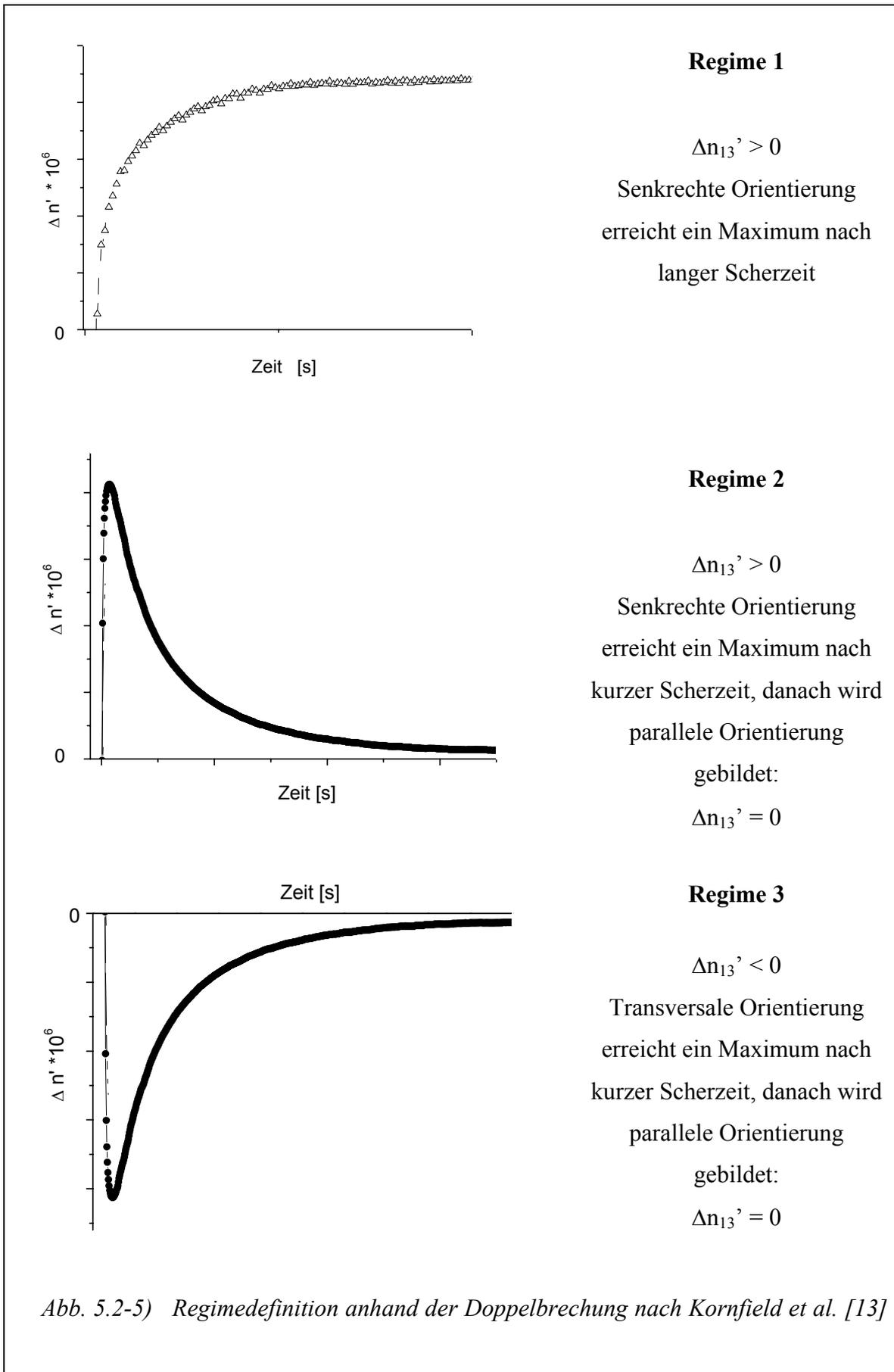
$$\Delta n_{13}' < 0, \text{ für transversale Orientierung}$$

Polymer	Brechungsindex n	Intrinsische Doppelbrechung ($\alpha_1 - \alpha_2$) [cm³]
PS	1,59	$-1,5 \cdot 10^{-23}$
PI	1,52	$1,0 \cdot 10^{-23}$
P2VP	1,62	$-1,5 \cdot 10^{-23}$
PMMA	1,49	$1,6 \cdot 10^{-23}$

Tab. 5.2-2) Brechungsindices und intrinsische Doppelbrechungswerte für in dieser Arbeit verwendete Polymere nach Lodge und Fredrickson [14].

5.2.4 Definition der Orientierungsregime

Im Kapitel 4 wurde schon erläutert, dass für das Orientierungsverhalten von lamellaren Zweiblockcopolymeren bisher vier verschiedene Frequenzbereiche bekannt sind. Kornfield et al. [19-25] konnten die Regime 1, 2 und 3 anhand des Verlaufs der $\Delta n_{13}'$ Formdoppelbrechung indizieren. In dieser Arbeit wurde die Regimedefinition von Kornfield übernommen, deshalb wird in Abbildung 5.2-5 der Verlauf der $\Delta n_{13}'$ Formdoppelbrechung während eines Scherexperimentes in den einzelnen Regimen erläutert.



5.3 Literatur

- [1] M. Wilhelm, *Habilitation, Mainz* (2000) .
- [2] A. J. Giacomin, J. M. Dealy, *Techniques in Rheological Measurements, Chapman and Hall, Kapitel 4, S. 99* (1993) .
- [3] H. C. Öttinger, W. Zylka, *J. Rheol.* 36 (1992) 885.
- [4] D. R. Gamota, A. S. Wineman, F. E. Filisko, *J. Rheol.* 37 (1993) 919.
- [5] M. J. Reimers, J. M. Dealy, *J. Rheol.* 42 (1998) 527.
- [6] M. J. Reimers, J. M. Dealy, *J. Rheol.* 40 (1996) 167.
- [7] M. Wilhelm, D. Maring, H. W. Spiess, *Rheol. Acta* 37 (1998) 399.
- [8] R. W. Ramirez, *The FFT Fundamentals and Concepts, Prentice-Hall, Englewood Cliffs* (1985) .
- [9] H. Yanase, P. Moldenaers, J. Mewis, V. Abetz, J. van Egmond, G. G. Fuller, *Rheologica Acta* 30 (1991) 89.
- [10] P. L. Frattini, G. G. Fuller, *J. Colloid Interface Sci.* 100 (1984) 506.
- [11] E. D. Carlson, G. G. Fuller, R. M. Waymouth, *Macromolecules* 32 (1999) 8094.
- [12] L. A. Archer, G. G. Fuller, *Macromolecules* 27 (1994) 4359.
- [13] V. Abetz, G. G. Fuller, *Rheologica Acta* 29 (1990) 11.
- [14] T. P. Lodge, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* 25 (1992) 5643.
- [15] G. G. Fuller, *Optical Rheometry of Complex Fluids, Oxford University Press, New York* (1995) .
- [16] H. Janeschitz-Kriegl, *Polymer Melt Rheologie and Flow Birefringence, Springer Verlag, New York* (1983) .
- [17] W. G. Driscoll, *Handbook of Optics, McGraw-Hill Book Co., New York* (1978) .
- [18] Rheometric-Scientific, *User's Guide to Optical Analysis Modul OAM* (1998) .
- [19] Z. R. Chen, A. M. Issaian, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkowski, *Macromolecules* 30 (1997) 7096.
- [20] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkowski, *Science* 277 (1997) 1248.
- [21] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, *Polymer* 39 (1998) 4679.
- [22] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 28 (1995) 4464.
- [23] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, M. M. Satkowski, J. T. Grothaus, *Macromolecules* 29 (1996) 875.

- [24] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 29 (1996) 1359.
- [25] R. M. Kannan, J. A. Kornfield, *Macromolecules* 27 (1994) 1177.

6 Ergebnisse der Orientierungsmessungen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Orientierungsversuche an verschiedenen Systemen präsentiert und diskutiert.

6.1 Lamellares AB Zweiblockcopolymer: $S_{50}I_{50}^{20}$

In diesem Kapitel werden zuerst die dynamisch-mechanischen Charakterisierungen von $S_{50}I_{50}^{20}$ im linear-viskoelastischen Bereich zur Bestimmung von Glas- und Phasenübergängen gezeigt und danach die Scherorientierungsversuche mit ihren mechanischen und optischen Daten präsentiert. Das hier verwendete SI Zweiblockcopolymer (SI-17) ist der Precursor zum nichtlamellaren Dreiblockcopolymer (SIM-17) und entspricht in Molekulargewicht und Zusammensetzung dem sehr gut untersuchten System der Gruppen von Kornfield [1-7] und Wiesner [8-12].

Bezeichnung	wt % PS	wt % PI	M_n (SI)	M_w/M_n
SI-17	50	50	20 kg/mol	1,02

Tab. 6.1-1) Probandaten des in diesem Kapitel verwendeten Zweiblockcopolymers

Diese hier gezeigten Messungen dienen zum einen dem Erlernen der LAOS-Methode und zum anderen der Überprüfung des von uns verwendeten neuen Geräteaufbaus. Der Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen findet an den entsprechenden Abschnitten dieses Kapitels statt.

Messungen am unverdünnten IS-Zweiblockcopolymer $I_{50}S_{50}^{20}$ (IS-1 Precursor zum lamellaren Dreiblock ISV-1) ergaben nahezu identisches Orientierungsverhalten, wurden aber nicht in der gleichen Ausführlichkeit durchgeführt wie am SI-17 und werden deshalb hier nicht diskutiert.

6.1.1 Bestimmung von Glas- und Phasenübergängen

Glas- und Phasenübergangstemperaturen sind wichtige Größen der LAOS-Methode und müssen zuerst im linear-viskoelastischen Bereich der Probe bestimmt werden. Diese Übergangstemperaturen wurden hier mittels temperaturabhängiger dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Leider war es nicht möglich, beide Temperaturen

mit den selben Messgeometrien zu messen. Für die Bestimmung der Glasstemperatur T_g wurden parallele Stahlplatten mit Durchmesser 25 mm gewählt, während zur Messung des Phasenübergangs (hier order-disorder-transition, ODT) parallele Stahlplatten mit Durchmesser 50 mm verwendet wurden, da die Viskosität bei höheren Temperaturen zu niedrig lag, um mit 25 mm Platten noch gute Signalstärke zu erhalten. In Abbildung 6.1-1 bzw. 6.1-2 werden die Ergebnisse der DMA gezeigt.

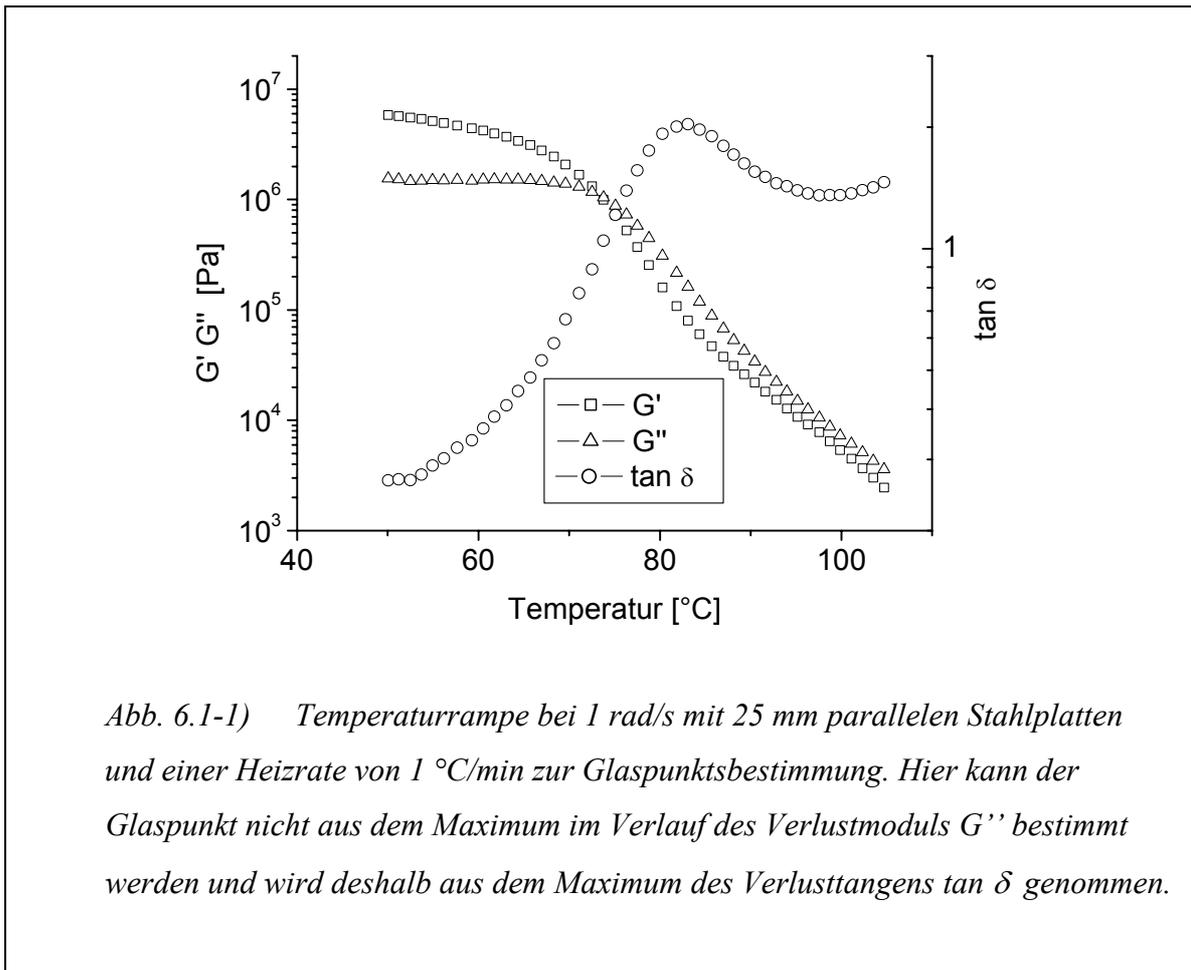


Abb. 6.1-1) Temperaturrampe bei 1 rad/s mit 25 mm parallelen Stahlplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur Glaspunktsbestimmung. Hier kann der Glaspunkt nicht aus dem Maximum im Verlauf des Verlustmoduls G'' bestimmt werden und wird deshalb aus dem Maximum des Verlusttangens $\tan \delta$ genommen.

Bereits in Kapitel 3.3 wurde die Glasstemperaturbestimmung beschrieben. Jedoch erwies sich die Probe als problematisch, da ein Maximum im Verlustmodul nicht präzise bestimmbar war. Deshalb wurde der besser erkennbare Verlauf des Verlusttangens herangezogen, um die Glasstemperatur zu bestimmen.

Die gemessene T_g des Polystyrolblocks liegt bei 82 °C und somit deutlich unter dem bekannten Wert von 100 °C. Dies ist wiederum auf das für ein Polymer niedrige Molekulargewicht von 10 kg/mol (PS-Block) zurückzuführen. Dagegen hat der Glasübergang des Polyisoprenblocks keine Relevanz für die Orientierungsversuche, da er

mit etwa -70 °C weit unterhalb der Polystyrolglastemperatur und der Orientierungstemperatur liegt. Die Bestimmung der ODT erfolgte ebenfalls durch eine Temperaturrampe. Dabei zeigt ein nahezu paralleler Verlauf von Speicher- und Verlustmodul Phasentrennung bei Temperaturen unterhalb der ODT an, während bei Erreichen der ODT ein starker Abfall im Modulverlauf zu beobachten ist (Abbildung 6.1-2). Versuche bei unterschiedlichen Frequenzen ergaben eine leichte Frequenzabhängigkeit der ODT (Tabelle 6.1-2).

Frequenz [rad/s]	1	10	100
Order-Disorder-Transition ODT Temperatur [°C]	135,7	136,7	136,5

Tab. 6.1-2) ODT-Daten bei unterschiedlichen Messfrequenzen

Zusätzlich wurde die ODT auch mit frequenzabhängigen dynamisch-mechanischen Messungen und an vorher orientierten Proben mit Hilfe der Doppelbrechung bestimmt.

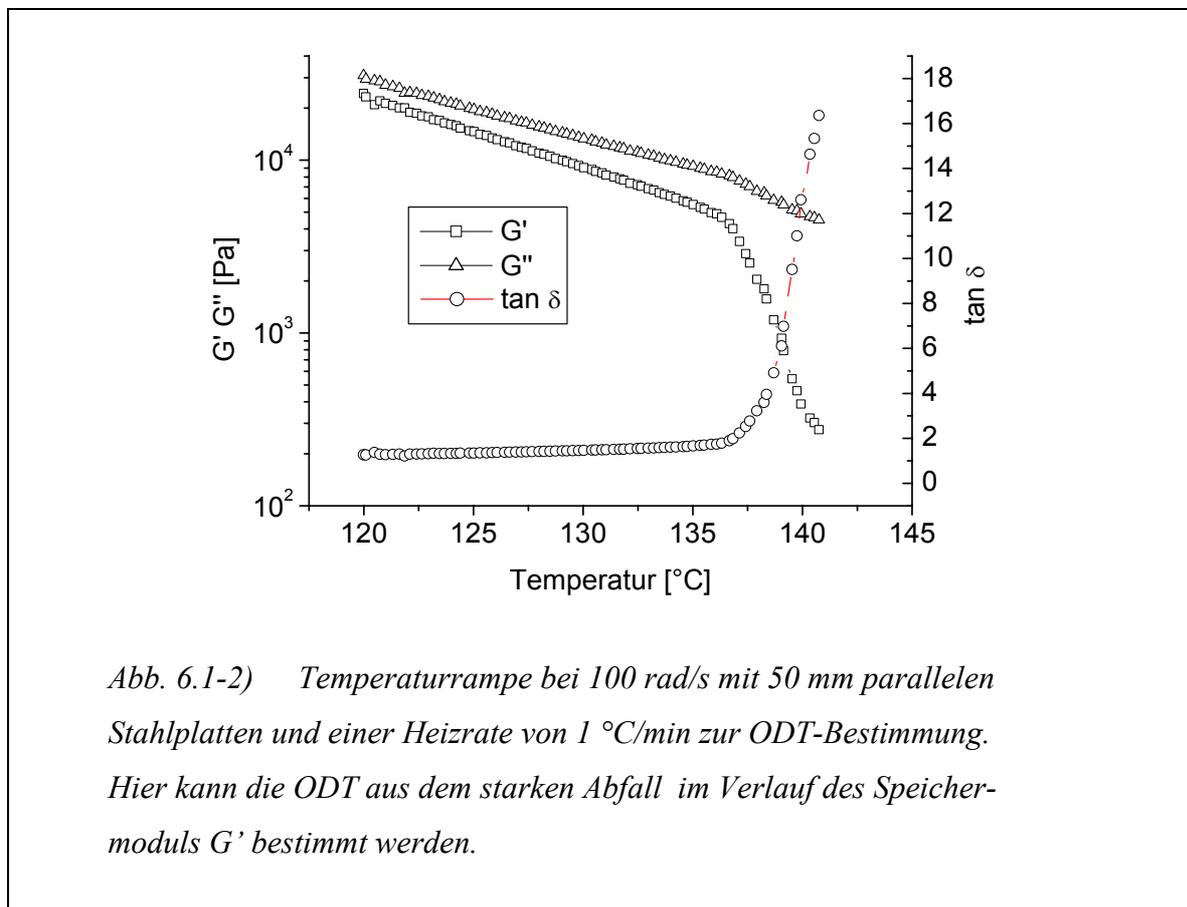


Abb. 6.1-2) Temperaturrampe bei 100 rad/s mit 50 mm parallelen Stahlplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur ODT-Bestimmung. Hier kann die ODT aus dem starken Abfall im Verlauf des Speichermoduls G' bestimmt werden.

Bei isothermen Frequenzweep-Messungen unterhalb der ODT erhält man für lamellare Systeme bei doppellogarithmischer Auftragung des Speichermoduls gegen die Frequenz eine charakteristische Steigung von 0,5 im terminalen Fließbereich. Dagegen zeigen homogene Polymerschmelzen im terminalen Fließbereich oberhalb der ODT eine Steigung von 2,0. In Abbildung 6.1-3 sind die isothermen Frequenzweeps bei Temperaturen unterhalb und knapp oberhalb der ODT gezeigt. Auf Grund der Änderung der Steigung zwischen 135 °C und 140 °C muss dort die ODT vermutet werden.

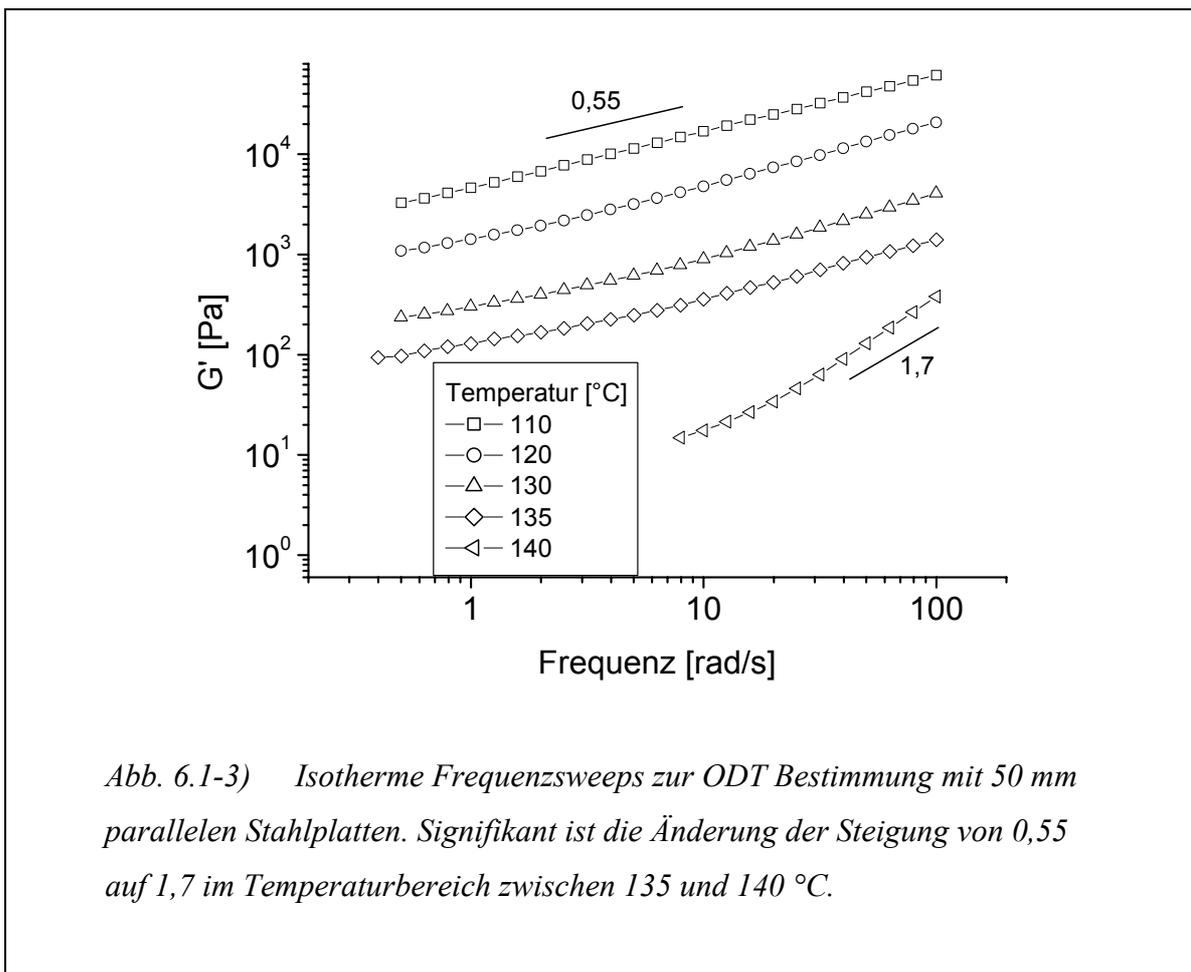


Abb. 6.1-3) Isotherme Frequenzweeps zur ODT Bestimmung mit 50 mm parallelen Stahlplatten. Signifikant ist die Änderung der Steigung von 0,55 auf 1,7 im Temperaturbereich zwischen 135 und 140 °C.

Zur Überprüfung der ODT aus den dynamisch-mechanischen Daten wurde ein Temperaturrampen-Experiment an einer zuvor senkrecht orientierten Probe (positive Werte in $\Delta n'$) durchgeführt. Beginnend unterhalb der ODT sollten beim Erreichen der ODT sowohl die Moduli stark absinken als auch die Doppelbrechung durch Auflösen der lamellaren Struktur auf den Wert Null sinken. Dies war bei den durchgeführten Bedingungen gegeben und wird in Abbildung 6.1-4 gezeigt. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung der mechanischen und optischen Daten.

Damit konnte auch gezeigt werden, dass die Messung der Doppelbrechung orientierter Proben ebenfalls ein hervorragendes Mittel zur Charakterisierung von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen darstellt. Wichtig wird dies im Zusammenhang mit den Messungen an verdünnten Blockcopolymersystemen in den anschließenden Kapiteln, da dort die Bestimmung der ODT allein aus den mechanischen Daten nicht möglich ist.

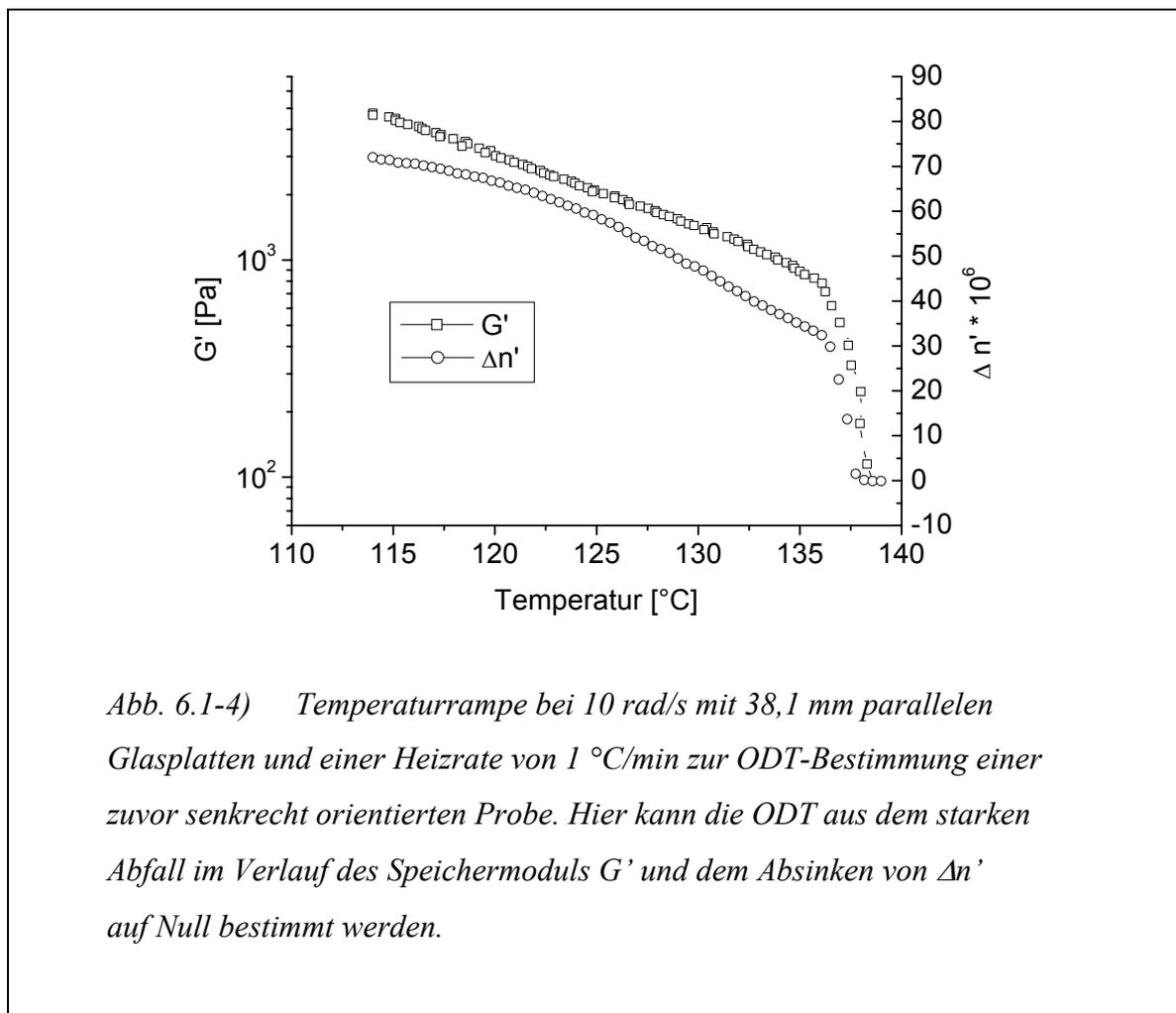


Abb. 6.1-4) Temperaturrampe bei 10 rad/s mit 38,1 mm parallelen Glasplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur ODT-Bestimmung einer zuvor senkrecht orientierten Probe. Hier kann die ODT aus dem starken Abfall im Verlauf des Speichermoduls G' und dem Absinken von $\Delta n'$ auf Null bestimmt werden.

6.1.2 LAOS-Experimente

Alle in diesem Unterkapitel vorgestellte mechanische und optische Daten wurden mit nur einer Messgeometrie, nämlich parallelen Glasplatten mit einem Durchmesser von 38,1 mm gemessen. Die Experimente wurden bei drei Temperaturen (105, 110 und 115 °C), bei je drei Frequenzen (1, 10 und 100 rad/s) und drei Scheramplituden (30, 65 und 100 %) durchgeführt. Die verwendeten Temperaturen entsprechen dem von Kornfield [3] diskutierten Temperaturbereich, in dem „flipping“ („Umklappen“) in Abhängigkeit von Frequenz und Scheramplitude auftritt. Darunter versteht man die Ausbildung einer

senkrechten Orientierung, die sich nach einiger Zeit zu einer parallelen Orientierung umformt. In diesem Temperaturbereich sollten alle Orientierungsphänomene („Regime 1 bis 3“, Definition siehe Kapitel 4 und 5.2) aufzufinden sein. Kornfield bezieht sich dabei auf Orientierungstemperaturen in Abhängigkeit von der ODT (T/T_{ODT}), und diese Werte liegen zwischen 0,875 und 0,975 [3]. Die hier verwendeten Temperaturen entsprechen einem Verhältnis T/T_{ODT} von 0,92 für 105 °C, 0,94 für 110 °C und 0,96 für 115 °C und liegen somit zwischen den Literaturdaten.

In Abbildung 6.1-5 wird der für alle LAOS-Experimente typische Verlauf der Mechanik-Daten gezeigt. Zu Beginn des Scherexperimentes ist ein starker Abfall in Speicher- und Verlustmodul zu beobachten, der sich im weiteren Verlauf abschwächt. Charakteristisch ist ebenfalls der unterschiedlich starke Abfall in G' und G'' , der sich bei längeren Zeiten angleicht ($\tan \delta \approx \text{konst}$, bei längeren Zeiten).

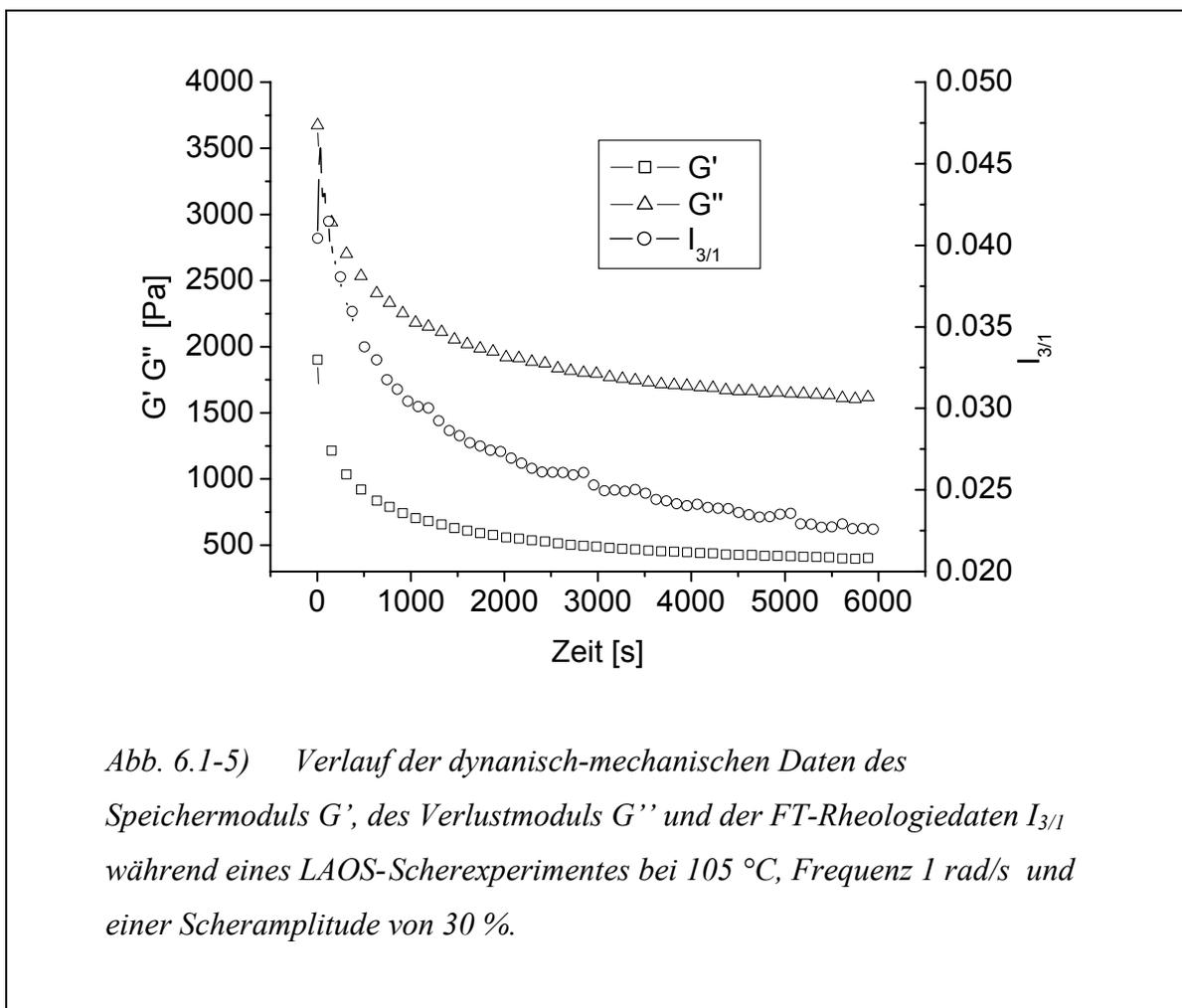


Abb. 6.1-5 Verlauf der dynamisch-mechanischen Daten des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der FT-Rheologiedaten $I_{3/1}$ während eines LAOS-Scherexperimentes bei 105 °C, Frequenz 1 rad/s und einer Scheramplitude von 30 %.

Aus den Mechanik-Daten lassen sich unterschiedliche Zeitkonstanten für den exponentiellen Abfalls von G' , G'' und die FT-Rheologiedaten $I_{3/1}$ ermitteln. Anhand der Optikdaten wurde von Kornfield et al. [3] ein zweigeteilter Orientierungsprozess („fast“ und „slow process“) festgestellt. Auch hier konnte der Verlauf der mechanischen und optischen Daten in den meisten Fällen mit einer exponentiellen Gleichung mit zwei Zeitkonstanten (t_1 und t_2) beschrieben werden.

$$I(t)=I(0) +A_1\cdot\exp(-t/t_1) +A_2\cdot\exp(-t/t_2)$$

Nur in einigen Messungen in „Regime 2 und 3“ gelang dies nicht, hier schienen komplexere Zeitabhängigkeiten zu herrschen.

Allerdings ließen sich aus dem Verlauf der mechanischen Daten keine Schlüsse auf die resultierende Orientierung und auf unterschiedliche Orientierungsphänomene (z. B. „Umklappen“) ableiten. Das liegt vor allem am verwendeten Messaufbau und den dadurch bedingten Einsatz von parallelen Platten als Messgeometrie. Bei parallelen Platten wird ein inhomogenes Scherfeld erzeugt, das zu einem radiusabhängigen Schergradienten führt. Das fällt nicht ins Gewicht, solange man im linear viskoelastischen Bereich misst, da hier der Modul unabhängig von der angelegten Scheramplitude ist. Bei LAOS-Experimenten befinden wir uns allerdings weit im nichtlinearen Bereich, und die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Messungen entsprechen der Summe aller Effekte bei unterschiedlichen Scheramplituden.

Zum Beispiel liegt bei einem Scherexperiment mit Scheramplitude 100 % im Mittelpunkt der parallelen Platten kein Scherfeld an, während am Rand die gewählten 100 % anliegen. Wenn die Probe aber bei einer Scheramplitude von ca. 30 % senkrecht orientiert wird, kann bei 65 % „Umklappen“ zu paralleler Orientierung auftreten und bei 100 % vielleicht sogar transversale Orientierung vorherrschen. Die Moduli-Daten zeigen aber nur die Summe aller Effekte. Da sich die Mechanikdaten im Verlauf alle ähneln und nur wenig Aussagekraft besitzen, werden sie nicht zu allen Scherexperimenten gezeigt. Jedoch werden die berechneten t_1 - und t_2 -Zeiten der optischen und mechanischen Messungen in Tabelle 6.6-1 am Ende dieses Kapitel gegenübergestellt. Somit können nur die Messungen der Doppelbrechung zur Analyse der Orientierungseffekte verwendet werden, da mit dieser Methode ja nur ein Punkt bei einer genau definierten Scheramplitude gemessen wird und nicht die Summe aller Effekte.

Zuerst werden die Daten der LAOS-Experimente bei 105 °C, aufgeschlüsselt nach Frequenzen, präsentiert und diskutiert.

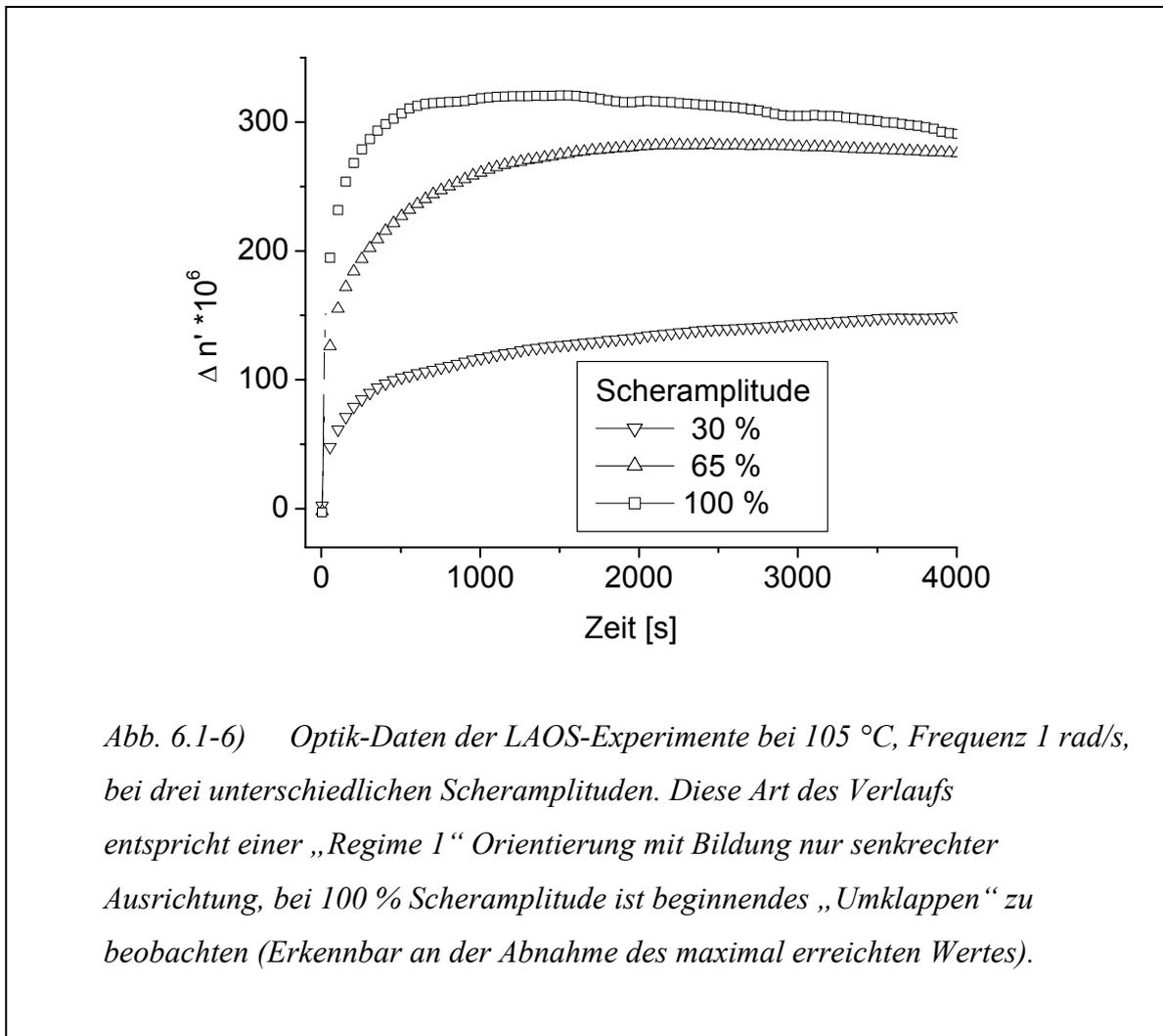


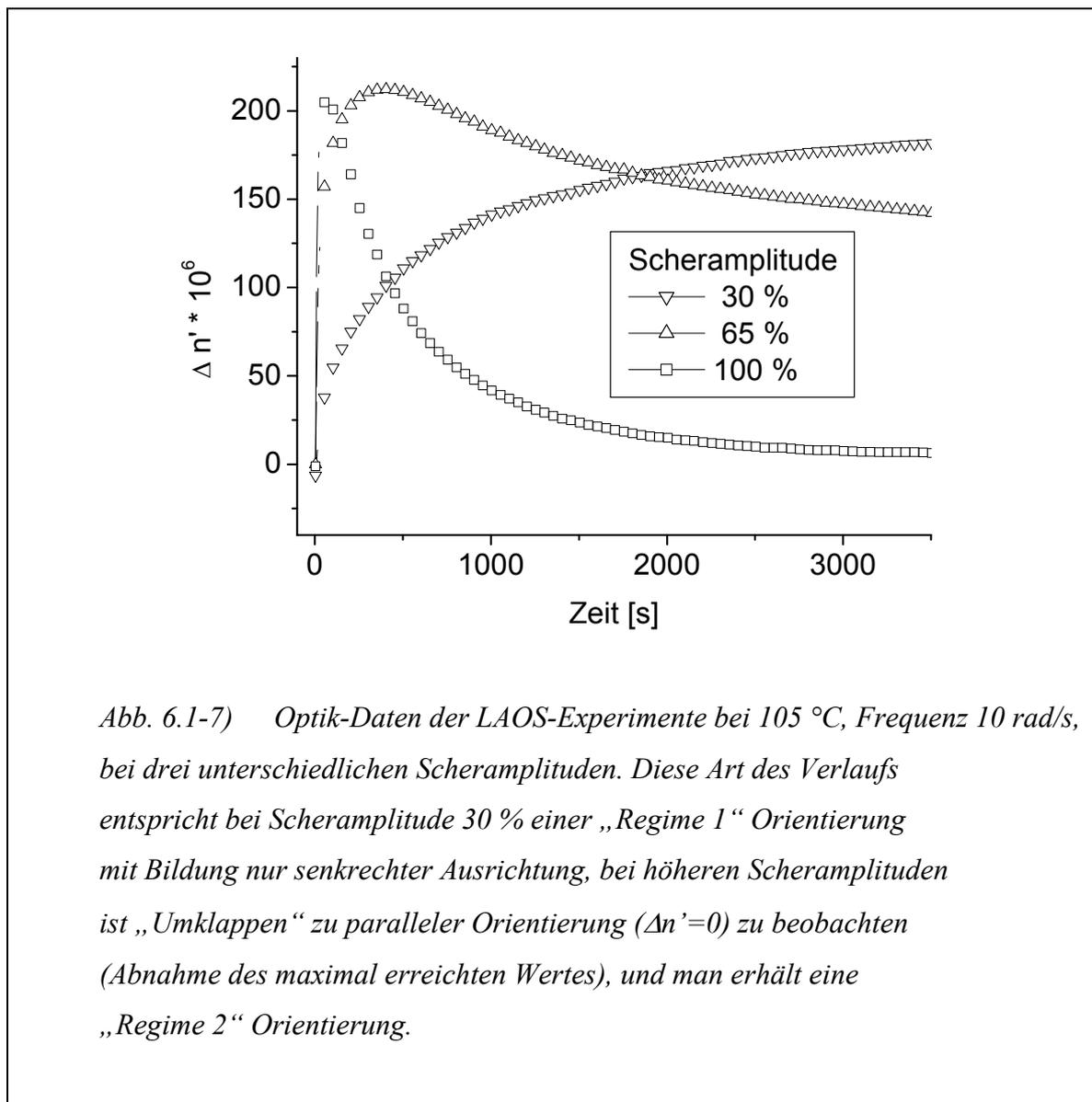
Abb. 6.1-6) Optik-Daten der LAOS-Experimente bei 105 °C, Frequenz 1 rad/s, bei drei unterschiedlichen Scheramplituden. Diese Art des Verlaufs entspricht einer „Regime 1“ Orientierung mit Bildung nur senkrechter Ausrichtung, bei 100 % Scheramplitude ist beginnendes „Umklappen“ zu beobachten (Erkennbar an der Abnahme des maximal erreichten Wertes).

Bei der niedrigsten verwendeten Frequenz von 1 rad/s ist schon nach kurzen Scherzeiten ein starker Anstieg in der Doppelbrechung $\Delta n'$ zu beobachten, was einer senkrechten Orientierung entspricht. Zu längeren Scherzeiten hin flacht der Anstieg ab und erreicht ein Plateau.

Zu beobachten ist weiterhin, dass mit höherer Scheramplitude eine schnellere und auch stärkere senkrechte Orientierung (höhere $\Delta n'$ Werte) erzielt wird. Dies entspräche einer „Regime 1“ Orientierung. Bei der Scheramplitude von 100 % bemerkt man aber nach Erreichen des Plateaus nach etwa 1500 Sekunden ein Absinken der Doppelbrechungswerte, was einem beginnenden „Umklappen“ zu paralleler Orientierung entspricht.

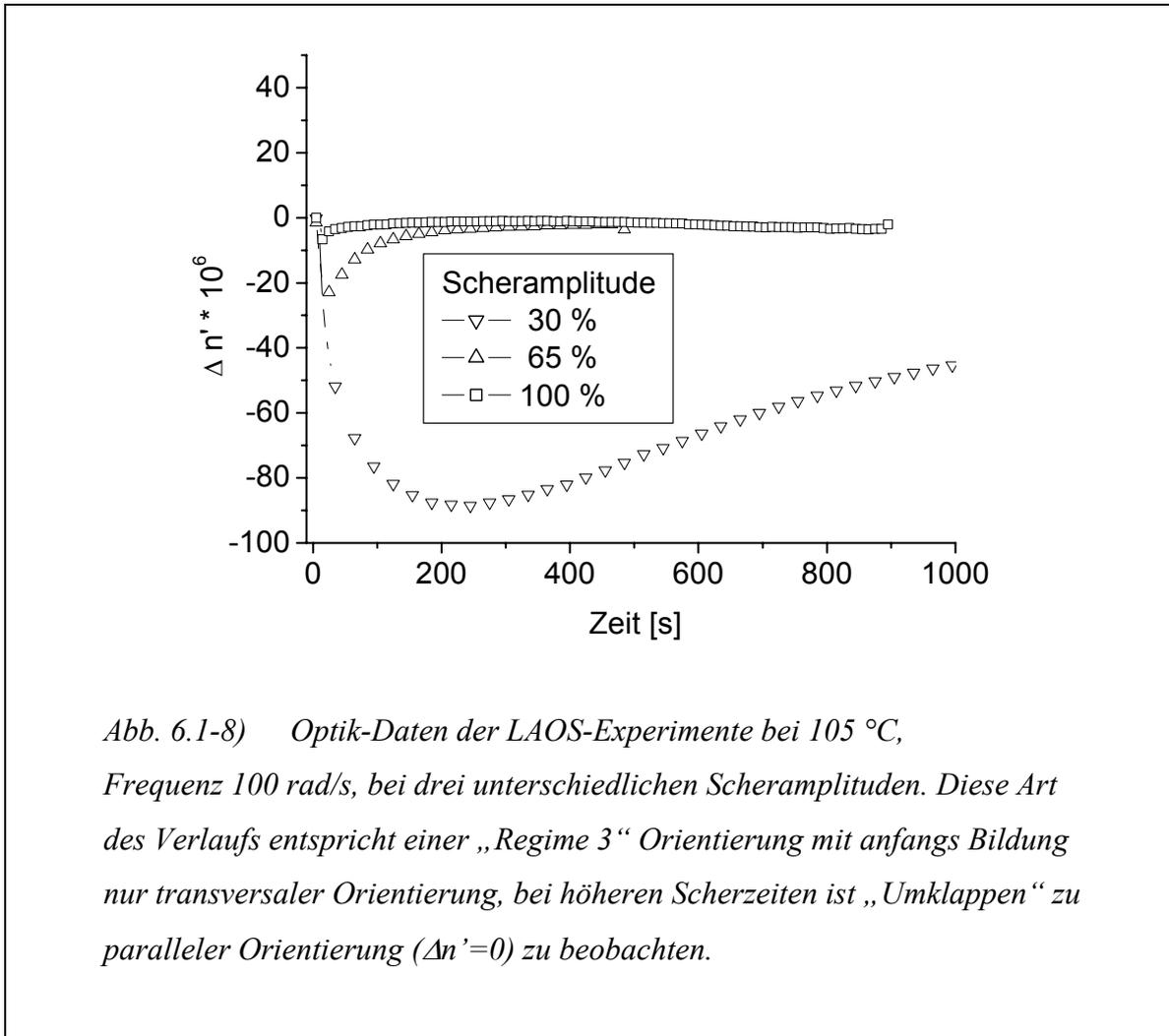
Dieses Phänomen ist hier noch sehr schwach, wird jedoch deutlicher, wenn man zu höheren Scherfrequenzen übergeht. Bei 10 rad/s und den selben Scheramplituden

(Abbildung 6.1-7) beobachtet man nur noch bei 30 % Scheramplitude eine reine „Regime 1“ Orientierung, während bei 65 % bereits nach 500 Sekunden ein Maximum erreicht wird und die Werte sinken. Bei 100 % Scheramplitude ist dies am deutlichsten, da schon nach 100 Sekunden die senkrechte Orientierung ihren Maximalwert erreicht hat und „Umklappen“ zu einer parallelen Orientierung auftritt. Nach ca. 2000 Sekunden ist die senkrechte Orientierung sogar fast ganz verschwunden. Diese Scheramplituden von 65 % und 100 % führen also zu einer „Regime 2“ Orientierung.



Der Vergleich der Messungen von 1 und 10 rad/s bei einer Scheramplitude von 30 % zeigt auch, dass mit ansteigender Frequenz eine schnellere und stärkere senkrechte Orientierung erzielt werden kann.

Bei der höchsten verwendeten Frequenz von 100 rad/s ist nur noch „Regime 3“ Orientierung zu beobachten (Abbildung 6.1-8). Das heißt, dass nach einer kurzen Scherzeit nur transversale Orientierung mit negativen $\Delta n'$ Werten erzeugt wird, die zu längeren Zeiten hin zu einer parallelen Orientierung „umklappt“.

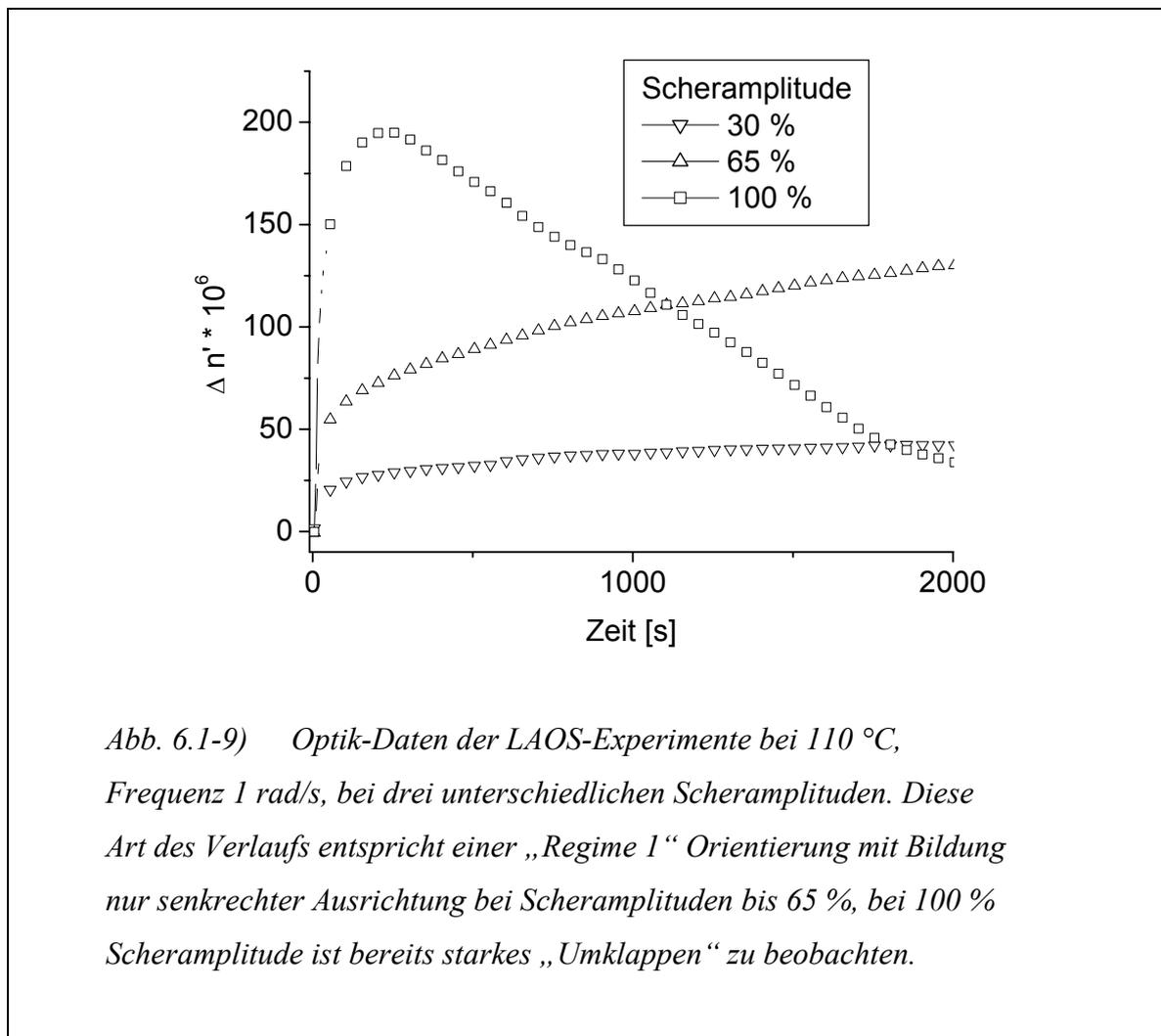


Je stärker dabei die verwendete Scheramplitude ist, desto eher erfolgt dieses Umlagern von transversaler nach paralleler Orientierung. Dabei erreicht die transversale Orientierung für größere Scheramplituden geringere Orientierungsgrade.

Alle diese gefundenen Ergebnisse stimmen generell mit den von der Gruppe Kornfield veröffentlichten Daten überein, die gefundenen Effekte („Umklappen“, Verstärkung der maximalen Orientierungsgrade mit höherer Scheramplitude in „Regime 1 und 2“) treten in derselben Frequenz- bzw. Scheramplituden-Abhängigkeit auf. Abweichungen finden sich nur in den konkreten Werten, was nicht weiter verwunderlich ist, da bereits Abweichungen von wenigen Monomereinheiten und der Polyisoprenmikrostruktur bei den hier kurzen

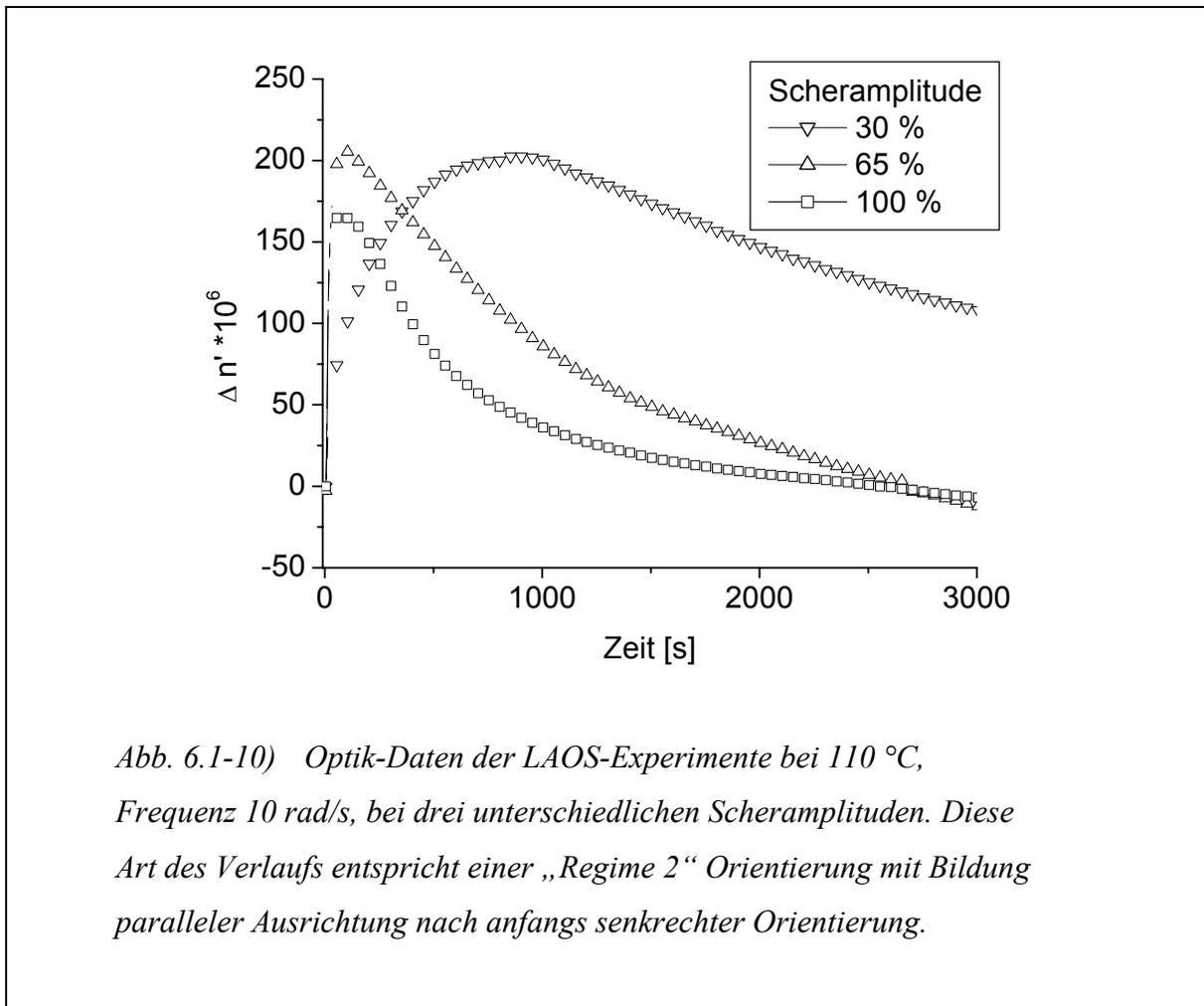
Polymerblöcken Einfluss auf ODT und Phasenseparation zeigen. Man muss daher die Aussage aus der Einleitung dieses Kapitels, dass das Polymer zu dem der Gruppen von Kornfield und Wiesner identisch ist sei, relativieren: es ist lediglich sehr ähnlich.

Bei höheren Temperaturen sollten sich die unterschiedlichen Orientierungsbereiche („Regime 1-3“) zu niedrigeren Frequenzen hin verschieben. Dies wurde durch die durchgeführten Messung bei 110 °C ($(T/T_{ODT}) = 0,94$) und 115 °C ($(T/T_{ODT}) = 0,96$) überprüft. Die Ergebnisse der Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen bei 110 °C finden sich in den Abbildungen 6.1-9 (Freq. = 1 rad/s), 6.1-10 (Freq. = 10 rad/s) und 6.1-11 (Freq. = 100 rad/s).



Bei der Frequenz von 1 rad/s (Abbildung 6.1-9) wird klar, dass bei der höheren Temperatur schon deutlich stärkeres „Umklappen“ (früherer und stärkerer Abfall nach Maximum) bei 100 % Scheramplitude auftritt. Wie bereits erwähnt entspricht dies der erwarteten

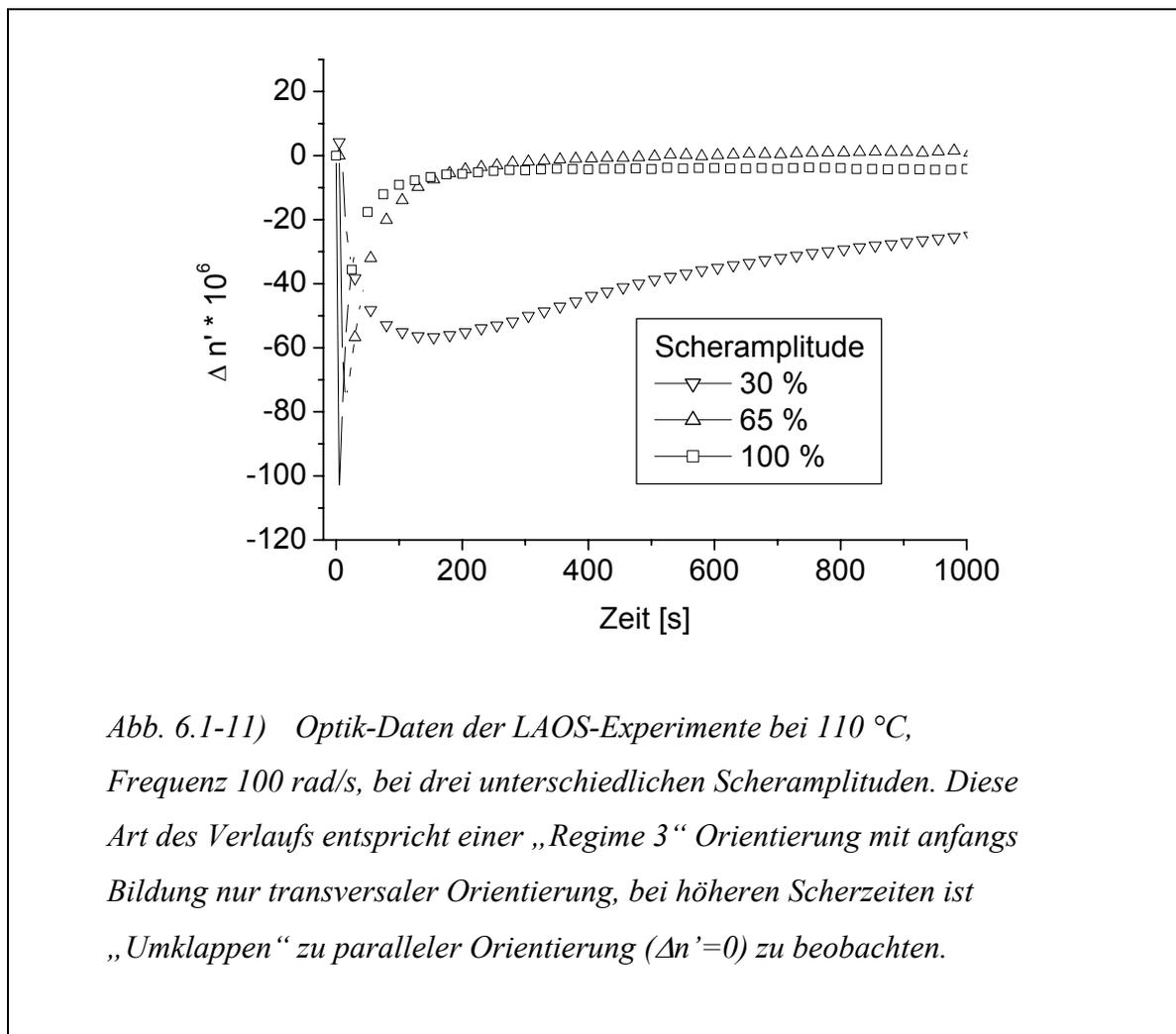
Verschiebung der Grenze zwischen „Regime 1“ und „Regime 2“ zu tieferen Frequenzen bzw. Scheramplituden.



Bei Frequenzen von 10 rad/s (Abb. 6.1-10) ist bei der Temperatur von 110 °C nur noch „Regime 2“ Orientierung feststellbar. Die bei der tieferen Temperatur noch gemessene „Regime 1“ ist jetzt vollständig aus diesem Frequenzbereich verdrängt. Sehr deutlich erkennt man hier auch die Verschiebung des Maximums zu kürzeren Zeiten mit höherer Scheramplitude und den anschließend stärkeren Abfall zu Doppelbrechungswerten von Null.

Bei der höchsten gemessenen Frequenz von 100 rad/s (Abbildung 6.1-11) tritt wie erwartet nur noch „Regime 3“ Orientierung auf, auch hier findet sich bei der höheren Temperatur eine schnellere Umlagerung von transversaler zu paralleler Orientierung.

Da die Ergebnisse der LAOS-Experimente von 115 °C keine unerwarteten Abweichungen aufweisen, werden sie hier nicht gezeigt, sondern nur in Tabelle 6.1-3 zusammengefasst. Alle Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen, Frequenzen und Scheramplituden sind nicht unerwartet und bestätigen die Befunde der Gruppen von Wiesner und Kornfield. Zusammengefasst wird das Orientierungsverhalten in Tabelle 6.1.3. Die Zeitkonstanten t_1 und t_2 werden am Ende von Kapitel 6 in Tabelle 6.6-1 mit den Ergebnissen der anderen Systeme verglichen.



6.1.3 2D-SAXS und TEM Messungen

Die erzeugten Orientierungen wurden mit Hilfe von 2D-Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) überprüft und mit den Optikdaten verglichen. Da analoge Analysen schon von anderen Gruppen durchgeführt und veröffentlicht [1-12] wurden, wird hier nur ein Beispiel exemplarisch gezeigt. Eine SI-

Probe wurde bei 110 °C, einer Frequenz von 100 rad/s und einer Scheramplitude von 100 % in 25 mm parallelen Stahlplatten für 1000 Sekunden lang geschert. Anschließend wurde die Apparatur schnellstmöglich auf –100 °C abgekühlt (ca. 5 Minuten) und dort solange gehalten, bis sich die Temperatur der Messgeometrie equilibriert hatte. In diesem Zustand kann die Probe ohne weitere Deformation (unterhalb aller Glaspunkte) leicht aus den Platten entfernt und zur SAXS- und TEM-Analyse weiterverarbeitet werden.

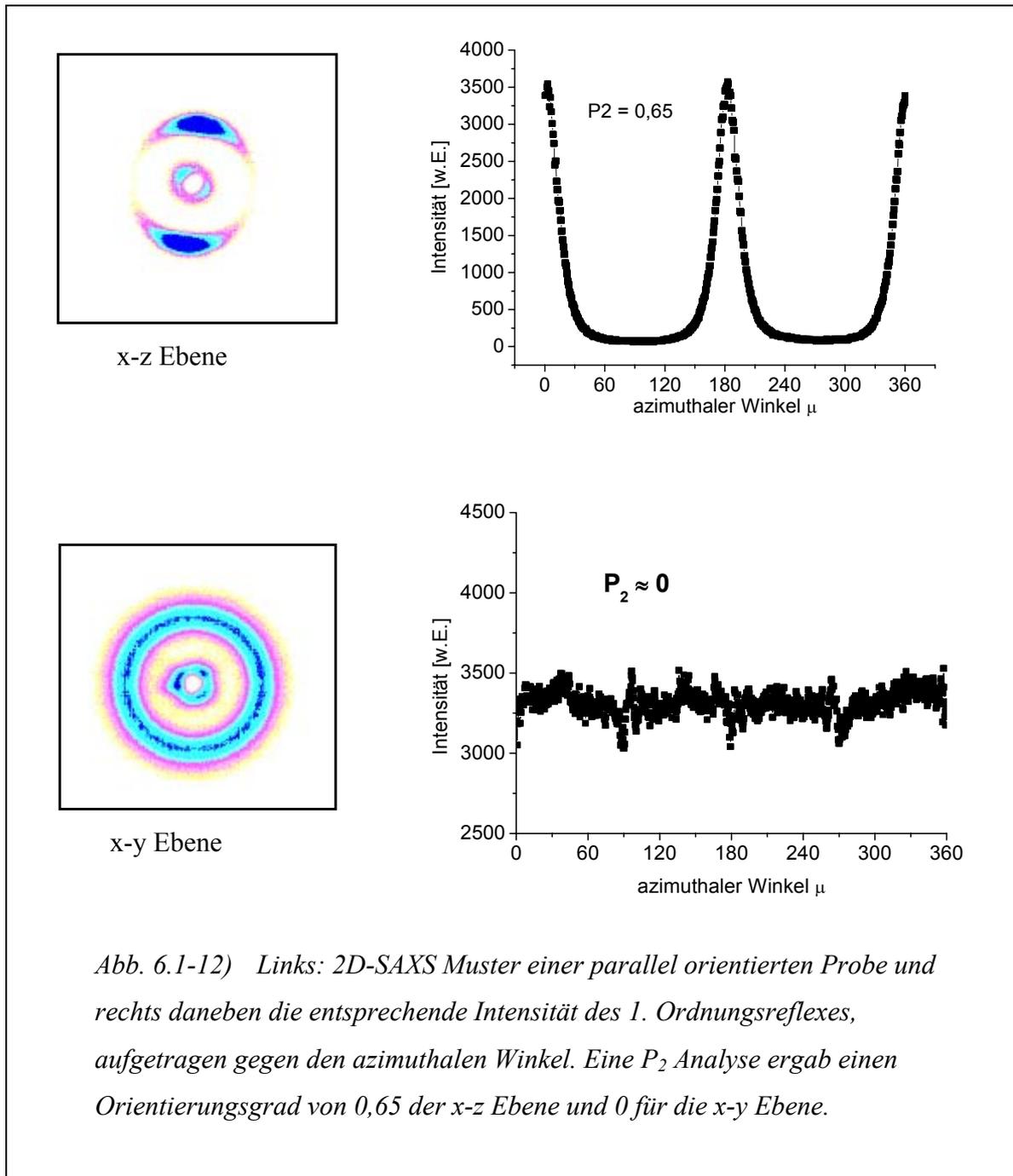


Abb. 6.1-12) Links: 2D-SAXS Muster einer parallel orientierten Probe und rechts daneben die entsprechende Intensität des 1. Ordnungsreflexes, aufgetragen gegen den azimuthalen Winkel. Eine P_2 Analyse ergab einen Orientierungsgrad von 0,65 der x-z Ebene und 0 für die x-y Ebene.

In Abbildung 6.1-12 sind das zweidimensionale SAXS-Muster und die Auswertung des Orientierungsgrades gezeigt. Die gefundenen Werte stimmen mit den aus der Literatur bekannten gut überein.

Wie bereits aus den Optikdaten zu schließen war, ist die Probe zu einem hohen Anteil parallel orientiert, transversale oder senkrechte Anteile sind nicht zu erkennen.

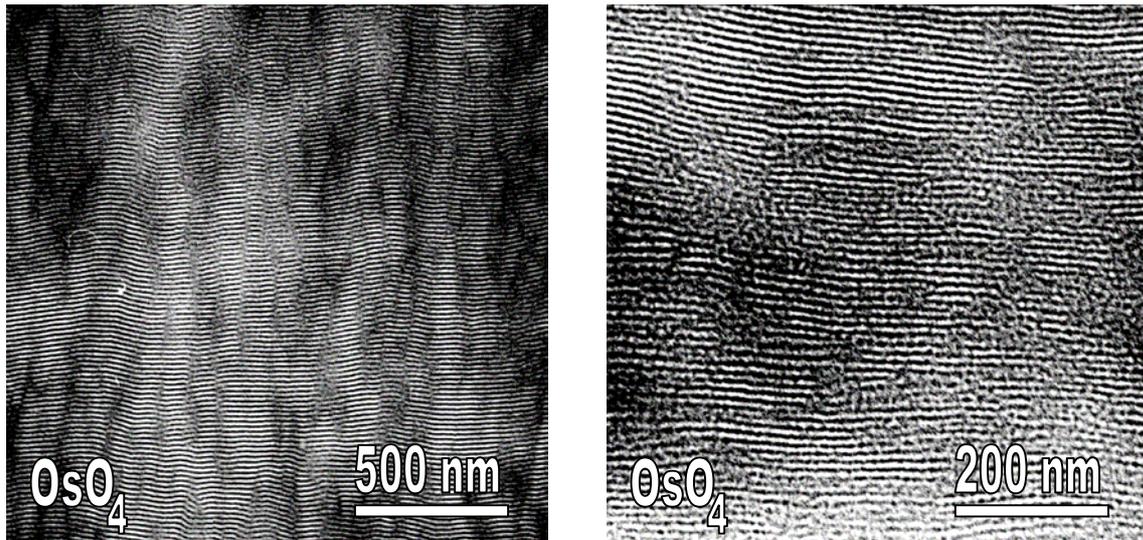


Abb. 6.1-13) Transmissionselektronenmikroskopiebild, Schnitte erfolgten senkrecht zur Scherrichtung und zeigen die parallel ausgerichteten Lamellen in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Schwarz sind die Polyisoprenlamellen eingefärbt und grau die PS-Lamellen.

Bestätigt wird dies ebenfalls durch die TEM-Bilder (Abbildung 6.1-13), die gut ausgerichtete Lamellen parallel zum Scherfeld zeigen. Da sich die Proben selbst bei tiefen Temperaturen nur schlecht im Mikrotom schneiden lassen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die leichte Wellenform, welche im Bild links in Abbildung 6.1-13 zu sehen ist, durch Verformung beim Schneiden und nicht bei der Orientierung entstanden ist.

$S_{50}I_{50}^{20}$ 105 °C			
$\downarrow \gamma$ (%) \ ω [rad/s] \rightarrow	1	10	100
30	R 1	R 1	R 3
65	R 1	R 2	R 3
100	R 1	R 2	R 3
$S_{50}I_{50}^{20}$ 110 °C			
$\downarrow \gamma$ (%) \ ω [rad/s] \rightarrow	1	10	100
30	R 1	R 2	R 3
65	R 1	R 2	R 3
100	R 2	R 2	R 3
$S_{50}I_{50}^{20}$ 115 °C			
$\downarrow \gamma$ (%) \ ω [rad/s] \rightarrow	1	10	100
30	R 1	R 2	R 3
65	R 1	R 2	R 3
100	R 2	R 3	R 3

Tabelle 6.1.3) Orientierungsverhalten von $S_{50}I_{50}^{20}$ in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz ω und Scheramplitude γ . R 1 ist eine „Regime 1“, R 2 eine „Regime 2“ und R 3 eine „Regime 1“ Orientierung

6.2 Lamellares ABC Dreiblockcopolymer: $I_{45}S_{45}V_{10}$ ²²

In dieser Arbeit soll das Orientierungsverhalten von Dreiblockcopolymeren mit dem von Zweiblockcopolymeren verglichen werden. In Kapitel 4 wurden die Ergebnisse von Zweiblockcopolymeren aus der Literatur vorgestellt und im vorangegangenen Kapitel 6.1 mit den eigenen Resultaten verglichen. Hier werden nun die Experimente zum Scherorientierungsverhalten von unverdünnten ISV-Dreiblockcopolymeren vorgestellt. Dazu wurden Dreiblockcopolymere mit der Sequenzfolge Poly(1,4-Isopren)/Polystyrol/Poly(2-vinylpyridin) verwendet, die in den ersten beiden Blöcke (IS) identisch mit dem im vorigen Kapitel vorgestellten System sind. Variiert wurde nur die Blocklänge des Poly(2-vinylpyridins) (2, 4, 6 und 8 kg/mol). Alle vier Dreiblockcopolymere zeigen bei Raumtemperatur lamellare Morphologie und Phasentrennung aller drei Blöcke.

Es wurde schon angesprochen, dass zur Messung von Kinetiken mit Hilfe der Spannungsdoppelbrechung möglichst isotrope Ausgangsbedingungen vorzuliegen haben. Probenpräparation und Einfüllprozedur in das Rheometer erzeugen bereits eine Vorzugsorientierung in der Probe, die nur durch Heizen über den Ordnung-Unordnungs-Übergang (ODT) gelöscht werden kann. Trotz gleicher Einfüllprozedur wird jeweils eine unterschiedliche Vororientierung ausgebildet. Die hier synthetisierten und verwendeten Dreiblockcopolymere zeigen trotz ihrer kurzen Blocklängen immer noch sehr hohe ODT Temperaturen, und nur bei dem ISV System mit dem kürzesten 2-Vinylpyridinblock konnte unterhalb von 200 °C eine ODT gemessen werden. Dabei lag auch hier die Temperatur so hoch, dass das Polymer thermischem Abbau unterlag, was sich in einer Braunverfärbung und im veränderten GPC-Elugramm nachweisen lies. Es war also nicht möglich, die Vororientierung zu löschen, was bedeutet, dass aufgrund der unterschiedlichen Startbedingungen keine reproduzierbaren Kinetikmessungen gemacht werden konnten.

Das heißt aber nicht, dass sich die ISV-Dreiblockcopolymere nicht orientieren lassen, sondern nur, dass eine jeweils andere Kinetik in Abhängigkeit von Vororientierungsgrad und von der vorherrschenden Ausrichtung gemessen wurde. Das Verhalten von ISV-Dreiblockcopolymeren wird nun am Beispiel des in Tabelle 6.2-1 beschriebenen Polymers mit dem kürzesten 2-Vinylpyridinblock vorgestellt.

Zuerst wird die Charakterisierung im linear viskoelastischen Bereich der dynamisch-mechanischen Messungen gezeigt, danach werden die Ergebnisse von LAOS, mit SAXS und TEM diskutiert.

Bezeichnung	wt % PS	wt % PI	wt % PV	M_n (SI)	M_w/M_n
ISV-1	45	45	10	22 kg/mol	1,04

Tab. 6.2-1) Probandaten des in diesem Kapitel verwendeten Dreiblockcopolymers

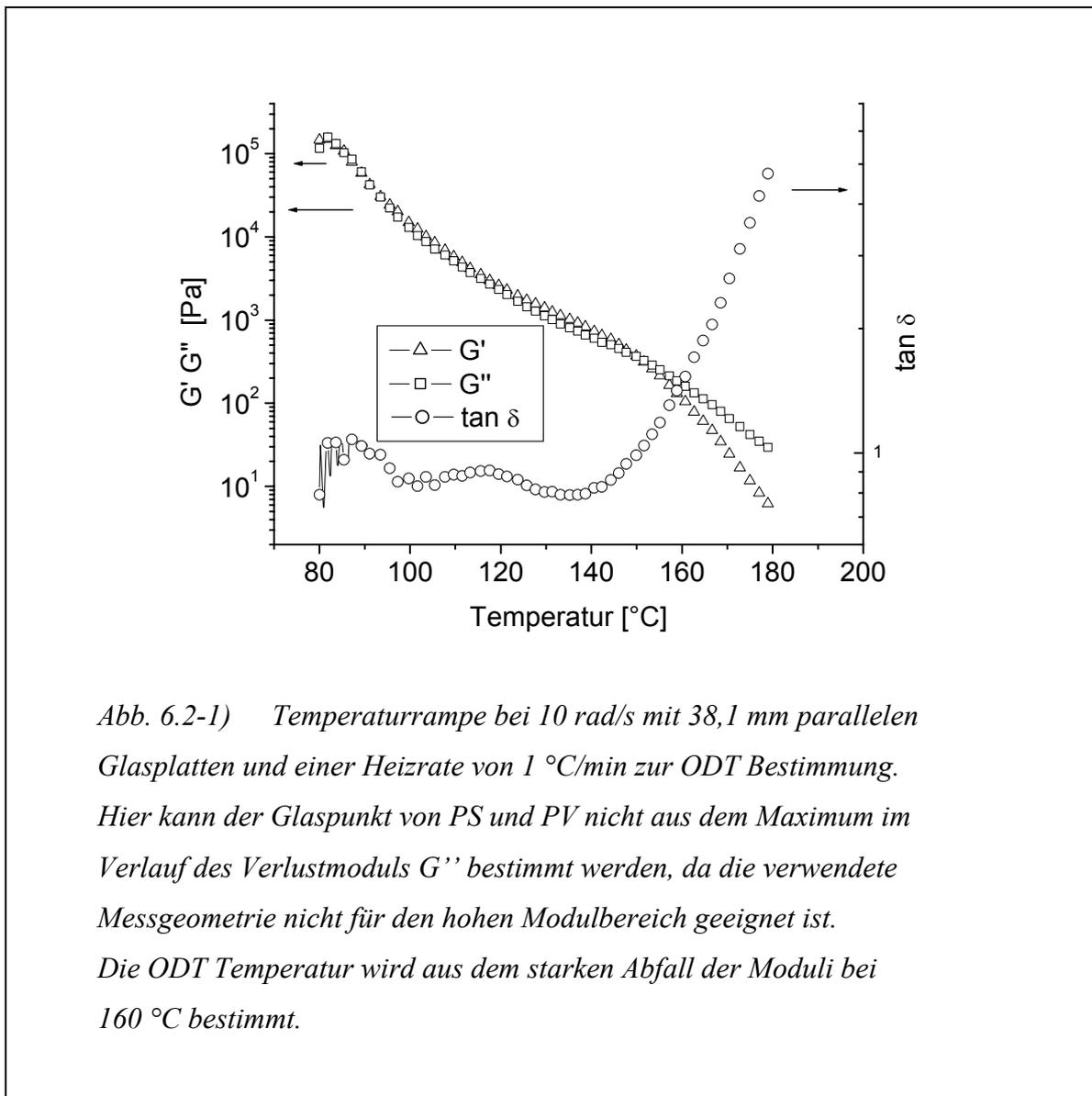


Abb. 6.2-1) Temperaturrampe bei 10 rad/s mit 38,1 mm parallelen Glasplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur ODT Bestimmung. Hier kann der Glaspunkt von PS und PV nicht aus dem Maximum im Verlauf des Verlustmoduls G'' bestimmt werden, da die verwendete Messgeometrie nicht für den hohen Modulbereich geeignet ist. Die ODT Temperatur wird aus dem starken Abfall der Moduli bei 160 °C bestimmt.

Die Bestimmung der Phasenübergänge erfolgte mittels eines Temperaturrampen-Experimentes im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Heizrate von 1 °C/min und einer Frequenz von 10 rad/s mit parallelen 38,1 mm Glasplatten (siehe Abbildung 6.2-1). Dabei wurde die OOT bei ca. 140 °C und die ODT bei ca. 160 °C festgestellt. Zum Löschen der Vororientierung müsste deshalb auf über 180 °C geheizt werden, was wie bereits beschrieben zum Polymerabbau führen würde. Theoretisch würde es schon reichen, über die OOT zu heizen, wenn dort eine isotrope Struktur erhalten wird. Doch auch hier liegt nach wie vor eine lamellare Morphologie vor, die Anisotropie aufweist.

Wie oben beschrieben ist es aufgrund der unterschiedlichen Vororientierung nicht möglich, den Verlauf der Orientierungskinetik während eines LAOS-Experimentes mittels *in situ* Doppelbrechung zu verfolgen, da unter gleichen Scherbedingungen nicht reproduzierbare Optikdaten erhalten wurden (Beispiel siehe Abbildung 6.2-2).

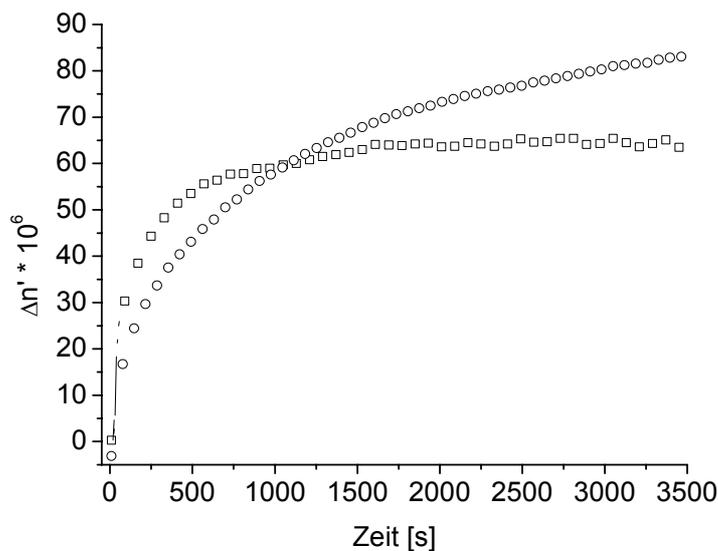
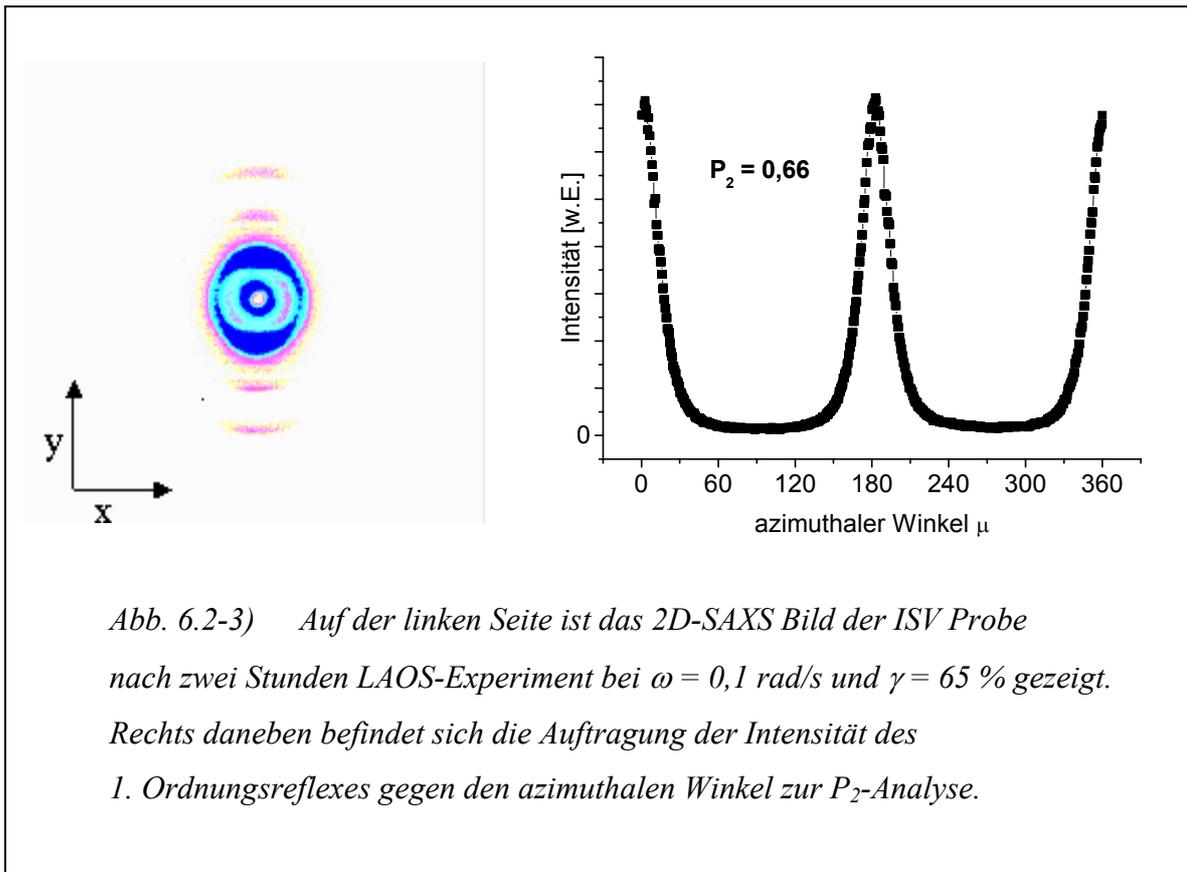


Abb. 6.2-2) Optikdaten von zwei LAOS Experimenten bei 0,1 rad/s und Scheramplitude 65 % bei 120 °C.

Am Beispiel einer LAOS-Messung bei einer Frequenz von 0,1 rad/s und einer Scheramplitude von 65 % wird gezeigt, wie anhand von 2D-SAXS und Transmissionselektronenmikroskopie aber wenigstens der Endzustand der resultierenden Orientierung bestimmt werden kann. Im 2D-SAXS Bild, aufgenommen nach zwei Stunden unter den oben genannten Bedingungen, erkennt man in der X-Y-Ebene deutlich die

Signale einer senkrechten Orientierung (siehe Abbildung 6.2-3), und die Bestimmung des Orientierungsparameters P_2 ergab einen hohen Orientierungsgrad von 0,66. Es wurden hier keine Hinweise auf koexistierende parallele oder transversale Orientierung gefunden. Eine Wiederholung dieses Versuchs mit einer neuen Probe ergab einen P_2 -Wert von 0,35. Sehr interessant ist auch die Betrachtung von TEM-Bildern, die zu unterschiedlichen Scherzeiten aufgenommen wurden (Abbildung 6.2-4 bis Abbildung 6.2-7).



Bevor die TEM-Bilder beschrieben werden, muss noch erwähnt werden, dass alle LAOS-Experimente unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Scherfrequenz und Amplitude) zu der jeweils gleichen Endorientierung (senkrecht und parallel) führten, diese Endzustände aber zu sehr unterschiedlichen Zeiten erreicht wurden. Mehrere Versuche bei einer Frequenz von 0,1 rad/s und einer Scheramplitude von 65 % zeigten nach zwei Stunden zwar stets senkrechte Orientierung, doch der Orientierungsgrad P_2 variierte zwischen 0,35 und 0,66.

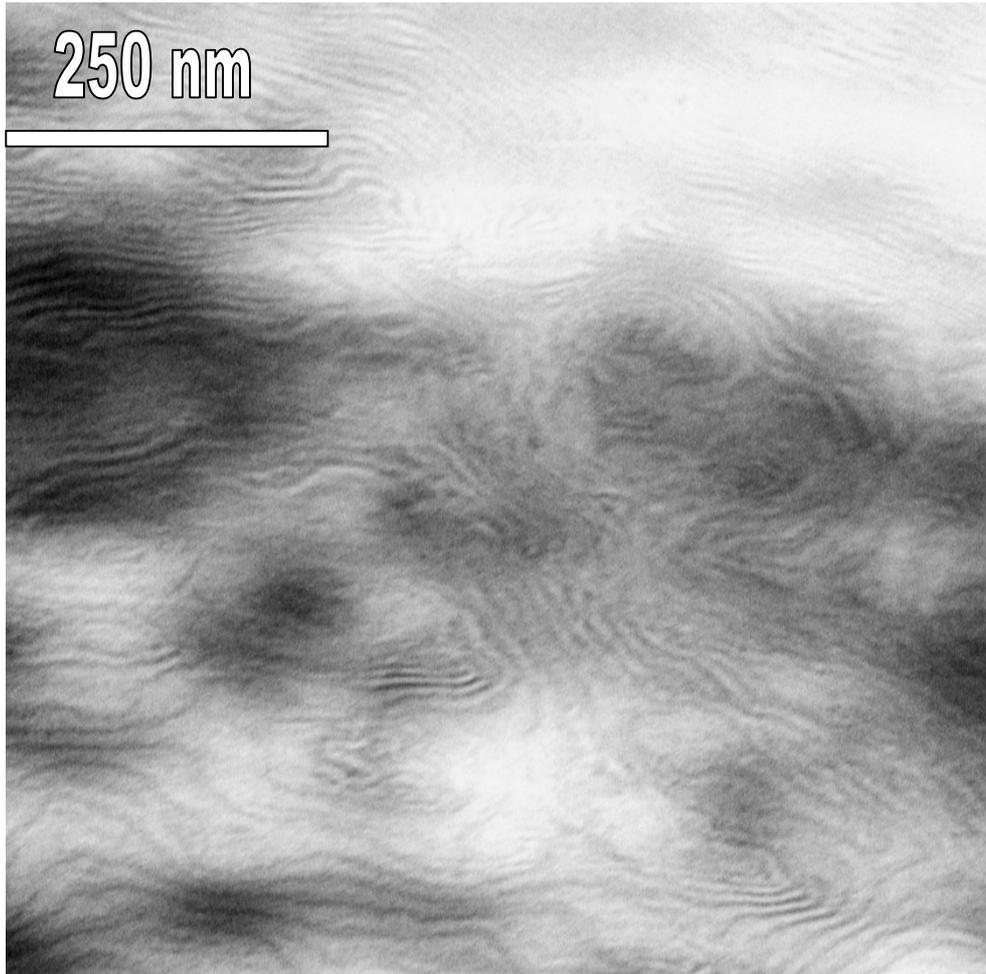


Abb. 6.2-4) TEM Abbildung der y-z Ebene (Schnitt senkrecht zu senkrecht-orientierten Lamellen) des ISV-LAOS-Experiments nach 30 Minuten. Das Polymer wurde mit OsO_4 kontrastiert, die PI-Phase erscheint schwarz, die PS Phase grau, während die weiße PV-Phase aufgrund des schlechten Kontrastes nicht zu erkennen ist.

Somit konnte auch gezeigt werden, welchen erheblichen Einfluss die Vororientierung durch die Probenpräparation auf die Orientierungskinetik ausübt.

Die folgenden TEM-Bilder stammen aus vier verschiedenen Scherexperimenten, die alle unter den genannten Bedingungen durchgeführt wurden, aber nach unterschiedlichen Zeiten gestoppt wurden (30, 60, 90 und 120 Minuten).

Durch die unterschiedlichen Startbedingungen entspricht die Messung nach 60 Minuten nicht der halben Orientierungszeit verglichen mit der Messung von 120 Minuten. Trotzdem wird die Tendenz zu einem höher orientierten System hin deutlich. Nach 30 Minuten im

Scherfeld zeigt die Probe (Abbildung 6.2-4) zwar Mikrophasenseparation, aber die Größen der Domänen mit gleicher Ausrichtung liegen unterhalb von 200 nm. In diesem Bild zeigt sich auch die Schwierigkeit, die Phasen gut zu unterscheiden, da der Kontrast nicht erlaubt, die weiße PV-Phase von der grauen PS-Phase zu unterscheiden.

Im darauffolgenden Bild nach 60 Minuten sind schon Domänen gleicher Orientierung zu erkennen, deren Größe im μm -Bereich liegen.

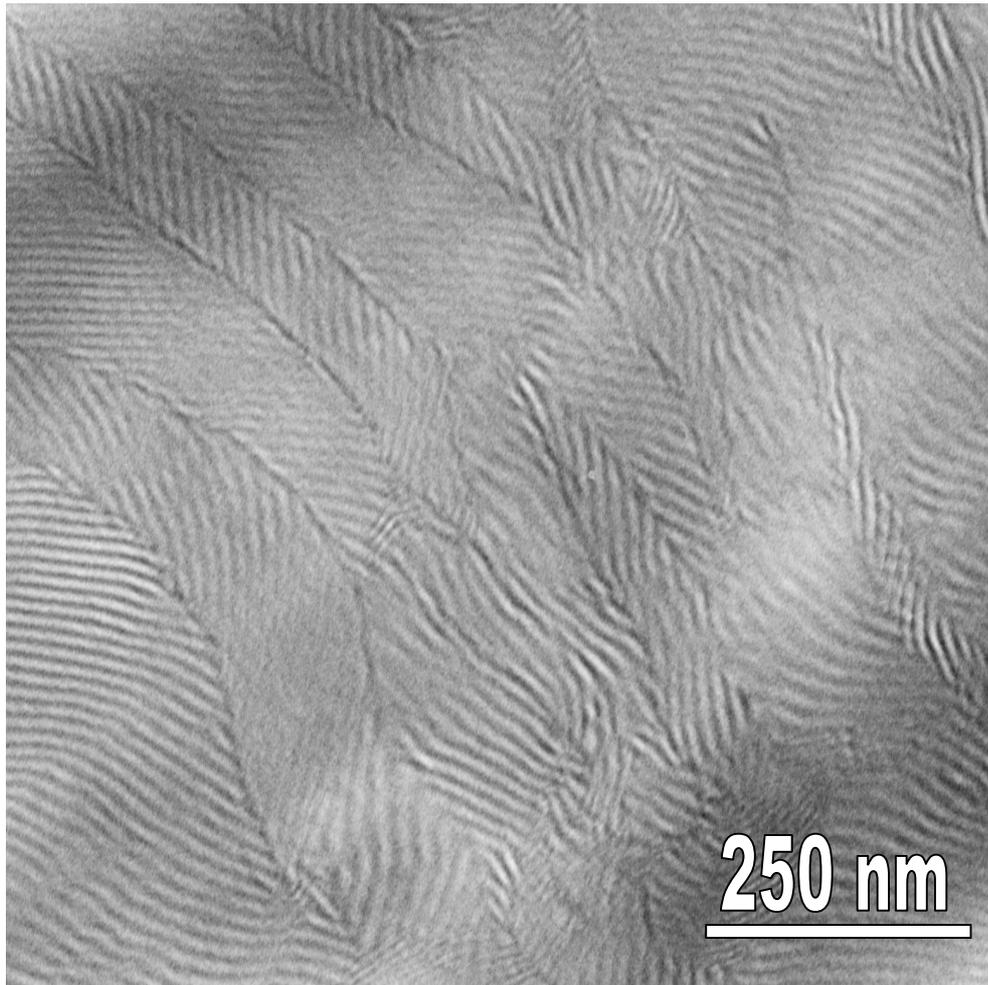


Abb. 6.2-5) TEM Abbildung der y-z Ebene (Schnitt senkrecht zu senkrecht-orientierten Lamellen) des ISV-LAOS-Experiments nach 60 Minuten. Das Polymer wurde mit OsO_4 kontrastiert, die PI-Phase erscheint schwarz, die PS Phase grau, während die weiße PV-Phase aufgrund des schlechten Kontrastes nicht zu erkennen ist.

Noch deutlicher wird dieses Wachstum der Domänen im TEM Bild (Abbildung 6.2-6), das nach 90 Minuten aufgenommen wurde. Hier waren die Domänen schon so groß, dass nur noch die Grenzfläche zweier benachbarter Domänen erkennbar ist, obwohl hier die bei den zuvor gezeigten Bildern gewählte 50.000fache auf 20.000fache Vergrößerung verringert wurde. Die scheinbar unterschiedliche Lamellendicke lässt sich durch die in einem Fall schräg angeschnittene Domäne erklären, während die andere nahezu senkrecht zum Schnitt liegt.

Im abschließenden Bild zum Scherexperiment von zwei Stunden (Abbildung 6.2-7) ist nur noch eine einzelne Domäne zu erkennen, deren Lamellen senkrecht zum Scherfeld stehen. Dieses Verhalten bestätigt die senkrechte Orientierung aus der SAXS Analyse.

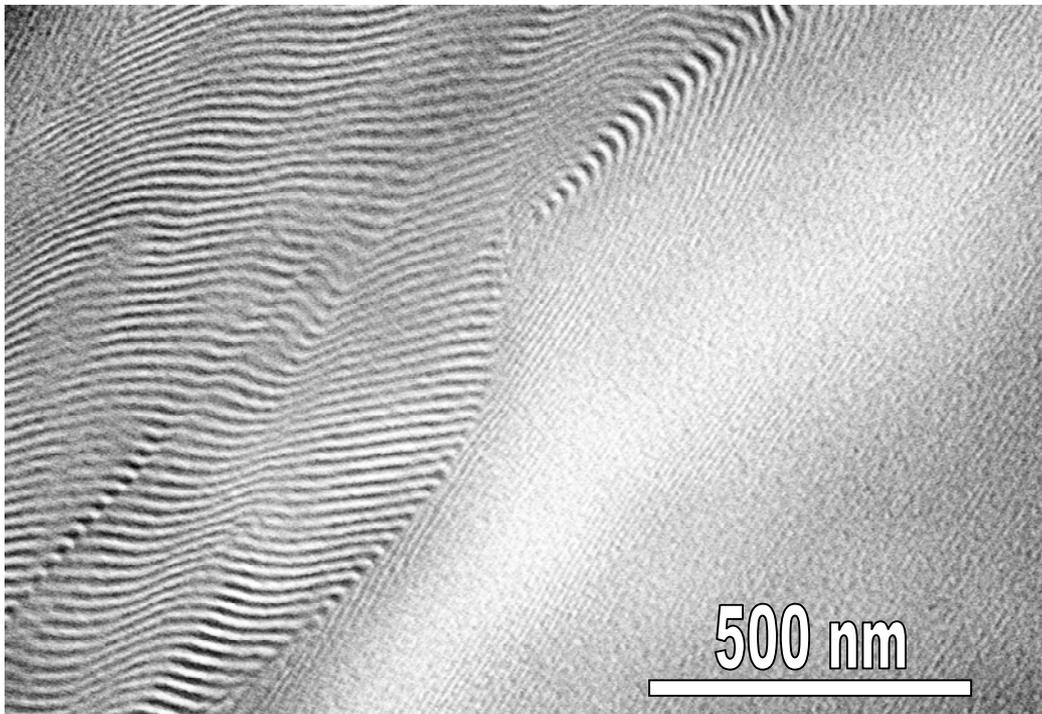


Abb. 6.2-6) TEM Abbildung der y-z Ebene (Schnitt senkrecht zu senkrecht-orientierten Lamellen) des ISV-LAOS-Experiments nach 90 Minuten. Das Polymer wurde mit OsO_4 kontrastiert, die PI-Phase erscheint schwarz, die PS Phase grau, während die weiße PV-Phase aufgrund des schlechten Kontrastes nicht zu erkennen ist. Der Balken rechts unten zeigt die Größenverhältnisse an.

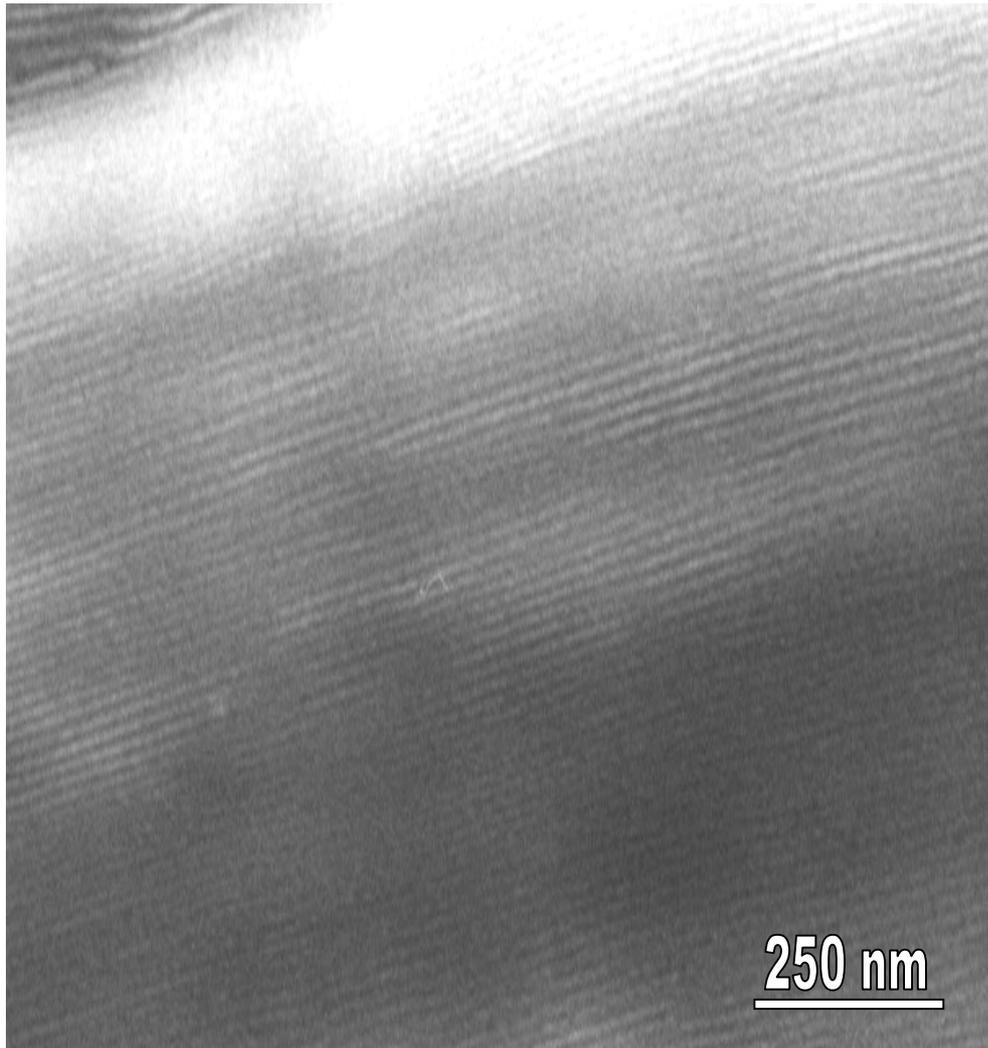


Abb. 6.2-7) TEM Abbildung der y-z Ebene (Schnitt senkrecht zu senkrecht-orientierten Lamellen) des ISV-LAOS-Experiments nach 120 Minuten. Das Polymer wurde mit OsO_4 kontrastiert, die PI-Phase erscheint schwarz, die PS Phase grau, während die weiße PV-Phase aufgrund des schlechten Kontrastes nicht zu erkennen ist. Der Balken rechts unten zeigt die Größenverhältnisse an.

Anhand von weiteren SAXS- und TEM-Analysen konnte ein allgemeines Orientierungsverhalten von unverdünnten ISV-Dreiblockcopolymeren abgeleitet werden. Analog zum Verhalten von Zweiblockcopolymeren orientieren sich die ISV Lamellen bei kleinen Frequenzen bzw. kleinen Scheramplituden senkrecht zum Scherfeld, während bei höheren Frequenzen bzw. Scheramplituden parallele Ausrichtung erzielt wird. Die

Grenzbedingungen, die zu den unterschiedlichen Orientierungen führen, liegen bei 120 °C bei ca. 1 rad/s und einer Scheramplitude von 65 %. LAOS unterhalb dieser Bedingungen führen immer zu senkrechter Endorientierung, während LAOS-Experimente mit höheren Frequenzen und Amplituden in einer parallelen Ausrichtung resultieren.

6.3 Lamellares AB Zweiblockcopolymer in Lösung: $I_{50}S_{50}^{20}$ + DOP

Im vorigen Kapitel über Dreiblockcopolymeren konnte gezeigt werden, wie wichtig es ist, die unterschiedliche Vororientierung (die durch Probenpräparation entsteht) zu löschen, wenn man Orientierungskinetiken messen will. Dies gelang beim untersuchten lamellaren ISV-System nicht, da die Temperatur, die zum Löschen der Vororientierung nötig gewesen wäre, zum thermischen Abbau führte. Aus diesem Problem resultierte der Ansatz, Zwei- bzw. Dreiblockcopolymeren in Lösung zu untersuchen, da durch Hinzufügen niedermolekularer Verbindungen die ODT und damit auch die Löschtemperatur erheblich herabgesetzt werden kann. Dabei erwies sich eine Lösung von 70 wt % Polymer mit 30 wt % Dioctylphthalat (DOP) als ein geeignetes System zur Untersuchung von Scherorientierungsverhalten und -kinetik.

In diesem Kapitel wird zuerst das Verhalten von Zweiblockcopolymeren in Lösung beschrieben und im anschließenden Kapitel das entsprechende Dreiblockcopolymer in Lösung diskutiert.

Verwendet wurde hier das IS-Zweiblockcopolymer, das als Precursor zum ISV-Dreiblockcopolymer des nächsten Kapitels diente. Das Orientierungsverhalten des unverdünnten IS-Zweiblockcopolymeren ist identisch zu dem des in Kapitel 6.1 beschriebenen SI-17 Zweiblockcopolymeren. In Tabelle 6.3-1 sind die Polymerdaten zusammengefasst. Die Präparation der Lösung in DOP ist im Kapitel 2 beschrieben. Im folgenden wird die 70 %ige Lösung des Polymer IS-1 in DOP als IS+DOP bezeichnet.

Bezeichnung	wt % PI	wt % PS	M_n (IS)	M_w/M_n
IS-1	50	50	20 kg/mol	1,02

Tab. 6.3-1) Probandaten des in diesem Kapitel verwendeten Zweiblockcopolymeren

Zuerst wird die dynamisch-mechanische Charakterisierung des IS+DOP-Systems im linear viskoelastischen Bereich vorgestellt, danach werden die LAOS-Experimente beschrieben. Ein Vergleich der Ergebnisse der Kinetikdaten mit denen aus der Literatur bekannter unverdünnter Zweiblockcopolymeren erfolgt an den entsprechenden Abschnitten in diesem Kapitel. Leider war es nicht möglich, am verwendeten IS+DOP System 2D-SAXS bzw.

TEM-Messungen an orientierten Proben durchzuführen, da die Viskosität der Proben zu niedrig war, als dass eine geeignete Präparation für diese Messmethoden möglich gewesen wäre.

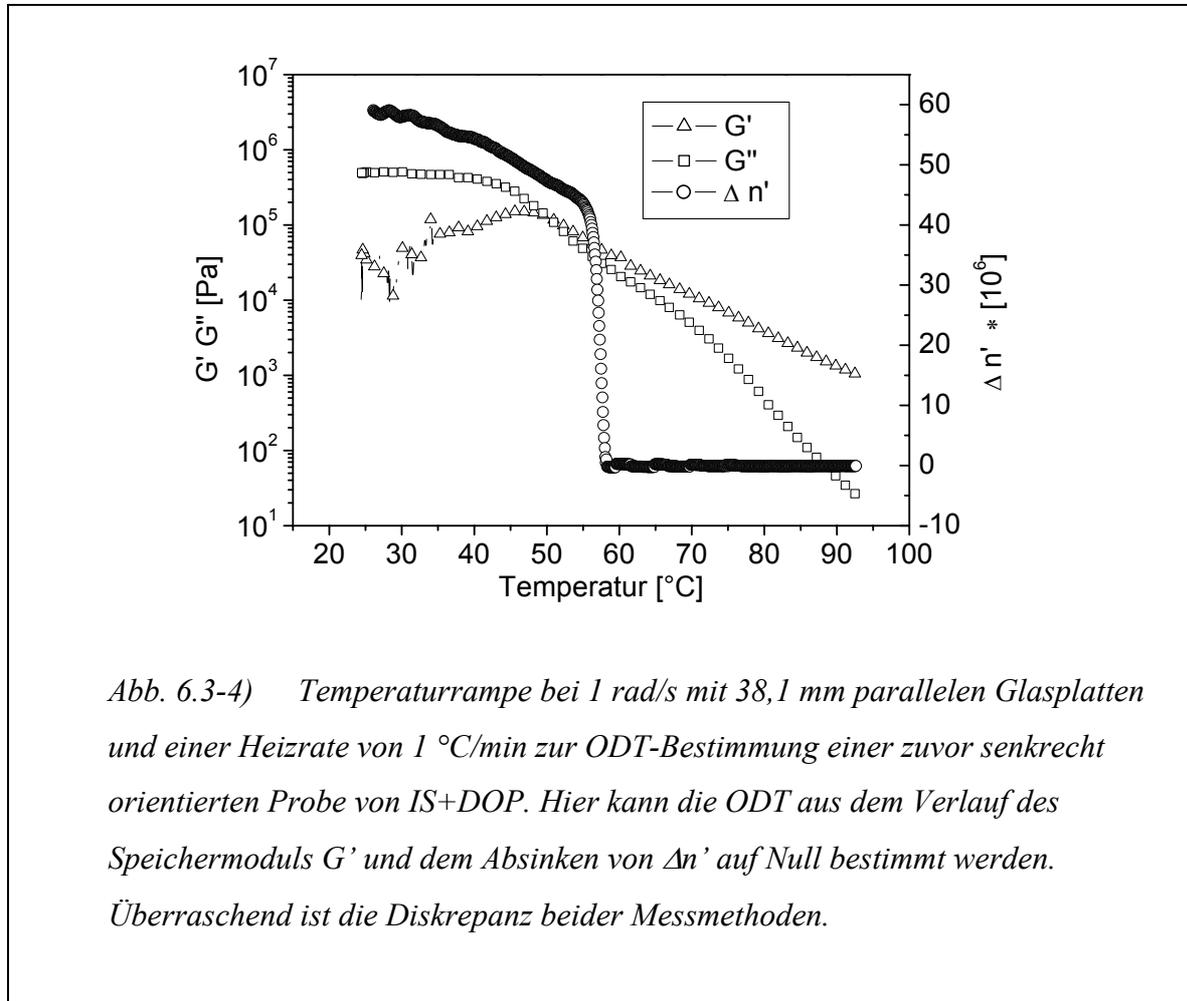


Abb. 6.3-4) Temperaturrampe bei 1 rad/s mit 38,1 mm parallelen Glasplatten und einer Heizrate von 1 °C/min zur ODT-Bestimmung einer zuvor senkrecht orientierten Probe von IS+DOP. Hier kann die ODT aus dem Verlauf des Speichermoduls G' und dem Absinken von $\Delta n'$ auf Null bestimmt werden. Überraschend ist die Diskrepanz beider Messmethoden.

Die Messung der ODT-Temperatur erfolgte mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) im linear viskoelastischen Bereich, kombiniert mit Doppelbrechungsmessungen an einer zuvor senkrecht orientierten Probe. Wie schon in Kapitel 6.1 angesprochen kann aus dem Verlauf der Optikdaten die ODT deutlicher bestimmt werden als mit DMA. Im DOP verdünnten System zeigt der Verlauf der Moduli nicht den klaren starken Abfall nach Überschreiten der ODT wie im unverdünnten System. In Lösung ist nur eine schwache Steigungsänderung im Speichermodul G' bei 70 °C zu beobachten (Abbildung 6.3-1), ähnlich dem Verhalten im terminalen Fließbereich homogener Polymerschmelzen. Dagegen zeigen die Optikdaten einen leicht zu charakterisierenden abrupten Abfall auf den Wert Null bei einer Temperatur von 55 °C. Dieses Verhalten entspricht einem Mischen der senkrecht orientierten Lamellenphasen zu einer homogenen Phase, also der ODT-

Temperatur. Es wäre denkbar, dass oberhalb der ODT noch Verschlaufungen von Polymerketten („entanglements“) vorliegen und deshalb der Modul erst bei höherer Temperatur absinkt. Der Glaspunkt des Polystyrolblocks wurde durch DOP ebenfalls erniedrigt und wurde bei 45 °C gemessen. Damit erhält man für die LAOS-Experimente nur einen kleinen Temperaturbereich, in dem Orientierungskinetiken gemessen werden können, da bei Erreichen der Glastemperatur die Viskosität der Polymerlösung zu hoch wird, um Scherorientierungsversuche durchführen zu können, ohne den Kraftaufnehmer des Rheometers zu überlasten. Somit wurde die untere Temperaturgrenze der Versuche bei 45 °C festgelegt. Die obere Temperaturgrenze ist die ODT-Temperatur bei 55 °C. Aus diesem Grund wurden alle im folgenden diskutierten LAOS-Experimente bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Eine Temperaturabhängigkeit des Orientierungsverhaltens analog den Arbeiten von Zyrd [13] an verdünnten SI-Systemen höheren Molekulargewichtes konnte nicht realisiert werden. Diese Temperatur entspricht einem T/T_{ODT} von 0,98 und liegt somit deutlich höher als bei den unverdünnten Systemen (0,92-0,96).

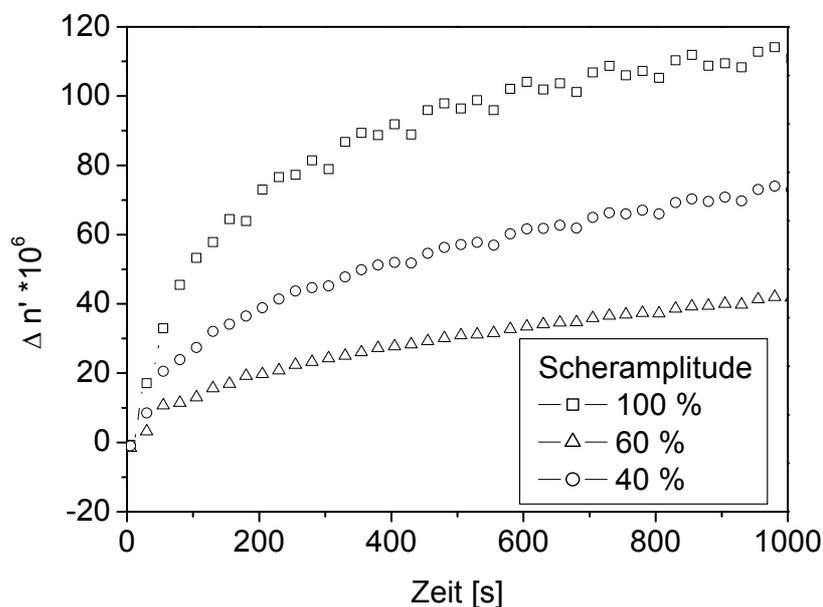
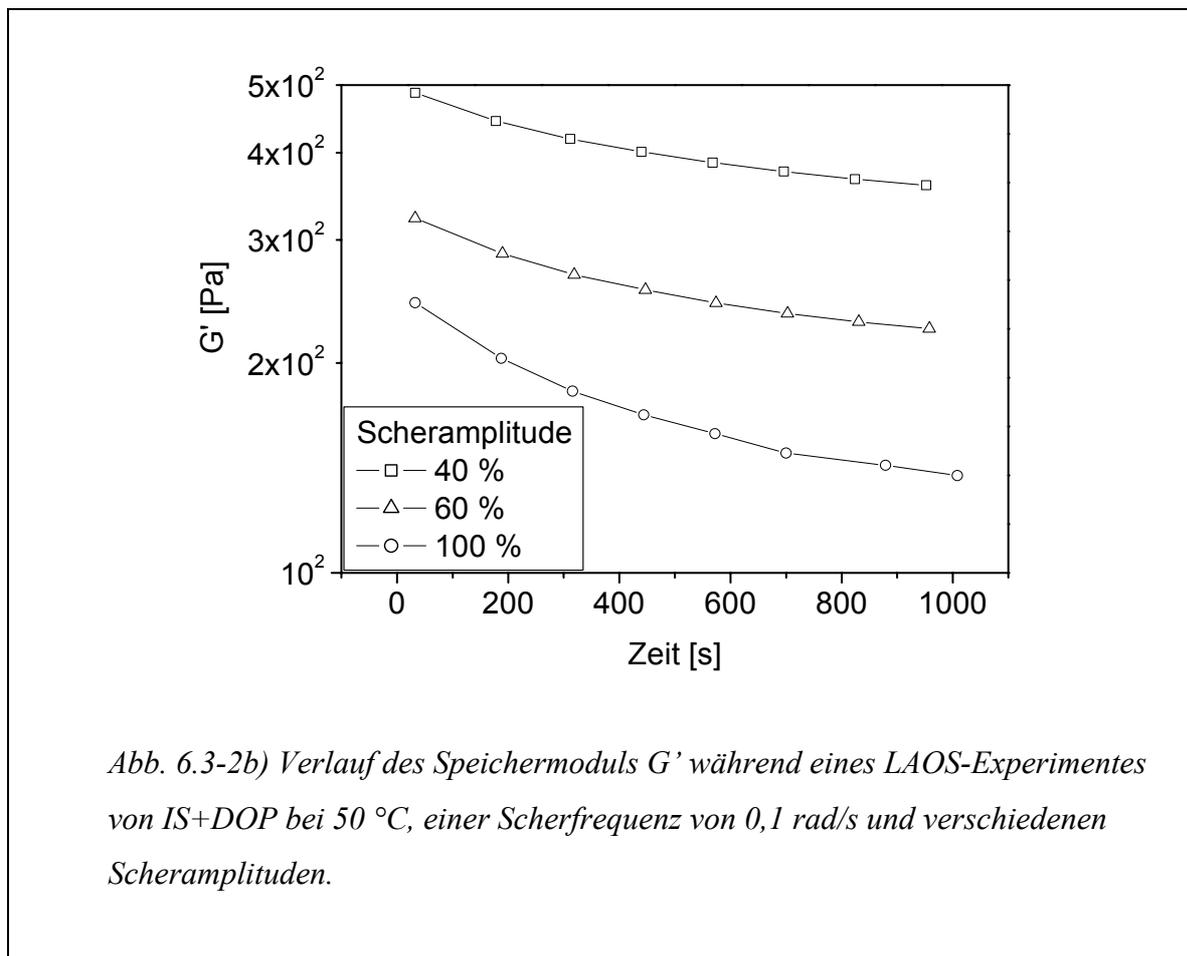
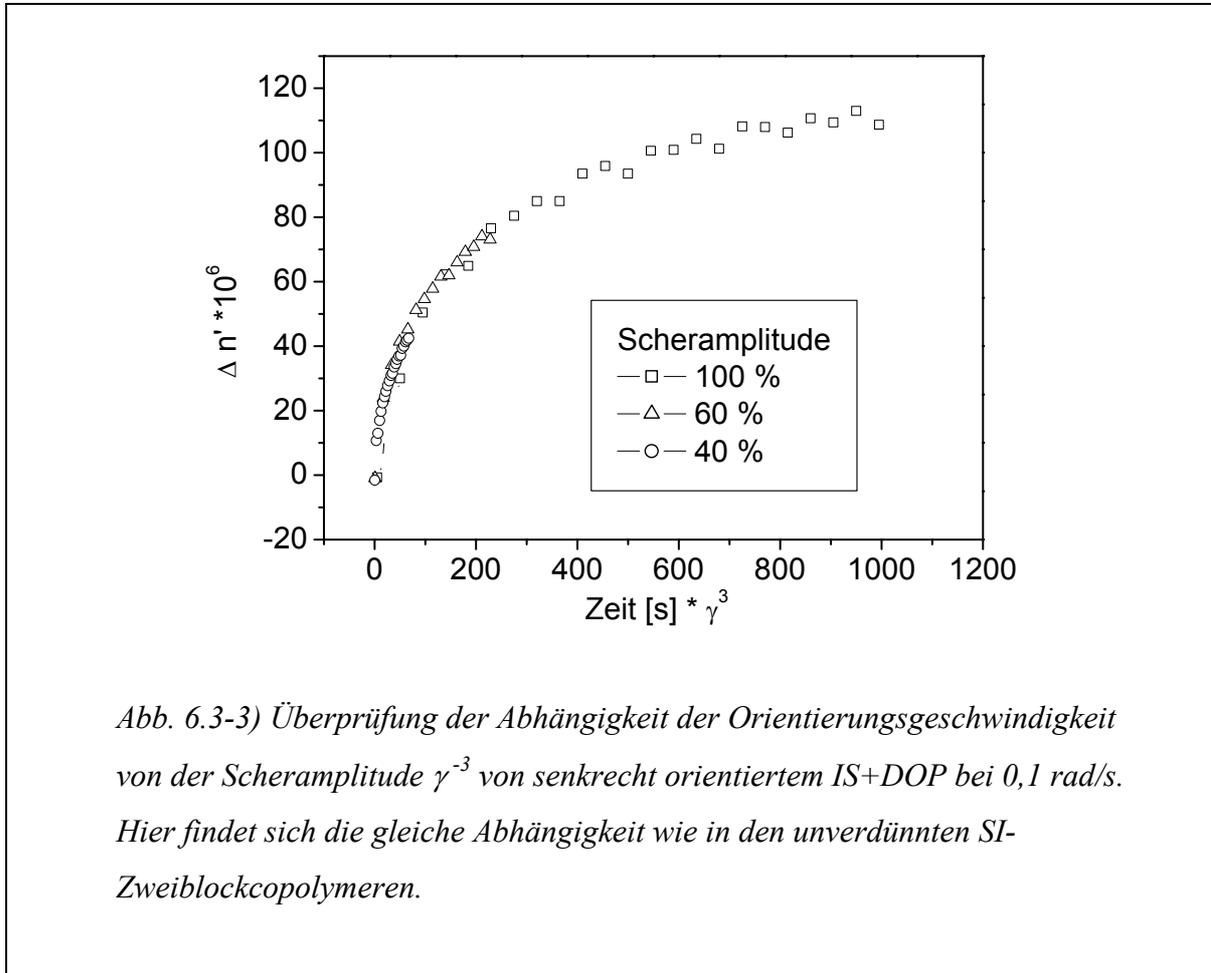


Abb. 6.3-2a) Optik-Daten der LAOS-Experimente von IS+DOP bei 50 °C, Frequenz 0,1 rad/s, bei drei unterschiedlichen Scheramplituden. Diese Art des Verlaufs entspricht einer „Regime 1“ Orientierung mit bevorzugter Bildung senkrechter Ausrichtung.

In Abbildung 6.3-2a sind die Doppelbrechungsdaten der LAOS-Experimente bei der niedrigsten verwendeten Frequenz von 0,1 rad/s in Abhängigkeit der Scheramplitude gezeigt. Das Verhalten entspricht dem einer „Regime 1“ - Orientierung der unverdünnten Zweiblockcopolymeren mit schnell ansteigenden Werten der Doppelbrechung $\Delta n'$, die zu höheren Zeiten etwas weniger stark ansteigen, jedoch nicht in ein Plateau münden. Auffällig ist auch, dass höhere Scheramplituden zu einem schnelleren Ansteigen und insgesamt höheren $\Delta n'$ -Werten führen, wie es ebenso bei unverdünnten Systemen auftritt. In Kapitel 6.1 wurde darauf hingewiesen, wie gering die Aussagekraft der mechanischen Daten des LAOS-Experimentes im Bezug auf die Endorientierung sind. Trotzdem werden sie hier in Abbildung 6.3-2b für die Frequenz von 0,1 rad/s gezeigt. In allen Scherorientierungsexperimenten fallen die Moduli mit zunehmender Scheramplitude stärker ab. Die berechneten Zeitkonstanten t_1 und t_2 sind am Ende von Kapitel 6 in Tabelle 6.6-2 aufgelistet. Im gesamten Frequenz- und Scheramplitudenbereich gelang die Berechnung der Zeitkonstanten t_1 und t_2 für die FT-Rheologiedaten nicht, da die $I_{3/1}$ Werte keinen Abfall, sondern nur konstant niedrige Werte zeigten ($I_{3/1} < 2\%$).



Chen und Gupta [1, 2, 5] berichteten über eine Scheramplitudenabhängigkeit der „Regime 1“-Orientierung von γ^{-3} , dieses Verhalten wurde in Abbildung 6.3-3 für das verdünnte IS gezeigt und überprüft.



Trotz des unterschiedlichen T/T_{ODT} Verhältnisses scheint das verdünnte IS-Zweiblockcopolymer die gleich starke nichtlineare Abhängigkeit von der Scheramplitude zu besitzen wie das unverdünnte System [3].

Eine Interpretation dieser Abhängigkeit wurde von Chen und Gupta nicht geliefert und muss hier ebenfalls entfallen, da der Exponent (-3) nicht erklärt werden kann, ebensowenig warum die selbe Abhängigkeit bei scheinbar unterschiedlichen Systemen und Bedingungen auftritt.

Bei der nächsten LAOS-Frequenz von 1 rad/s (Abbildung 6.3-4) wird ein Grenzwert erreicht, bei dem bei Scheramplituden bis zu 40 % eine reine „Regime 1“-Orientierung auftritt, während höhere Scheramplituden einen „Regime 2“-Verlauf aufweisen. Typisch

für letztere ist das sogenannte „Umklappen“: eine zuerst ausgebildete senkrechte Orientierung lagert sich nach längerer Zeit zu einer parallelen Orientierung um.

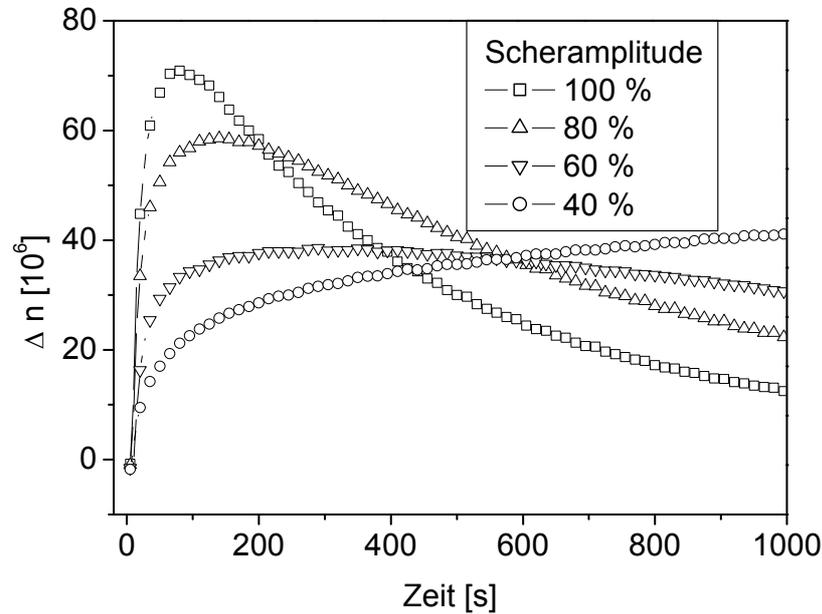
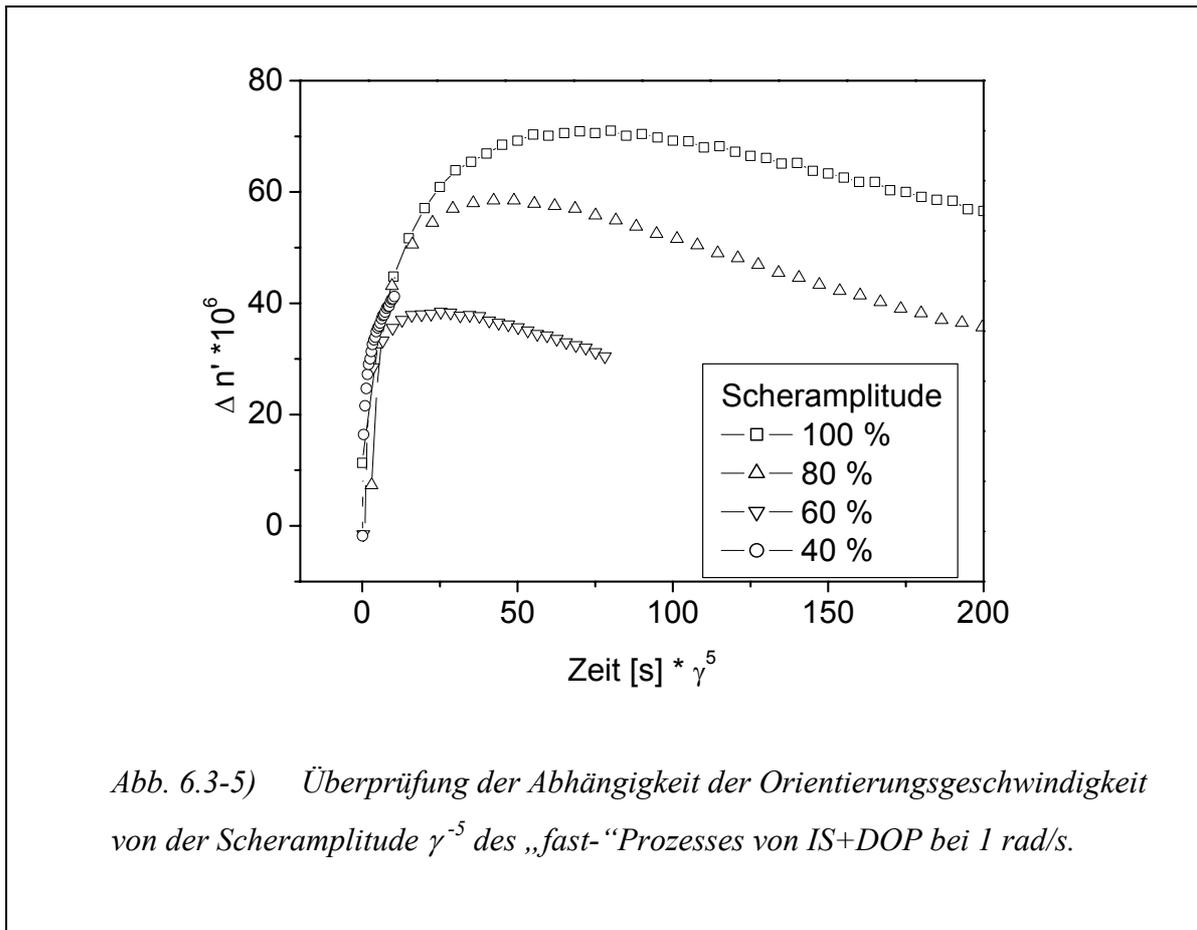


Abb. 6.3-4) Doppelbrechungsdaten der LAOS-Experimente von IS+DOP bei 50 °C, Frequenz 1 rad/s, bei unterschiedlichen Scheramplituden. Bei einer Scheramplitude von 40 % ist eine „Regime 1“ Orientierung mit bevorzugter Bildung senkrechter Ausrichtung zu beobachten. Bei höheren Scheramplituden tritt „Umklappen“ zu paralleler Orientierung auf („Regime 2“-Orientierung).

Auch hier wurde versucht, die Scheramplitudenabhängigkeit zu quantifizieren. Für den „Regime 2“ - Verlauf der Orientierung werden von Gupta und Chen eine γ^5 -Abhängigkeit für die zuerst schnell ablaufende senkrechte Orientierung („fast process“) und eine schwächere γ^3 -Abhängigkeit für die folgende langsamer ablaufende Umlagerung zu paralleler Orientierung („slow process“) beschrieben. In den Abbildungen 6.3-5 und 6.3-6 werden diese Abhängigkeiten des schnellen („fast-“) und langsamen („slow-“) Prozesses gezeigt.



Für den ersten schnellen Anstieg der Doppelbrechung bis hin zum Maximum („fast-process“) findet sich noch eine gute Übereinstimmung der Scheramplitudenabhängigkeit von γ^{-5} (Abbildung 6.3-5). Dagegen kann eine γ^{-3} -Scheramplitudenabhängigkeit (Abbildung 6.3-6) nicht bestätigt werden.

Auch für diese gefundenen Werte kann keine Erklärung geliefert werden, außer dass die anfängliche Ausbildung senkrechter Orientierung bei einem „Regime 2“-Verlauf eine stärkere Scheramplitudenabhängigkeit aufweist als die anschließende Umlagerung zu paralleler Ausrichtung.

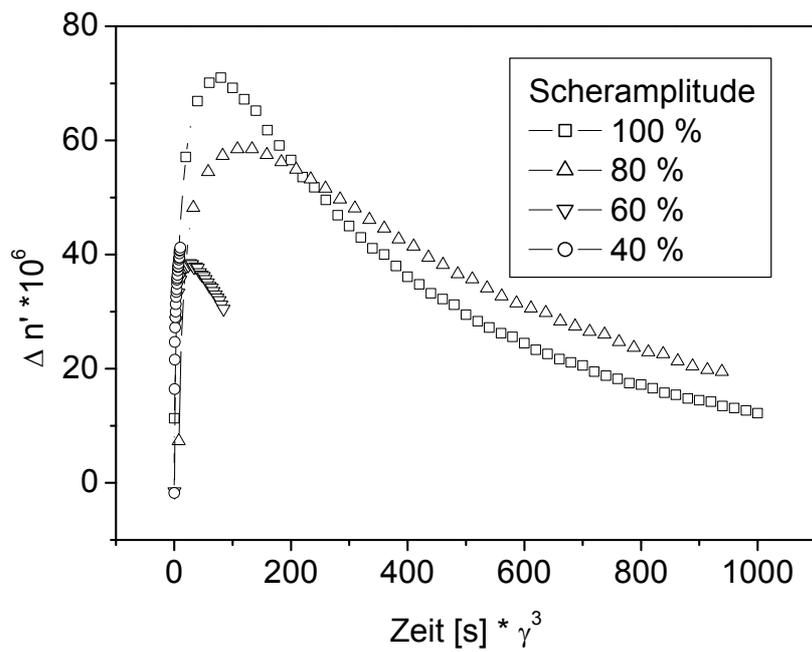


Abb. 6.3-6) Überprüfung der Abhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit von der Scheramplitude γ^{-3} des „slow-“ Prozesses von IS+DOP bei 1 rad/s. Hier ist keine Übereinstimmung zu finden.

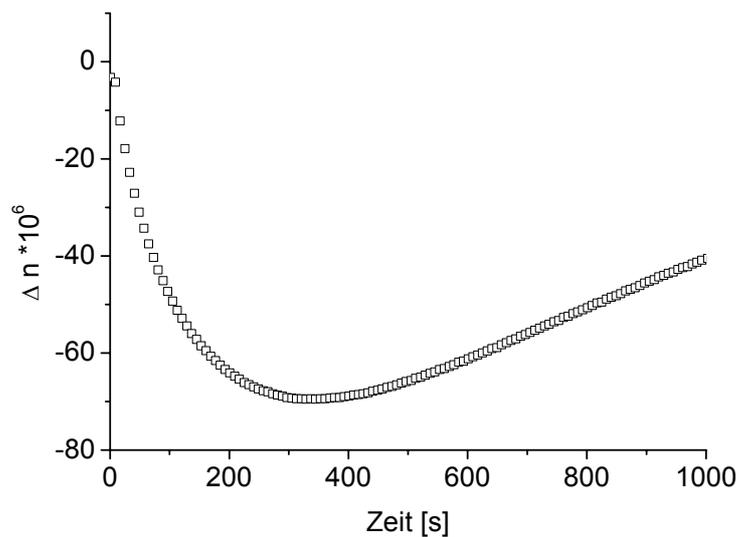


Abb. 6.3-7) Doppelbrechungsdaten der LAOS-Experimente von IS+DOP bei 50 °C, Frequenz 10 rad/s, bei einer Scheramplitude von 40 %.

Bei einer noch höheren Scherfrequenz von 10 rad/s tritt bei Scheramplituden bis 40 % nur eine „Regime 3“ - Orientierung auf (Abbildung 6.3-7). Höhere Scheramplituden konnten aufgrund der zu hohen Kräfte am Kraftaufnehmer des Rheometers nicht gemessen werden. Deshalb wird diese unvollständige Messreihe hier nicht weiter behandelt.

Obwohl sich die LAOS-Experimentbedingungen stark unterscheiden, finden sich die gleichen Scheramplitudenabhängigkeiten für verdünnte und unverdünnte lamellare Zweiblockcopolymere in „Regime 1“ (γ^{-3}) und im „fast-process“ des „Regime 2“ (γ^{-5}).

Zusammengefasst wird das Orientierungsverhalten von IS+DOP in Tabelle 6.3-2.

$I_{50}S_{50}^{20} + DOP \ 50 \text{ } ^\circ\text{C}$			
$\downarrow \gamma \ \% \ \omega \ [\text{rad/s}] \rightarrow$	0,1	1	10
40	R 1	R 1	R 3
60	R 1	R 2	-
80	R 1	R 2	-
100	R 1	R 2	-

Tabelle 6.3-2) Orientierungsverhalten von $I_{50}S_{50}^{20} + DOP$ in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz ω und Scheramplitude γ . R 1 ist eine „Regime 1“, R 2 eine „Regime 2“ und R 3 eine „Regime 1“ Orientierung

6.4 Lamellares ABC Dreiblockcopolymer in Lösung: I₄₅S₄₅V₁₀²² + DOP

Im Kapitel 6.2 wurde diskutiert, wie stark der Einfluss der unterschiedlichen Vororientierung durch Probenpräparation auf die Orientierungskinetik ist. Erläutert wurde auch, warum die thermische Löschung dieser Vororientierung nicht möglich war. Aus diesem Problem heraus entstand die Idee, die Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur (ODT) durch Verwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels zu senken, um bei moderaten Temperaturen die unerwünschte Vororientierung löschen zu können. Als Lösungsmittel wurde, wie schon im vorangegangenen Kapitel über das verdünnte Zweiblockcopolymer, Dioctylphthalat (DOP) verwendet.

In diesem Kapitel wird das Scherorientierungsverhalten einer 70 %igen Lösung des Dreiblockcopolymer ISV-1 in DOP gezeigt. Damit entspricht dieses System in Konzentration und Zusammensetzung der ersten beiden Blöcke dem lamellaren AB-System in Lösung (Kapitel 6.3), und die Ergebnisse Zweiblock/Dreiblockcopolymer in Lösung können miteinander verglichen werden. In Tabelle 6.4-1 werden die Polymerdaten zusammengefasst.

Bezeichnung	wt % PS	wt % PI	wt % PV	M _n (ISV)	M _w /M _n
ISV-1	45	45	10	22 kg/mol	1,04

Tab. 6.4-1) Probandaten des in diesem Kapitel verwendeten Dreiblockcopolymer

Das Dreiblockcopolymer in DOP wird im folgenden als ISV+DOP abgekürzt, da nur eine Konzentration untersucht wurde.

Zuerst erfolgte die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) im linear viskoelastischen Bereich zur Messung von OOT und ODT. In Abbildung 6.4-1 werden die mechanischen Daten eines Temperaturrampenexperimentes mit 38,1 mm parallelen Glasplatten bei einer Frequenz von 100 rad/s und einer Heizrate von 1 °C/min gezeigt. Man erkennt am parallelen Verlauf von Speicher- und Verlustmodul (G' und G'') bis 90 °C Mikrophasenseparation des Systems. Temperaturabhängige 2D-SAXS-Messungen ergaben bis zu dieser Temperatur eine lamellare Morphologie. Ab 90 °C tritt eine Veränderung des Verlaufs der Moduli auf: der Verlustmodul durchläuft ein Maximum, während der Speichermodul stärker abfällt als bisher.

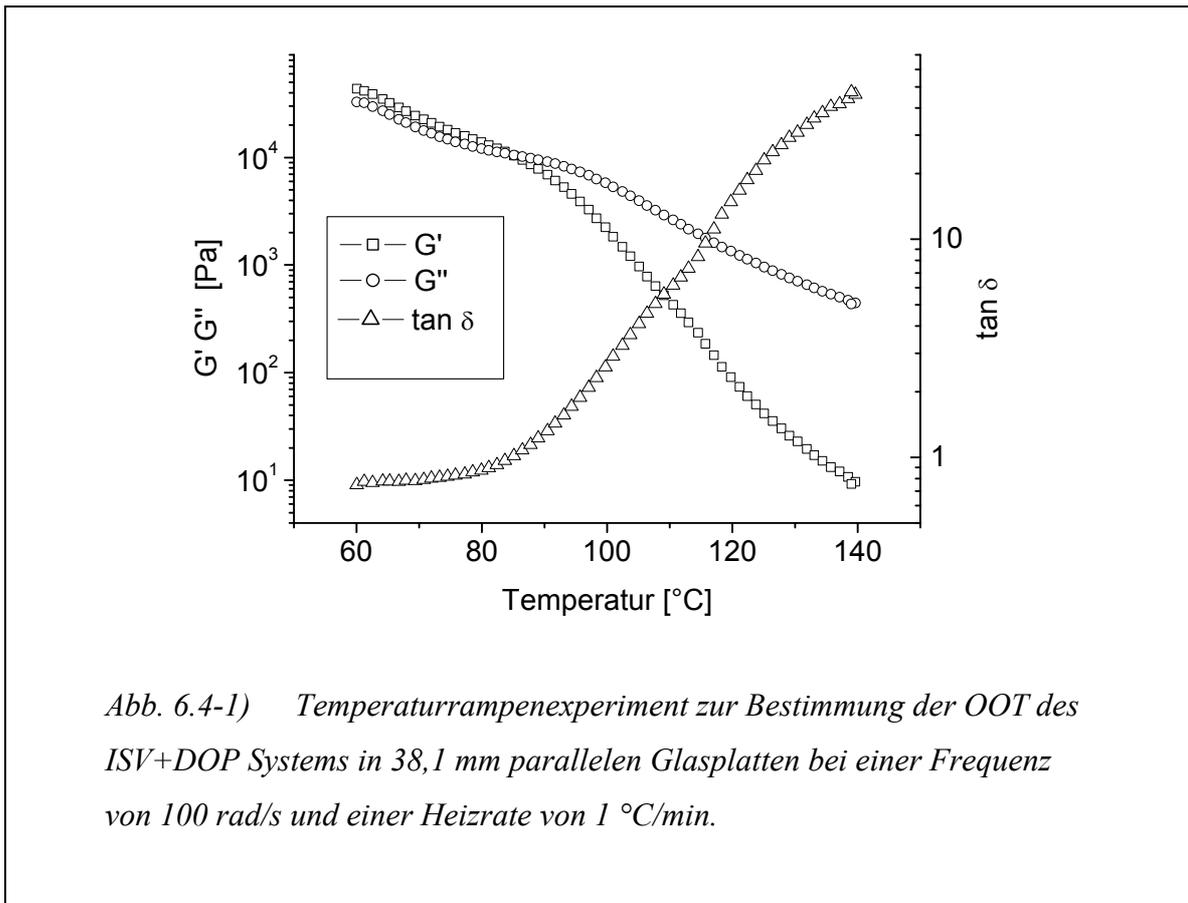


Abb. 6.4-1) Temperaturrampenexperiment zur Bestimmung der OOT des ISV+DOP Systems in 38,1 mm parallelen Glasplatten bei einer Frequenz von 100 rad/s und einer Heizrate von 1 °C/min.

Somit kann die OOT bei ca. 90 °C vermutet werden. Wenn man sich dagegen das frequenzabhängige Verhalten des Moduls um diese Temperatur herum betrachtet, wie in Abbildung 6.4-2 gezeigt, würden man die OOT eher zwischen 100 und 110 °C ansiedeln, da dort eine signifikante Änderung der Steigung des Speichermoduls auftritt. Klarheit schafft hier die Doppelbrechung, da bereits bei 80 °C keine lamellare Struktur mehr gemessen werden kann. Die OOT bei 80 °C liegt damit 25 °C höher als die ODT im vergleichbaren Zweiblockcopolymersystem gleicher Verdünnung. Eine Verschiebung der Mischtemperatur zu höheren Temperaturen durch Einführen eines zusätzlichen, stark unverträglichen Polymerblocks ist nicht ungewöhnlich und kann durch eine stärkere Streckung der Polymerkette erklärt werden.

LAOS-Experimente wurden anschließend bei 60, 70 und 80 °C bei unterschiedlichen Scherfrequenzen und Amplituden durchgeführt. Dabei wurde mit *in situ* Doppelbrechung der Verlauf der Orientierung verfolgt und anschließend mit zweidimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) die resultierende Endorientierung bestimmt und quantifiziert. Vor jedem Experiment wurde das ISV+DOP 20 Minuten auf 100 °C zur Löschung der Vororientierung geheizt, bevor auf Messtemperatur herabgekühlt wurde.

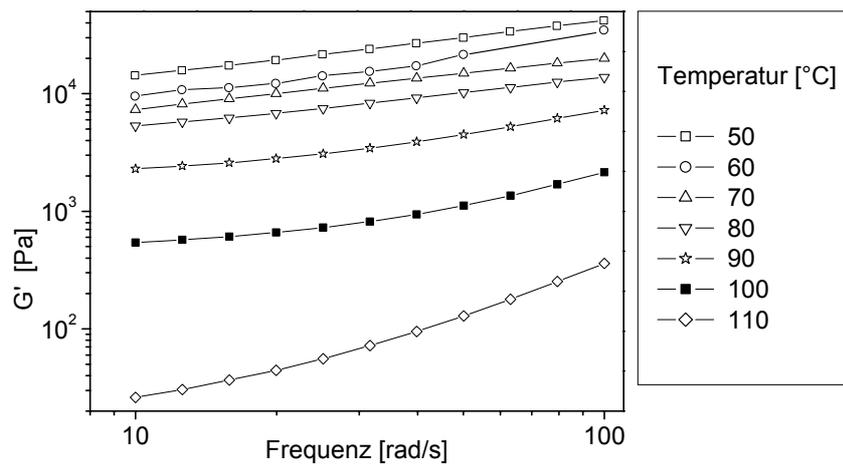


Abb. 6.4-2) Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls von ISV+DOP bei verschiedenen Temperaturen. Signifikant ist die Steigungsänderung zwischen 100 und 110 °C, hier kann die OOT vermutet werden.

Bei der tiefsten Temperatur von 60 °C (entspricht $T/T_{ODT} = 0,94$) und der niedrigsten verwendeten Frequenz von 0,1 rad/s ähnelt der Verlauf der Optikdaten des LAOS-Experimentes einer „Regime 1“-Orientierung (Abbildung 6.4-3). Dabei steigt der Doppelbrechungswert am Anfang stark an, und zu längeren Zeiten hin flacht der Verlauf etwas ab. Auch hier werden exemplarisch die dynamisch-mechanischen Daten während des LAOS-Experimentes gezeigt (Abbildung 6.4-4), jedoch wurde schon in Kapitel 6.1 diskutiert, wie gering deren Aussagekraft bezüglich Orientierungsverhalten und Kinetik ist. Die gesammelten berechneten Zeitkonstanten t_1 und t_2 sind am Ende von Kapitel 6 in Tabelle 6.6-3 aufgelistet. Im gesamten Frequenz- und Scheramplitudenbereich gelang die Berechnung der Zeitkonstanten t_1 und t_2 für die FT-Rheologiedaten nicht, da die $I_{3/1}$ Werte keinen Abfall, sondern nur konstant niedrige Werte zeigten ($I_{3/1} < 2\%$).

Mit ansteigender Scheramplitude erkennt man in den Optikdaten einen schnelleren und stärkeren Anstieg, analog dem Verhalten aller hier gezeigten Zwei- bzw. Dreiblockcopolymeren, sei es in Lösung oder unverdünnt. Der Verlauf des Speichermoduls zeigt ebenfalls das gleiche Verhalten wie in den anderen LAOS-Experimenten. Zuerst fällt der Speichermodul stark ab, zu längeren Zeiten hin flacht dieser Abfall ab (Abbildung 6.4-4). Eine höhere Scheramplitude führt zu schnellerem und stärkerem Abfall des Speichermoduls. Abbildung 6.4-3 zeigt, dass die Doppelbrechungswerte nach Stoppen

des Scherexperimentes auf ein etwas weniger hohes Niveau relaxieren, die erzeugte senkrecht orientierte Struktur bleibt jedoch erhalten.

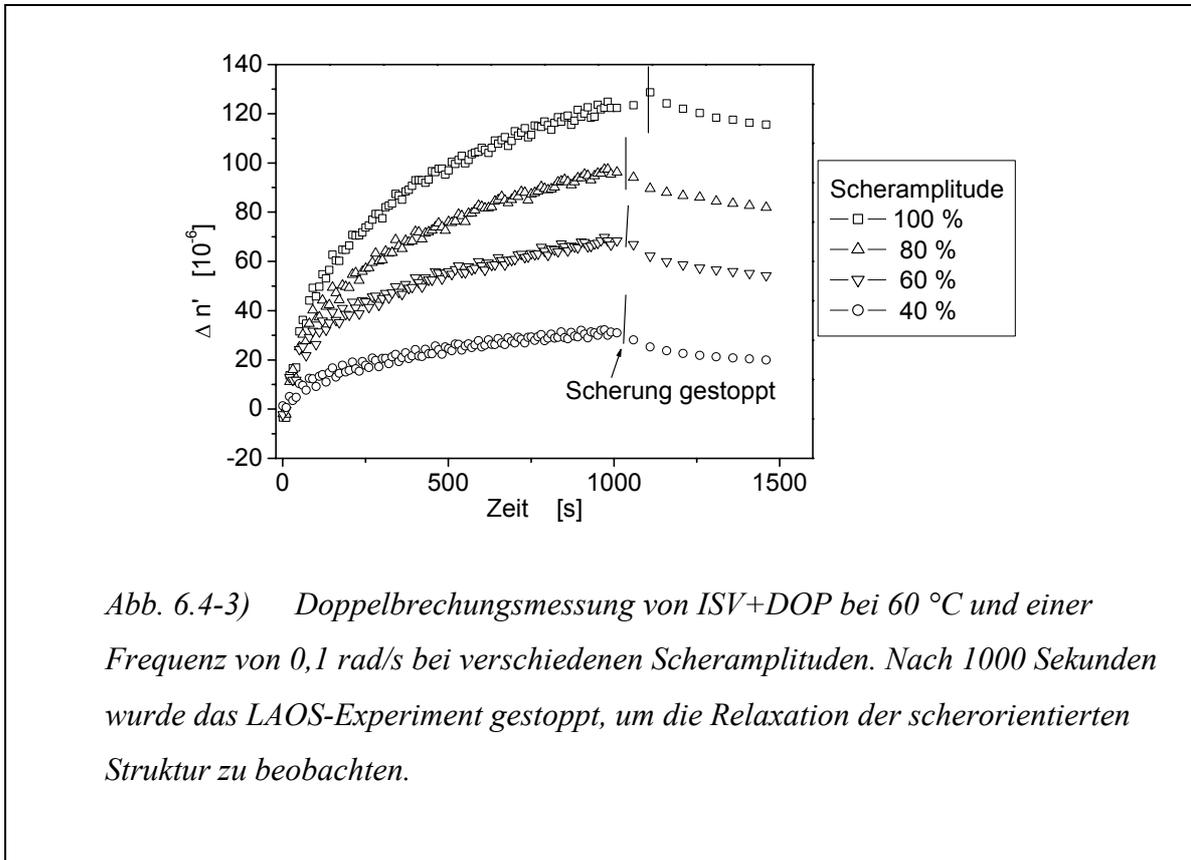


Abb. 6.4-3) Doppelbrechungsmessung von ISV+DOP bei 60 °C und einer Frequenz von 0,1 rad/s bei verschiedenen Scheramplituden. Nach 1000 Sekunden wurde das LAOS-Experiment gestoppt, um die Relaxation der scherorientierten Struktur zu beobachten.

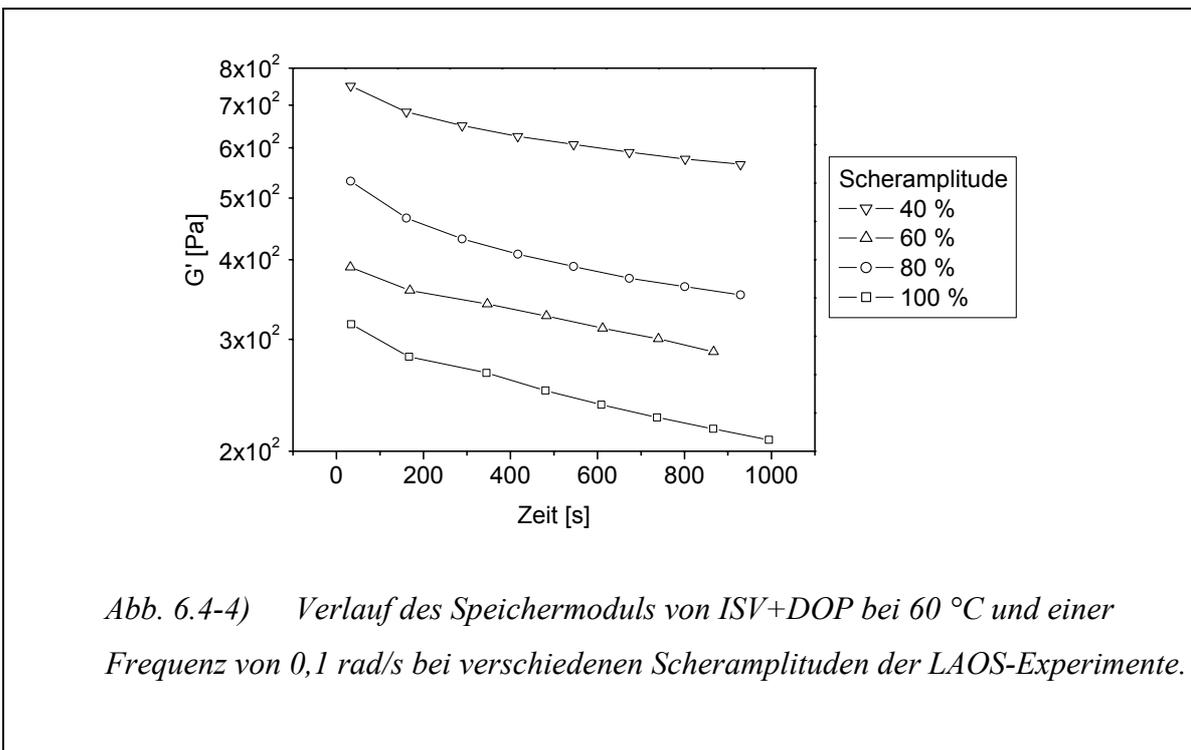


Abb. 6.4-4) Verlauf des Speichermoduls von ISV+DOP bei 60 °C und einer Frequenz von 0,1 rad/s bei verschiedenen Scheramplituden der LAOS-Experimente.

Wie bereits erwähnt ähnelt der Verlauf der Doppelbrechungsdaten einer reinen „Regime 1“ Orientierung; dabei würde jedoch nur eine senkrecht Ausrichtung gebildet werden. Die 2D-SAXS Analyse ergab überraschenderweise ein anderes Ergebnis. In Abbildung 6.4-5 sind die Maxima der Intensitäten des ersten Ordnungsreflexes gegen die LAOS-Scherzeiten für das Experiment bei 60 °C, einer Frequenz von 0,1 rad/s und einer Scheramplitude von 100 % gezeigt. Während die Doppelbrechungswerte für diese Bedingungen nur die Bildung der senkrechten Orientierung dokumentieren, wird anhand der SAXS-Daten deutlich, dass die parallele Orientierung zu allen Zeiten die dominante ist. Neu ist ebenfalls das gleichzeitige Auftreten verschiedener Orientierungsspezies, die nebeneinander und unterschiedlich schnell ausgebildet werden.

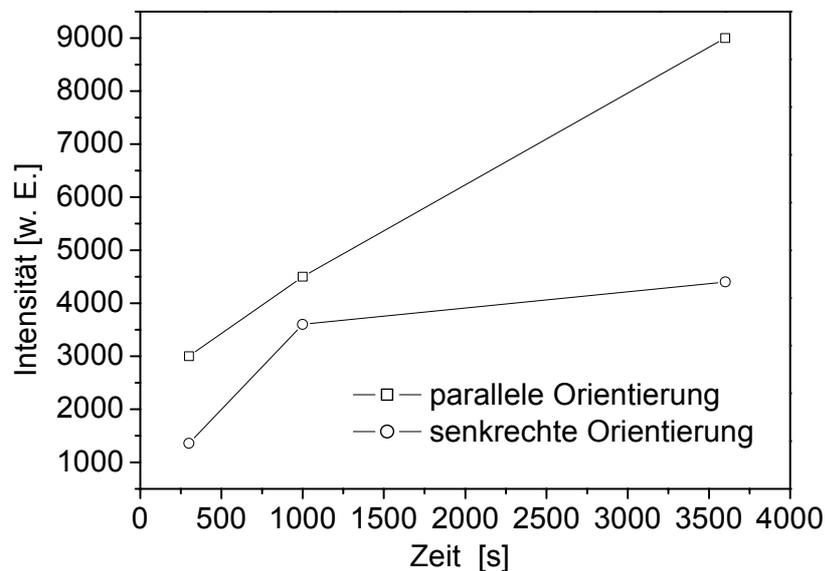
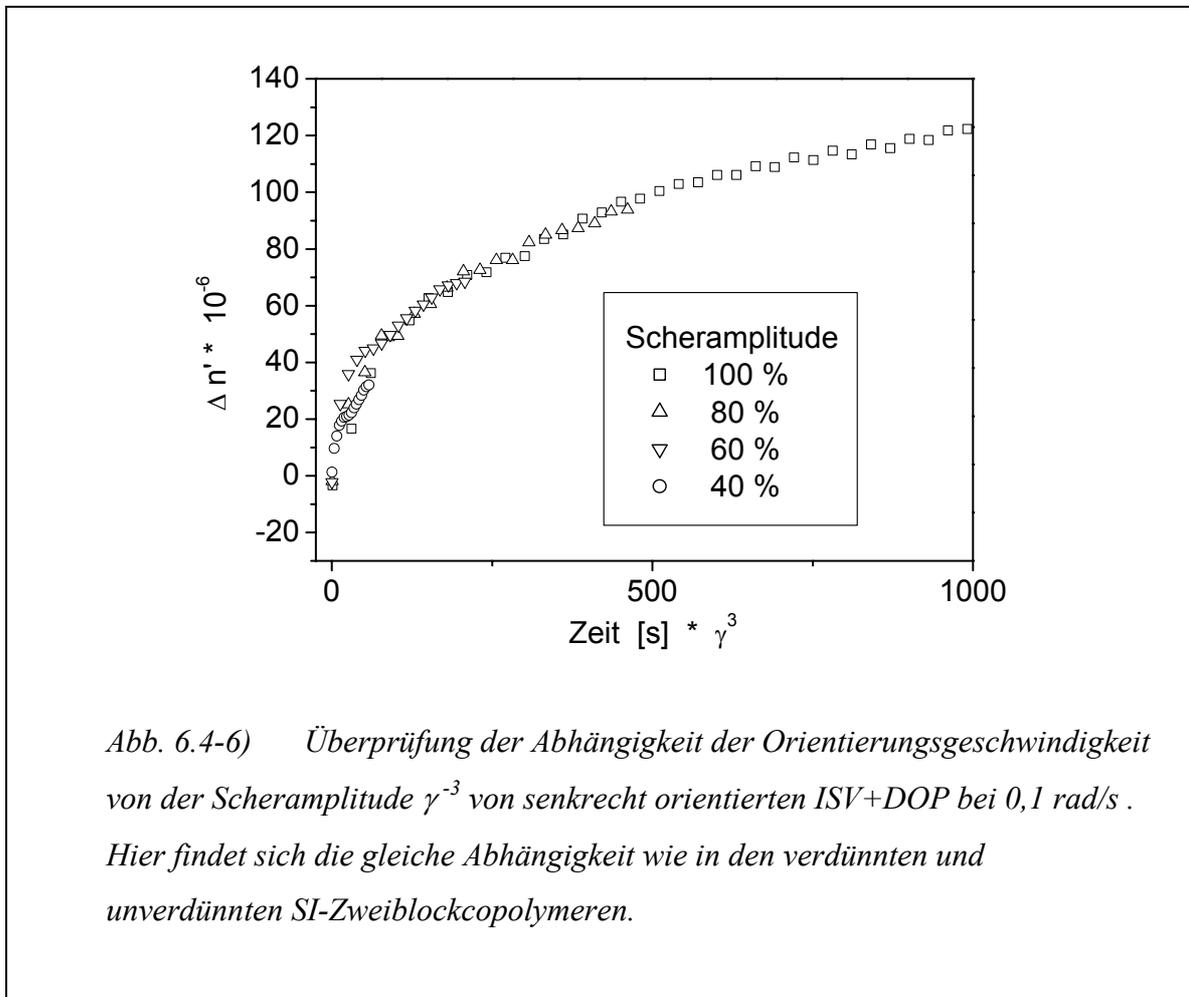


Abb. 6.4-5) Maxima des ersten Ordnungsreflexes aus 2D-SAXS von ISV+DOP bei 60 °C und einer Frequenz von 0,1 rad/s bei 100 % Scheramplitude.

Zur Bestimmung der Intensitätsmaxima wurden die auf ihre Dicke normierten 2D-SAXS Messungen der x-y und der y-z-Ebene herangezogen.

Da nun keine uniaxiale Orientierung mehr vorliegt, ist auch eine Bestimmung des Orientierungsgrades P_2 nicht länger zulässig (siehe auch Kapitel 3.1).

Wie in den vorangegangenen Kapiteln wurde auch hier versucht, die Scheramplitudenabhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit zu quantifizieren. Dazu wurde wie bei den anderen System auch auf eine γ^{-3} -Abhängigkeit der scheinbaren „Regime 1“ Orientierung geprüft, die Ergebnisse sind in Abbildung 6.4-6 zu sehen.



Überraschenderweise wird hier die selbe γ^{-3} -Abhängigkeit gefunden wie im verdünnten und unverdünnten Zweiblockcopolymer, obwohl diese Aussage nur für die gebildete senkrechte Orientierung gilt, da die dominierende parallele Orientierung nicht zur Doppelbrechung beiträgt. Bei der nächsthöheren Frequenz von 1 rad/s ist bis zu einer Scheramplitude von 80 % gleichfalls die scheinbare „Regime 1“-Orientierung zu beobachten, deren maximale Werte vergleichbar mit denen bei niedrigeren Frequenzen und gleicher Scheramplitude sind. Jetzt werden diese maximalen Werte jedoch deutlich schneller erreicht und sogar ein Plateau ausgebildet (Abbildung 6.4-7). Erst bei 100 % Scheramplitude ist „Umklappen“, d. h. Umlagerung zu paralleler Orientierung und damit das Verringern des maximalen Doppelbrechungswertes, zu beobachten.

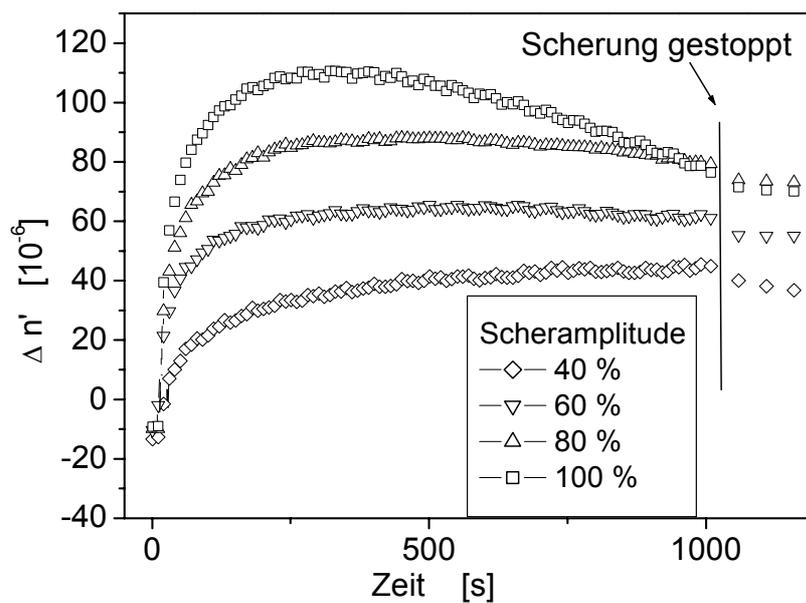
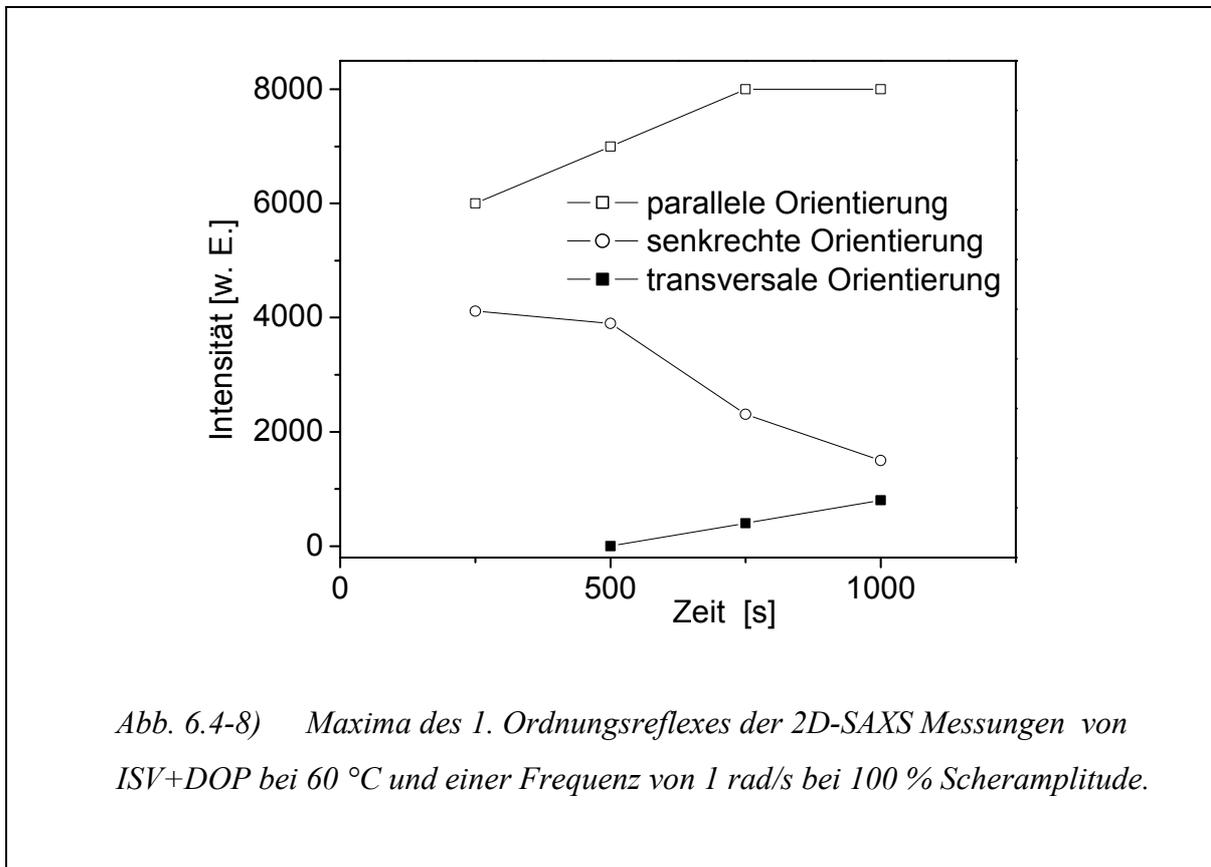


Abb. 6.4-7) Doppelbrechungsmessung von ISV+DOP bei 60 °C und einer Frequenz von 1 rad/s bei verschiedenen Scheramplituden. Nach 1000 Sekunden wurde das LAOS-Experiment gestoppt, um die Relaxation der scherorientierten Struktur zu beobachten. Bis 80 % Scheramplitude liegt eine scheinbare „Regime 1“-Orientierung vor.

Zum LAOS-Experiment mit 100 % Scheramplitude wurde die entsprechende 2D-SAXS Analyse der Orientierung zu verschiedenen Messzeiten durchgeführt (Abbildung 6.4-8). Analog zu den Doppelbrechungsdaten zeigen die 2D-SAXS Messungen ebenfalls ein Maximum der senkrechten Orientierung nach ca. 500 Sekunden, danach verschwindet diese Orientierung langsamer als sie gebildet wurde. Auch bei dieser Frequenz ist die parallele Orientierung zu allen Zeiten des Scherexperimentes die dominierende Orientierung, und erst nach 750 Sekunden scheint ein maximaler Plateauwert erreicht zu sein. Interessanterweise steigt dieser Wert nicht weiter an, obwohl die senkrechte Orientierung weiter abfällt. In diesem Stadium resultiert die parallele Orientierung also nicht aus der Umlagerung der senkrechten. Dagegen ist die Bildung von transversaler Orientierung ab ca. 500 Sekunden zu sehen, die scheinbar zu Ungunsten der senkrechten Orientierung weiter anwächst. In diesem Fall liegen sogar 3 verschiedene Orientierungsrichtungen vor, von denen die 1,3-Doppelbrechung nur die senkrechte

beziehungsweise die Summe aus senkrechter (positive Werte) und transversaler (negative Werte) Orientierung liefert.



Auf Grund dieser Befunde ist es nicht weiter verwunderlich, dass hier die γ^{-3} -Abhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit nicht mehr gefunden werden kann, wie in Abbildung 6.4-9 gezeigt wird.

Bei der höchsten verwendeten Frequenz von 10 rad/s ist aus den Doppelbrechungsdaten ein „Regime 3“-Verlauf der Orientierung zu entnehmen (Abb. 6.4-10). Dabei wird bei Scheramplituden bis 40 % ein Anwachsen transversaler Orientierung beobachtet, während höhere Scheramplituden zum „Umklappen“ zu einer parallelen Orientierung führen. Je größer die Scheramplitude, desto früher setzt das „Umklappen“ ein, und Werte einer reinen parallelen Orientierung ($\Delta n' = 0$) werden schneller erreicht.

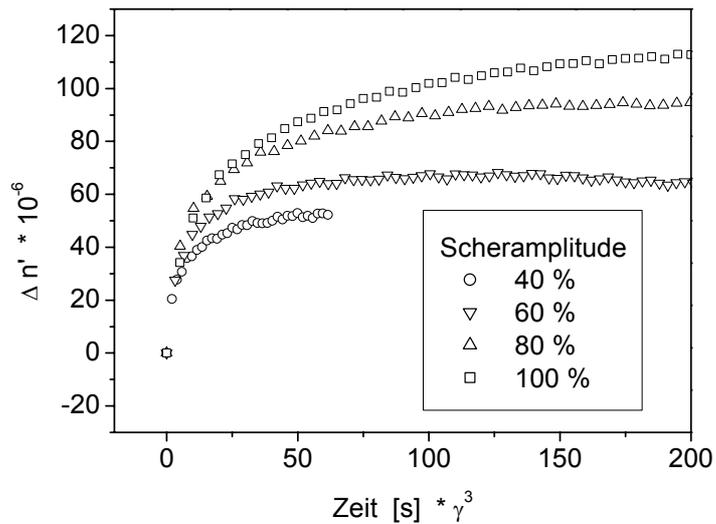


Abb. 6.4-9) Überprüfung der Abhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit von der Scheramplitude γ^{-3} von senkrecht orientiertem ISV+DOP bei 0,1 rad/s. Hier findet sich nicht die gleiche Abhängigkeit wie in den verdünnten und unverdünnten SI-Zweiblockcopolymeren.

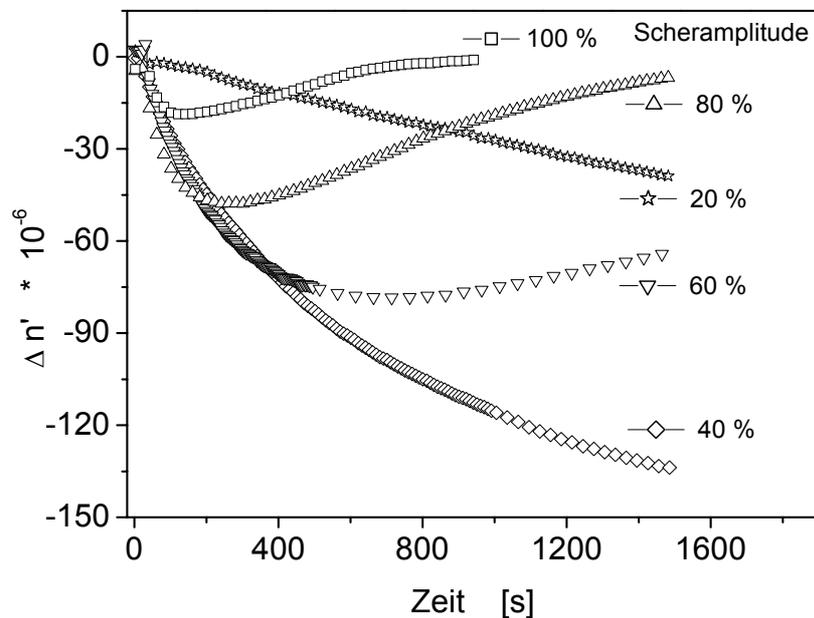
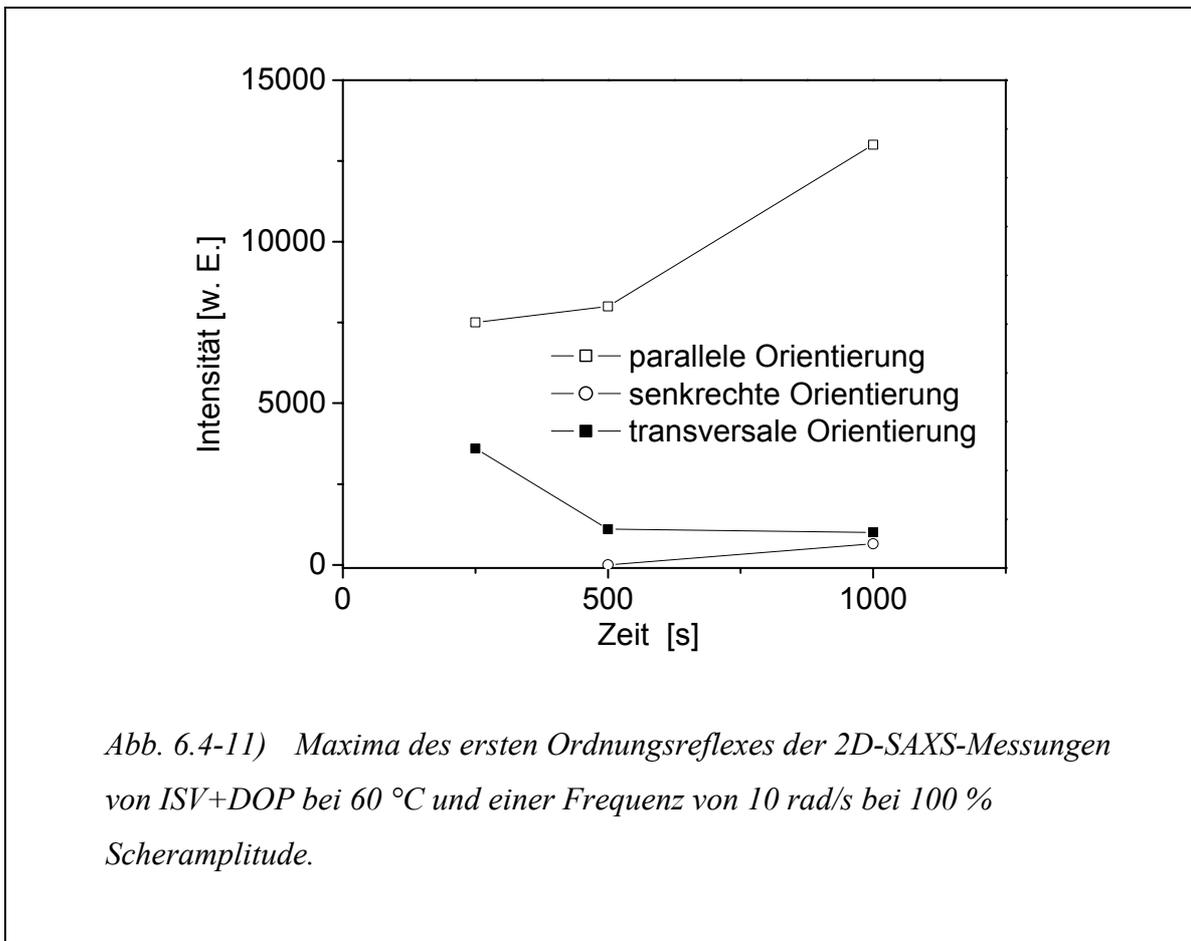


Abb. 6.4-10) Doppelbrechungsmessung von ISV+DOP bei 60 °C und einer Frequenz von 10 rad/s bei verschiedenen Scheramplituden. Bei Scheramplituden über 40 % ist Umklappen zu paralleler Orientierung zu beobachten.

Zum LAOS-Experiment mit 100 % Scheramplitude wurde ebenfalls die Orientierungsrichtung zu verschiedenen Zeiten mit Hilfe von 2D-SAXS Messungen bestimmt (siehe Abb. 6.4-11). Hier entspricht der Verlauf von Bildung und Umlagerung der transversalen und parallelen Orientierung dem einer „Regime 3“-Orientierung. Etwas überraschend ist jedoch die Bildung von senkrechter Orientierung nach ca. 500 Sekunden.



In Abbildung 6.4-12 werden die 2D-SAXS Bilder der x-y und der y-z Ebene gezeigt, um das gleichzeitige Auftreten dreier verschiedener Orientierungsspezies zu zeigen. Diese Bilder wurden nach 1000 Sekunden des oben genannten LAOS-Experimentes aufgenommen.

Zusätzlich zu den oben präsentierten LAOS-Experimenten bei 60 °C wurden noch Versuche bei 70 °C und 80 °C durchgeführt. Zunächst wird auf die Messungen bei 70 °C eingegangen, diese Temperatur entspricht einer T/T_{ODT} von 0,97.

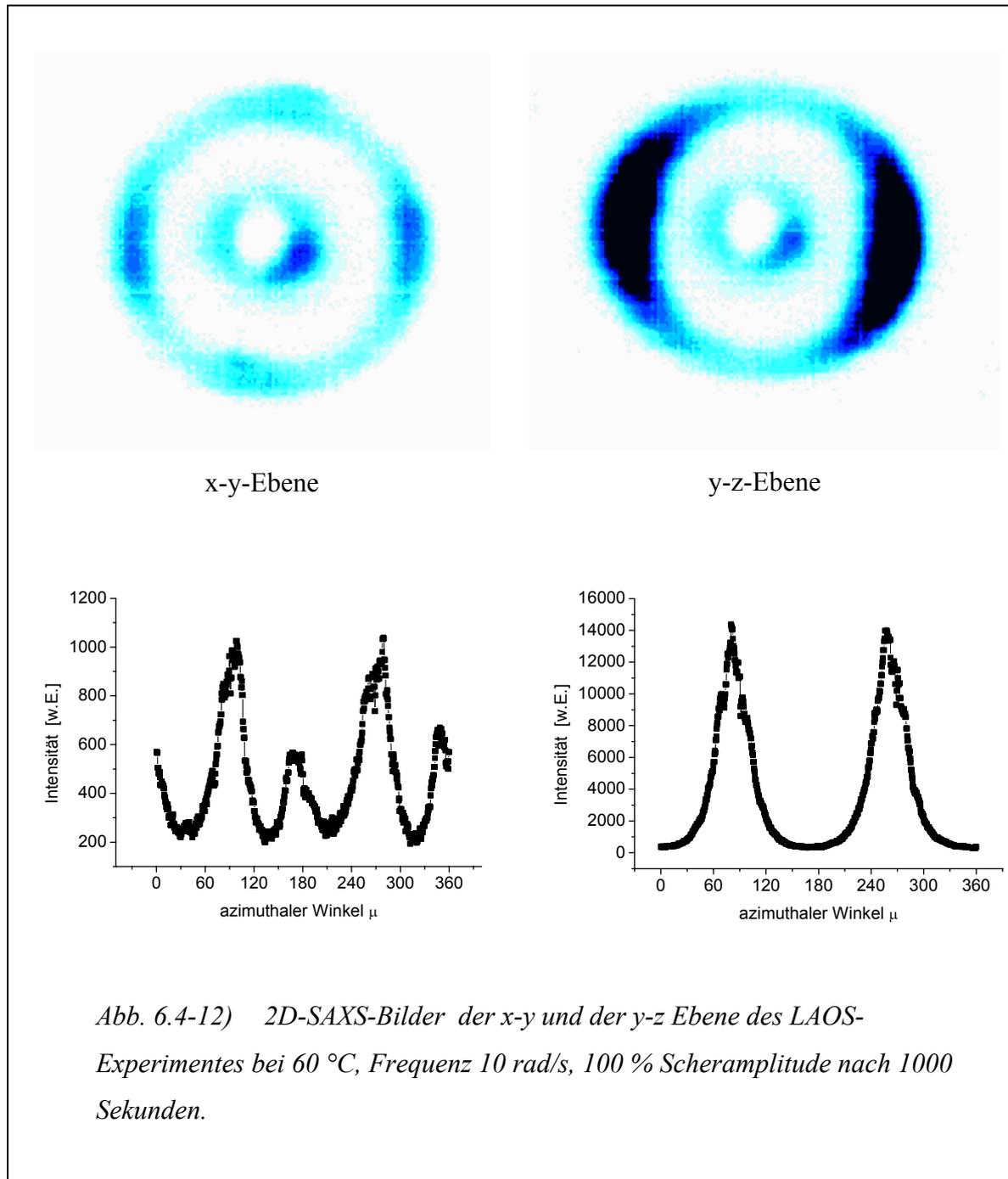
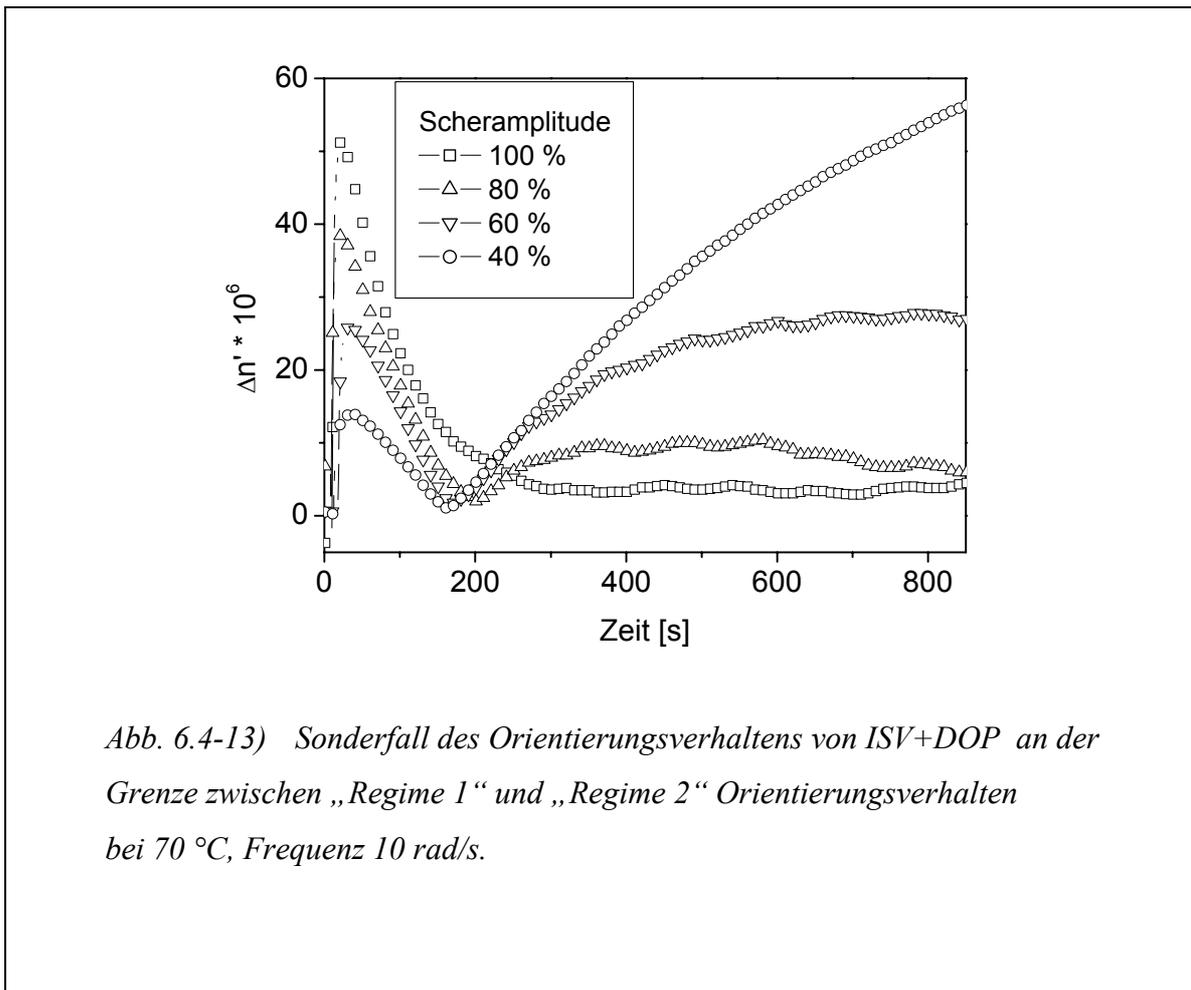


Abb. 6.4-12) 2D-SAXS-Bilder der x-y und der y-z Ebene des LAOS-Experimentes bei 60 °C, Frequenz 10 rad/s, 100 % Scheramplitude nach 1000 Sekunden.

Bei dieser Temperatur ist das Orientierungsverhalten für die Frequenzen 0,1 und 1 rad/s ähnlich dem bei 60 °C. Es sind keine Änderungen der maximalen Werte der Doppelbrechung für 0,1 rad/s zu beobachten, während höhere Werte für die höhere Temperatur bei der Frequenz von 1 rad/s auftreten. Außerdem gelten hier andere Scheramplitudenabhängigkeiten der Orientierungsgeschwindigkeit durch die Nähe zur OOT.

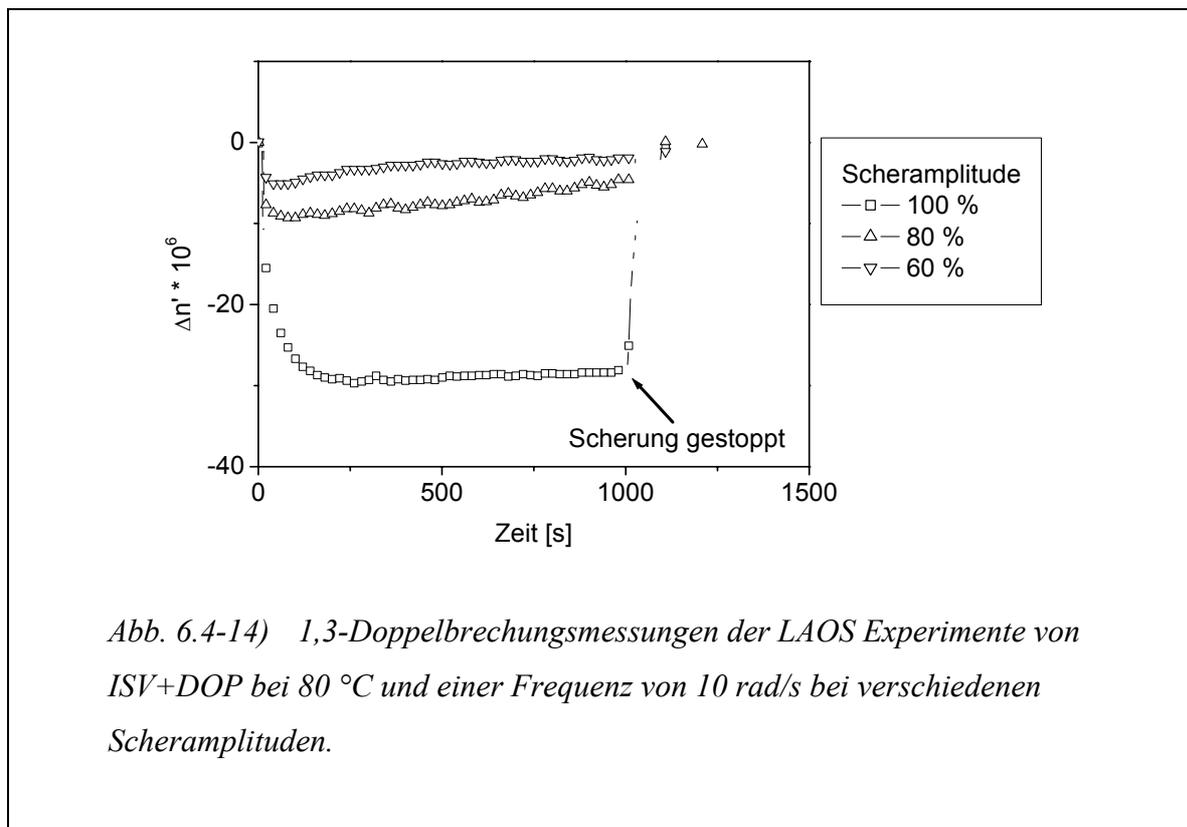
Für die Scherfrequenz von 10 rad/s und 40 % Scheramplitude kann allerdings ein Sonderfall beschrieben werden (Abbildung 6.4-13). Nach einem schnellen Anstieg der

Doppelbrechungswerte fallen diese nach Überschreiten eines Maximums rasch wieder auf Null, um anschließend erneut einen Anstieg analog einer „Regime 1“-Orientierung zu durchlaufen. Bei höheren Scheramplituden verschwindet allmählich dieser zweite Anstieg und man erhält einen „Regime 2“-Verlauf der Orientierung. Dieses einzigartige Verhalten entspricht dem von Chen [3] berichteten speziellen Verlauf von SI-Zweiblockcopolymeren an der Grenze zwischen „Regime 1 und 2“ unter den besonderen Bedingungen der kritischen Frequenz und der kritischen Scheramplitude bei dieser Temperatur.



Bei der höchsten verwendeten Temperatur von 80 °C werden nur negative Werte in der Doppelbrechung bei allen Scherfrequenzen und Amplituden erhalten werden. Ein Beispiel für die Frequenz 10 rad/s und verschiedenen Scheramplituden wird in Abbildung 6.4-14 gezeigt. Nach Beenden des Scherexperimentes relaxieren die Doppelbrechungswerte schnell auf den Wert Null. Diese Werte, die während der LAOS-Experimente erreicht werden, liegen im Bereich der für Homopolystyrol in DOP berichteten Werte [14].

Bei 80 °C überschreitet das ISV+DOP System den Ordnungs-Ordnungs-Übergang, und die Morphologie ändert sich vermutlich von Lamellen zu Kugeln. Die Kugeln werden vom kurzen V-Block gebildet und sind von einer Korona aus gequollenen SI umgeben. Auf Grund ihrer kubischen Symmetrie führt diese Kugelmorphologie zu keiner Doppelbrechung. So trägt nur segmentale Anisotropie zur Doppelbrechung bei, und die dominierende negative Anisotropie des Polystyrols vermag diese Messergebnisse zu erklären. Auch die schnelle Relaxation nach der Scherung ist ein Indiz für den intrinsischen Ursprung der Doppelbrechung.



Zusammengefasst wird das Orientierungsverhalten von ISV+DOP in Tabelle 6.4-2.

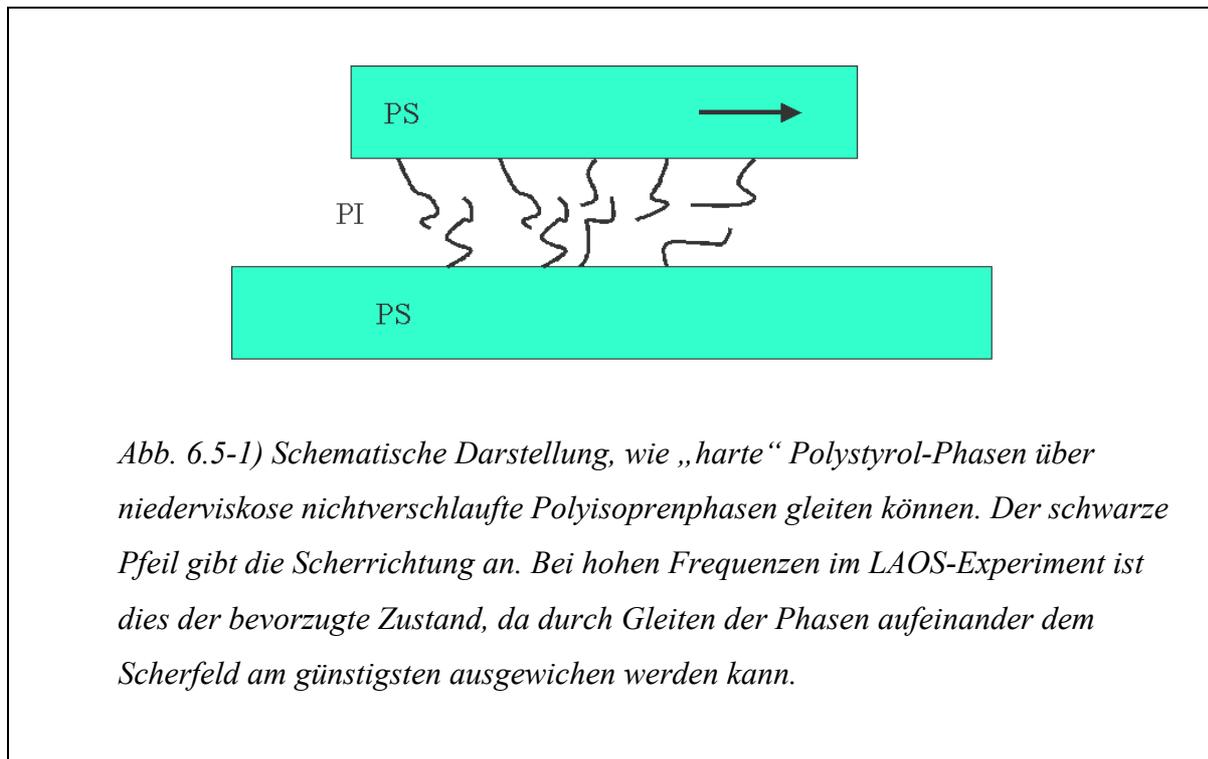
$I_{45}S_{45}V_{10}^{22} + \text{DOP}$ 60 °C			
$\downarrow \gamma \% \setminus \omega$ [rad/s] \rightarrow	0,1	1	10
40	R 1	R 1	R 3
60	R 1	R 1	R 3
80	R 1	R 1	R 3
100	R 1	R 2	R 3
$I_{45}S_{45}V_{10}^{22} + \text{DOP}$ 70 °C			
$\downarrow \gamma \% \setminus \omega$ [rad/s] \rightarrow	0,1	1	10
40	R 1	R 1	R 2/R 1
60	R 1	R 1	R 2/R 1
80	R 1	R 1	R 2/R 1
100	R 1	R 2	R 2/R 1

Tabelle 6.4-2) Orientierungsverhalten von $I_{45}S_{45}V_{10}^{22} + \text{DOP}$ in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz ω und Scheramplitude γ . R 1 ist eine „Regime 1“, R 2 eine „Regime 2“ Orientierung und R 2/R 1 ein Sonderfall der Orientierung.

6.5 Nichtlamellares ABC Dreiblockcopolymer: $S_{40}I_{40}M_{20}$ ²⁵

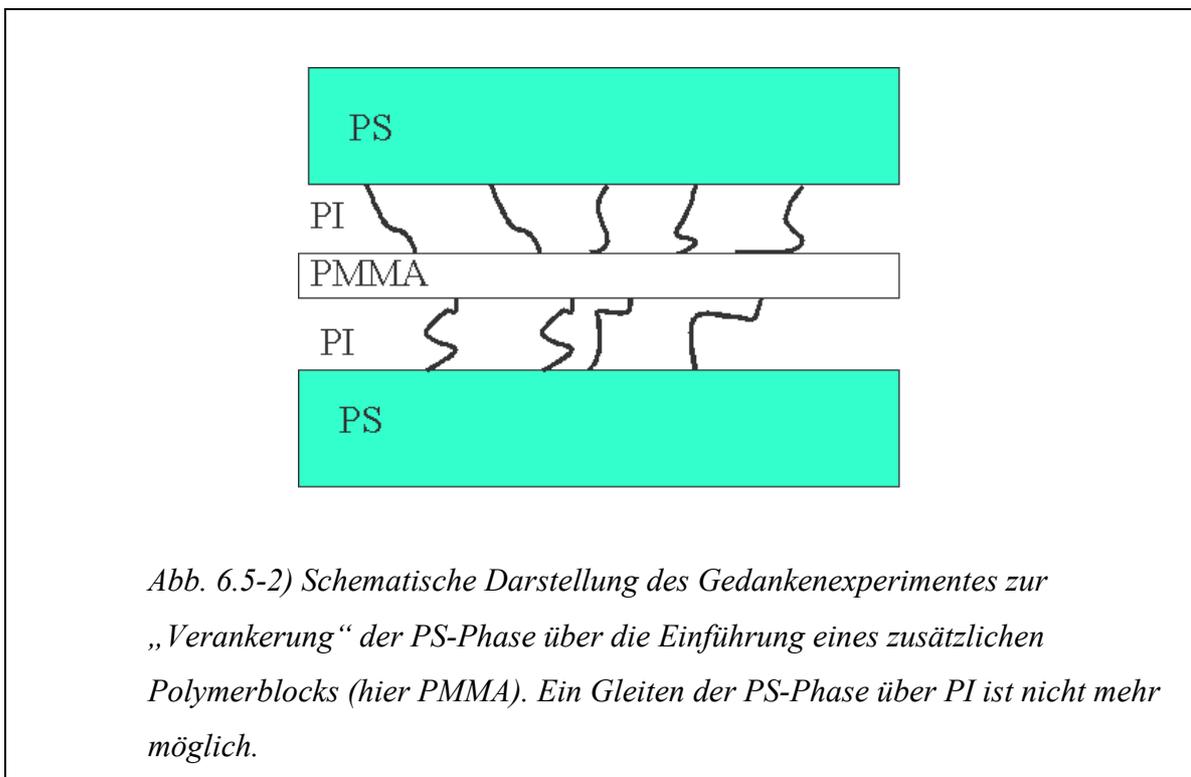
Nachdem in den vier vorangegangenen Kapiteln lamellare Blockcopolymere im Scherfeld orientiert wurden, wird hier nun auf ein Dreiblockcopolymer mit nichtlamellarer Morphologie eingegangen.

In den theoretischen Überlegungen zum Scherorientierungsverhalten gibt es einen Ansatz [15] (siehe auch Kapitel 4, LAOS), der zeigt, dass bei hohen Anregungsfrequenzen die parallel orientierte Lamelle gegenüber der senkrechten bevorzugt wird, da hier zwei Phasen mit unterschiedlichen Viskositäten übereinanderliegen und die viskoserer über die niederviskosen gleiten können wie ein Floß über einen See. Das heißt für unser parallel orientiertes SI-System, dass die PS-Lamellen über die niederviskosen nichtverschlaufte PI-Schichten gleiten (Abbildung 6.5-1).



Eine Fragestellung dieser Arbeit war: was würde passieren, wenn die Polyisoprenphase aus verschlaufte Ketten bestehen würde? Könnte dann immer noch die parallele Orientierung der senkrechten bei hohen Frequenzen vorgezogen werden? Eine leichte Verschlaufung von Polyisopren (Verschlaufungsmolekulargewicht ca. 2000 g/mol) liegt hier zwar vor. Doch die LAOS-Experimente finden bei Temperaturen von 180-200 °C über der PI-Glastemperatur statt, so dass von einem nicht verschlaufte System ausgegangen werden

kann. Um Verschlaufung zu erzielen, müsste man also zu deutlich höheren Molekulargewichten des PI-Blocks gehen. Da aber die lamellare Morphologie erhalten bleiben soll, muss der Polystyrolblock ebenfalls im gleichen Verhältnis verlängert werden. Eine Erhöhung des Gesamtmolekulargewichtes schafft aber neue experimentelle Probleme: Zum einen wird die ODT zu sehr hohen Temperaturen verschoben (eine Löschung der Vororientierung ist nicht möglich), und zum anderen steigt die Viskosität des Systems so stark an, dass keine hohen Scherfelder angelegt werden können, ohne die Messapparatur zu überlasten.



Hier bietet der Einsatz von ABC-Dreiblockcopolymeren eine elegante Möglichkeit. Durch die Einführung eines zusätzlichen Polymerblocks mit hoher Glas temperatur können die mittelständigen Polyisoprenketten ebenfalls am Fließen gehindert werden. Man hätte sozusagen das Polystyrolfloß an einer neuen Polymerphase verankert und somit ein Gleiten der Schichten verhindert (Abbildung 6.5-2).

In dieser Arbeit wurde versucht, durch Einsatz von Polystyrol-*block*-polyisopren-*block*-poly(methylmethacrylat) (SIM) dieses Verhalten zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden mehrere SIM-Dreiblockcopolymeren mit unterschiedlich langen PMMA-Blöcken synthetisiert und auf ihre Eignung für Orientierungsversuche hin untersucht.

Dabei ergaben sich mehrere Probleme: zum einen führte die starke Unverträglichkeit der benachbarten PI- und PMMA-Blöcke zu einer starken Krümmung der Phasengrenze, was zu einer Änderung der erwünschten lamellaren Morphologie führte. Zum anderen konnte nur das SIM mit einer PMMA-Blocklänge von 5 kg/mol im Scherversuch untersucht werden, da bei höheren Blocklängen die ODT und die Viskosität des SIM-System zu hoch lagen, während kürzere Blocklängen nicht zu einer Phasenseparation von PS und PMMA führte.

Die Polymerdaten des in diesem Kapitel verwendeten Polymers sind in Tabelle 6.5-1 zusammengefasst. Da nur dieses Polymer verwendet wurde, wird es im weiteren als SIM abgekürzt.

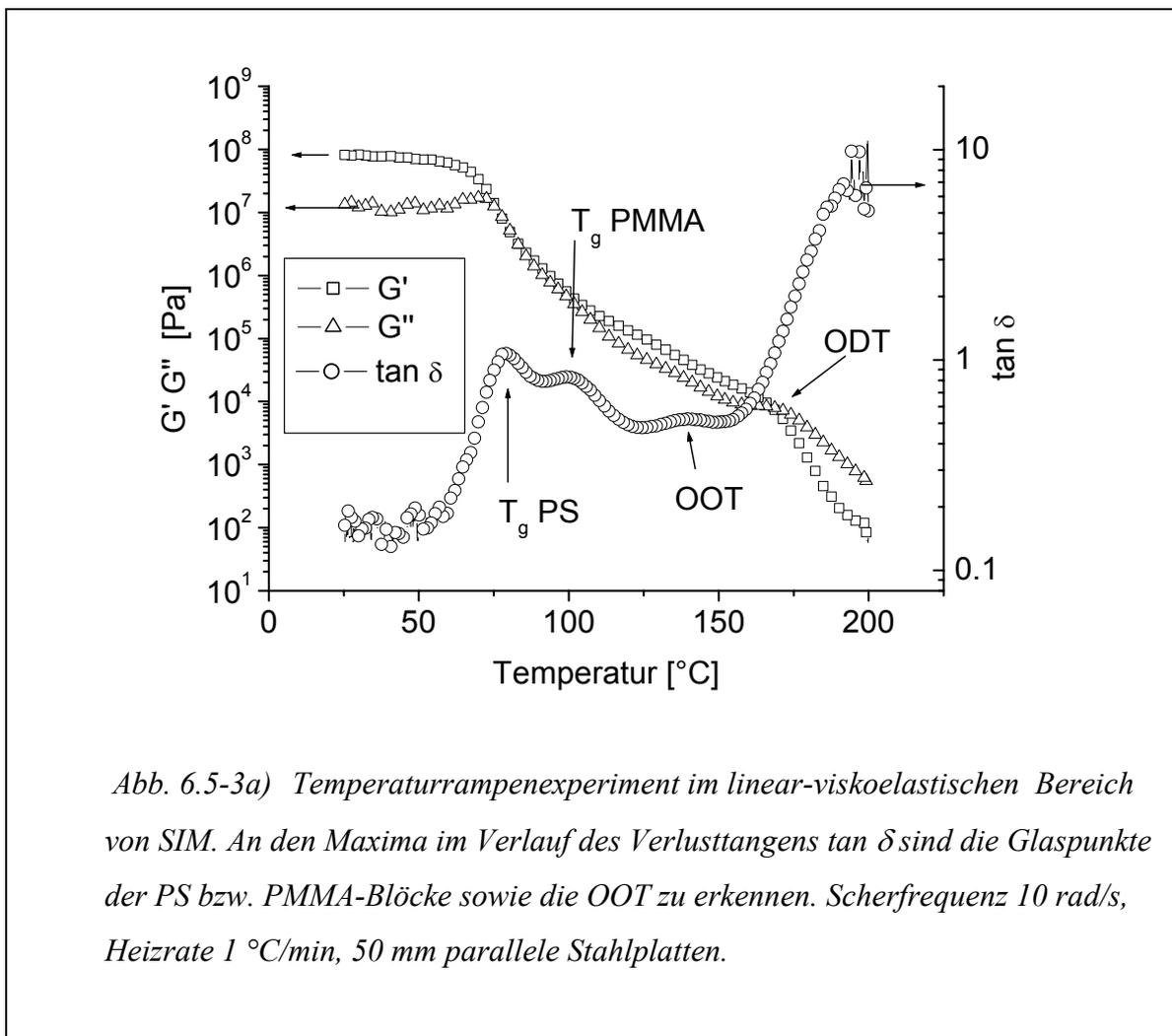
Bezeichnung	wt % PS	wt % PI	wt % PM	M_n (SIM)	M_w/M_n
SIM-17	40	40	20	25 kg/mol	1,04

Tab. 6.5-1) Probandaten des in diesem Kapitel verwendeten Dreiblockcopolymers

Bevor auf die dynamisch-mechanischen Experimente eingegangen wird, muss noch erwähnt werden, dass die Charakterisierung der Morphologie vor der Scherorientierung nicht eindeutig war. Von der Zusammensetzung her gibt es bei Mikrophasenseparation aller drei Blöcke drei Möglichkeiten: eine zylindrische Kern-Schale-Morphologie, hexagonal perforierte Lamellen oder eine Kern-Schale-Gyroid-Struktur. Auszuschließen ist auch nicht, dass durch Anwendung von LAOS eine Morphologieänderung auftritt. In der Literatur ist Morphologieänderung unter Scherung (bzw. Temperaturänderung, da Tempereffekte bei den verwendeten Testbedingungen ebenfalls eine Rolle spielen) an ähnlichen Strukturen und Polymerzusammensetzung bekannt [16-25]. Eine detaillierte Diskussion der Morphologiebestimmung dieses hier verwendeten Dreiblockcopolymers erfolgt im Anschluss an die LAOS-Experimente.

Die Bestimmung der PS- und PMMA-Glastemperaturen sowie der OOT und ODT erfolgte mittels eines Temperaturrampenexperimentes bei einer Frequenz von 10 rad/s und einer Heizrate von 1°C/min mit 50 mm parallelen Stahlplatten. Die Glaspunkte konnten wie schon bei den SI-Zweiblockcopolymeren nur aus dem Verlauf des Verlusttangens $\tan \delta$ bestimmt werden. Dabei können für PS und PMMA zwei separate Glasübergänge

gefunden werden, was die Phasenseparation beider Blöcke nachweist (Abbildung 6.5-3a). Desweiteren ist bei 140 °C die PS/PI OOT durch ein Maximum im Verlauf des Verlusttangens $\tan \delta$ zu erkennen. Bei ca. 170 °C ist durch den Abfall im Speichermodul G' die ODT des Gesamtsystems beobachtbar. Allerdings ist in der Doppelbrechung schon bei 160 °C keine anisotrope Struktur mehr erkennbar. Für die LAOS-Experimente wurde SIM vor jedem Versuch für 20 Minuten auf 160 °C aufgeheizt, um die durch Probenpräparation resultierende Vororientierung zu löschen.



Danach wurde auf Testtemperatur abgekühlt und nach weiteren 20 Minuten das LAOS-Experiment gestartet. Anschließend wurde wieder auf 160 °C aufgeheizt, um beobachten zu können, ob die erzeugte Orientierung gelöscht werden kann. Dies war in allen Fällen möglich und die $\Delta n'$ Werte kehrten auf ihren Startwert von Null zurück.

Im Anschluss an die Experimente wurde mittels GPC auf Polymerabbau geprüft, was allerdings, im Gegensatz zu den ISV-Dreiblockcopolymeren, nicht zu beobachten war.

Die Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls und die Masterkurven für die Referenztemperatur 130 °C sind in Abbildung 6.5-3b gezeigt.

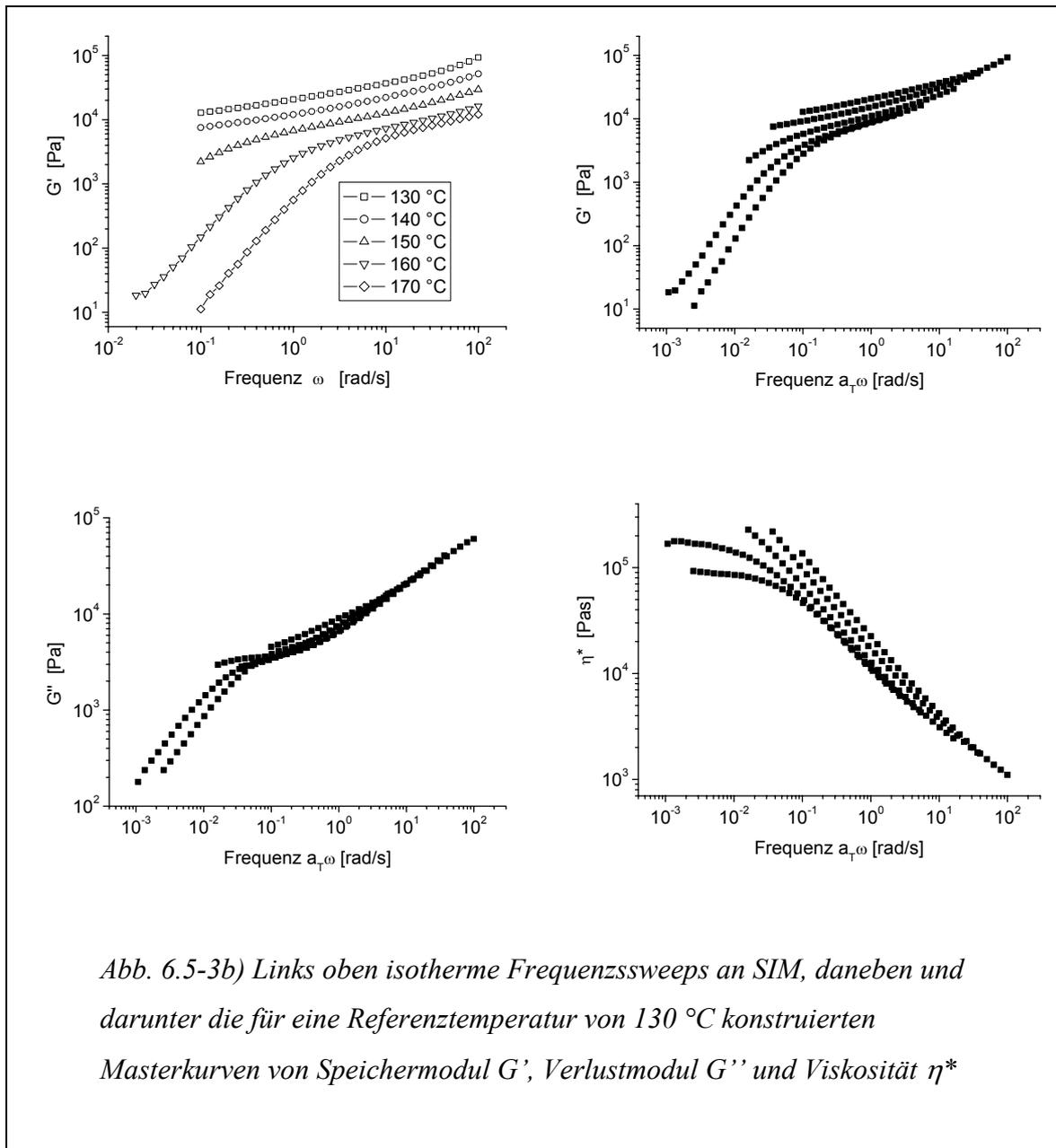


Abb. 6.5-3b) Links oben isotherme Frequenzsweeps an SIM, daneben und darunter die für eine Referenztemperatur von 130 °C konstruierten Masterkurven von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Viskosität η^*

Die LAOS-Experimente wurden bei Temperaturen unterhalb der PS/PI-OOT durchgeführt: Bei 120 °C ($T/T_{OOT} = 0,95$) und 130 °C ($T/T_{OOT} = 0,975$); zusätzlich wurden Frequenz und Scheramplitude variiert.

In allen LAOS-Versuchen konnten erhebliche Abweichungen vom Orientierungsverhalten der lamellaren SI und ISV-Systeme beobachtet werden. Die Unterschiede werden für ein Experiment bei 120 °C, einer Scherfrequenz von 10 rad/s und einer Scheramplitude von 65 % im Detail besprochen (Abbildung 6.5-4 und 6.5-5).

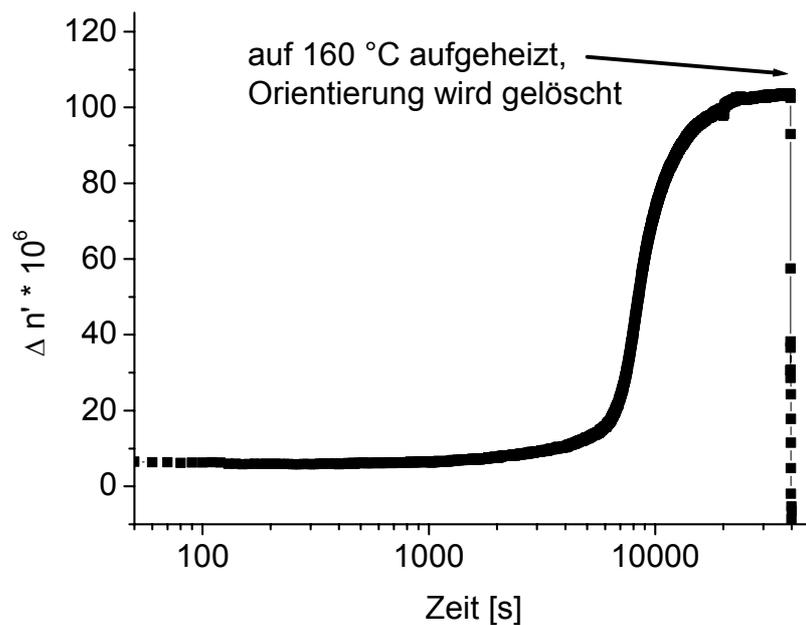


Abb. 6.5-4) Gezeigt werden die Doppelbrechungsdaten $\Delta n'$ während eines LAOS-Experimentes von SIM bei 120 °C, Frequenz 10 rad/s und Scheramplitude 65 %. Hier ist eine logarithmische Zeitskala gewählt worden, um die Induktionsphase zu verdeutlichen. Nach 30.000 Sekunden wurde die Scherung gestoppt. Es tritt keine Relaxation zu niedrigeren Werten auf. Bei 40.000 Sekunden wurde auf 160 °C aufgeheizt, um die erzeugte Orientierung zu löschen. Die $\Delta n'$ Werte sinken wieder auf den Startwert.

Nach Anlegen des Scherfeldes beobachtet man einen sofortigen Anstieg der Doppelbrechung auf einen Wert von $\Delta n' = 10 \cdot 10^{-6}$, der unter diesen Bedingungen für 1000 Sekunden nahezu konstant bleibt. Erst dann setzt allmählich ein Anstieg zu höheren Werten ein, bis schließlich bei 8.000 Sekunden ein sprunghafter Anstieg zu sehr hohen Werten erfolgt und dort in ein Plateau mündet. Nach 30.000 Sekunden wurde die Scherung gestoppt. Dabei bleiben die Doppelbrechungswerte konstant. Erst nach 40.000 Sekunden wurde auf 160 °C aufgeheizt und man erkennt, dass die $\Delta n'$ -Werte wieder auf den Startwert absinken. Um dieses Verhalten besser darstellen zu können, wurde das Experiment in zwei Graphen dargestellt, einmal mit logarithmischer Zeitskala, um die Induktionsphase (bis 1000 Sekunden) deutlicher hervorzuheben (Abbildung 6.5-4), und

einmal mit linearer Zeitskala für die Übersicht über das gesamte Experiment (Abbildung 6.5-5).

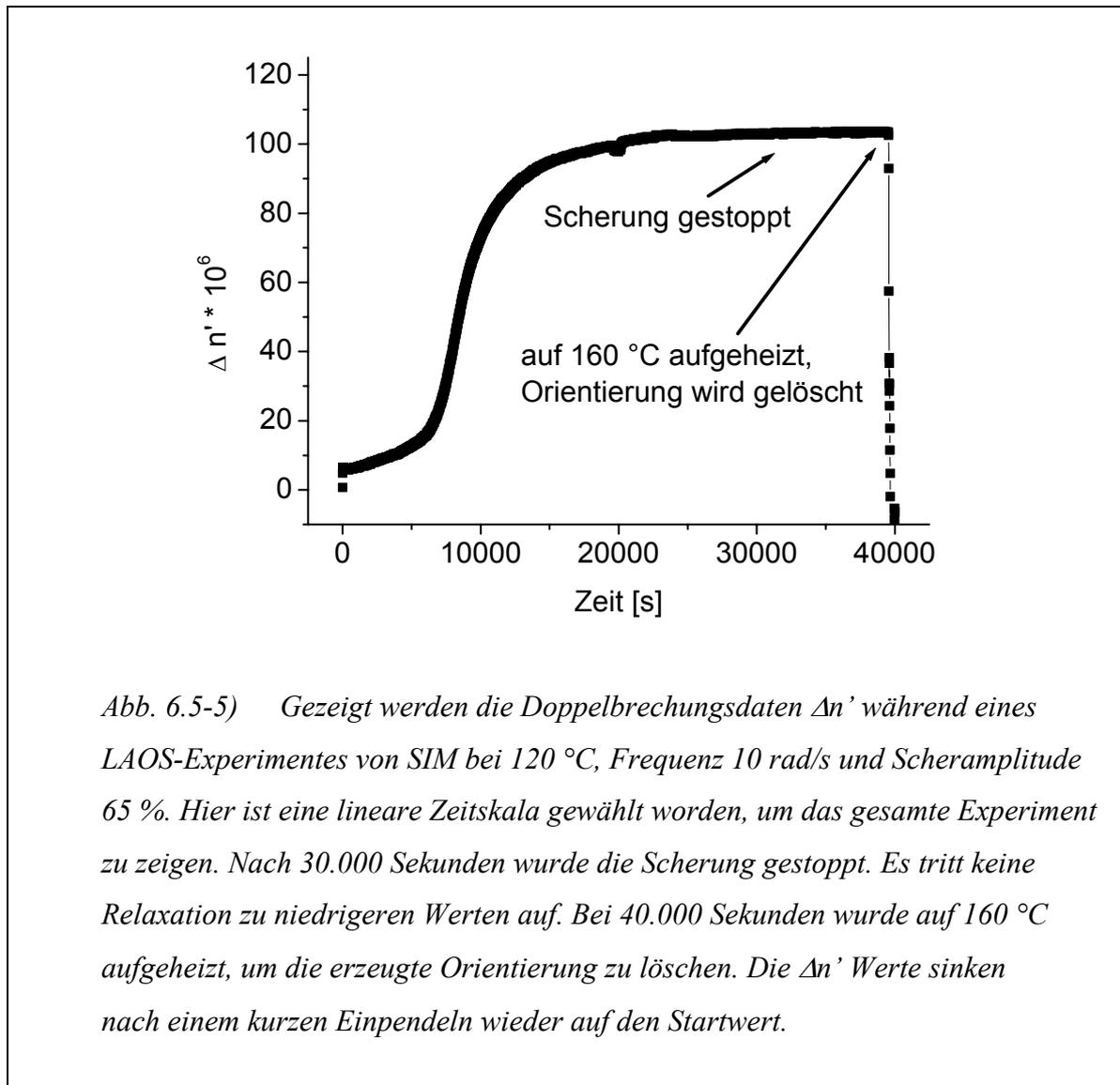


Abb. 6.5-5) Gezeigt werden die Doppelbrechungsdaten $\Delta n'$ während eines LAOS-Experimentes von SIM bei 120 °C, Frequenz 10 rad/s und Scheramplitude 65 %. Hier ist eine lineare Zeitskala gewählt worden, um das gesamte Experiment zu zeigen. Nach 30.000 Sekunden wurde die Scherung gestoppt. Es tritt keine Relaxation zu niedrigeren Werten auf. Bei 40.000 Sekunden wurde auf 160 °C aufgeheizt, um die erzeugte Orientierung zu löschen. Die $\Delta n'$ Werte sinken nach einem kurzen Einpendeln wieder auf den Startwert.

Ein wichtiger Begriff in diesem Zusammenhang ist die Induktionsphase.

In den lamellaren SI und ISV Systemen ist sofort nach Anlegen der Scherfeldes eine Reaktion des Systems, nämlich die Orientierung der Lamellen, zu beobachten. Die Orientierungsprozesse sind nach wenigen 100 Sekunden abgeschlossen.

Im SIM-System tritt jedoch bleibende Orientierung erst nach 5.000 Sekunden auf. Entfernt man das Scherfeld früher, so relaxiert der Doppelbrechungswert sofort auf den Startwert Null. In diesen ersten 5.000 Sekunden unter Scherung, während die Doppelbrechung $\Delta n'$ auf den Wert $10 \cdot 10^{-6}$ ansteigt, setzt also ein Veränderung im System ein, die erst später eine Orientierung ermöglicht. Diese Induktionsphase war unter allen verwendeten

Bedingungen zu beobachten. Dabei führten höhere Temperaturen, Frequenzen und Scheramplituden zu einer Verkürzung der Induktionszeit.

Neben der neuen Induktionsphase war der nächste gravierende Unterschied zu den lamellaren SI und ISV-Systemen, dass die Doppelbrechungsdaten unter allen untersuchten Bedingungen stets den selben Verlauf zeigten. Nach Anlegen des Scherfeldes war immer ein sofortiger kleiner Anstieg ($\Delta n' = 5 - 10 (\cdot 10^{-6})$) zu beobachten, danach folgte die Induktionsphase (1.000-10.000 Sekunden), dann ein sehr starker Anstieg mit folgendem Plateau. Auch die 2D-SAXS Analyse ergab stets eine gleiche Ausrichtung der erzeugten Struktur (siehe unten).

Zur Untersuchung der Induktionsphase wurden zwei weitere Experimente verwendet.

Zuerst wurden an orientierten und unorientierten Proben mehrere Temperaturrampenexperimente im Bereich von 60 bis 120 °C hintereinander durchgeführt.

Dabei wurde folgendes Testprogramm durchgeführt:

- Temperatur auf 160 °C hochheizen, dort 20 Minuten halten, auf 60 °C abkühlen, 20 Minuten warten → Löschen der Vororientierung
- 1. Temperaturrampe (A) zwischen 60 und 120 °C, Frequenz 10 rad/s, Scheramplitude 1 %, Heizrate 1 °C/min → Abbildung 6.5-6a
- Temperatur auf 160 °C, dort 20 Minuten halten, auf Temperatur 120 °C abkühlen, 30.000 Sekunden warten ohne Scherung, abkühlen auf 60 °C, 20 Minuten warten → zur Überprüfung von Tempereffekten
- 2. Temperaturrampe (B) zwischen 60 und 120 °C, Frequenz 10 rad/s, Scheramplitude 1 %, Heizrate 1 °C/min → Abbildung 6.5-6a

Daten von Speicher und Verlustmodul von A und B sind deckungsgleich

- Temperatur auf 160 °C hochheizen, dort 20 Minuten halten, auf 120 °C abkühlen, 20 Minuten warten
- LAOS-Experiment 30.000 Sekunden, Temperatur 120 °C, Frequenz 10 rad/s, Amplitude 65 %, abkühlen auf 60 °C, 20 Minuten warten → Orientieren der Probe
- 3. Temperaturrampe (C) zwischen 60 und 120 °C, Frequenz 10 rad/s, Scheramplitude 1 %, Heizrate 1 °C/min → Abbildung 6.5-6b
- Temperatur auf 160 °C hochheizen, dort 20 Minuten halten, abkühlen auf Temperatur 60 °C, 20 Minuten warten → Löschen der Orientierung

- 4. Temperaturampe (D) zwischen 60 und 120 °C, Frequenz 10 rad/s, Scheramplitude 1 %, Heizrate 1 °C/min

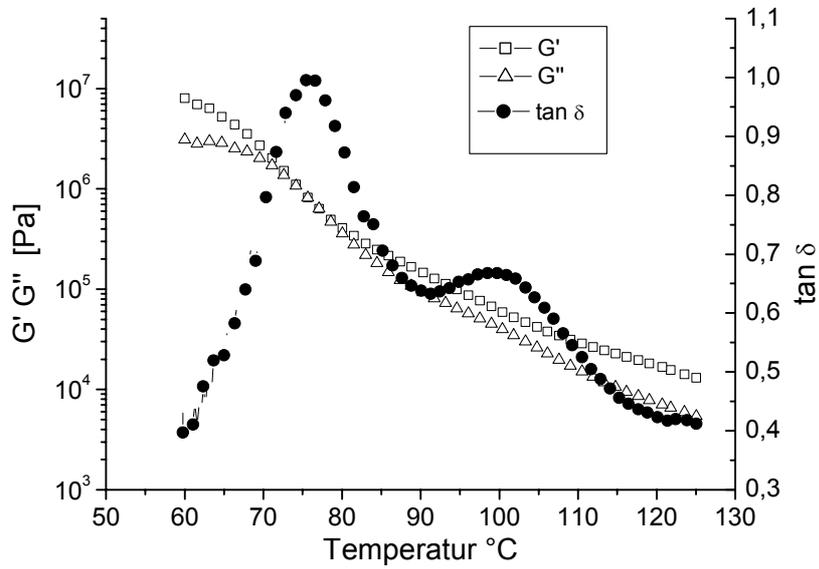


Abb. 6.5-6a) Temperaturrampe A, B und D zeigen deckungsgleiches Verhalten von Speicher- und Verlustmodul des unorientierten SIM.

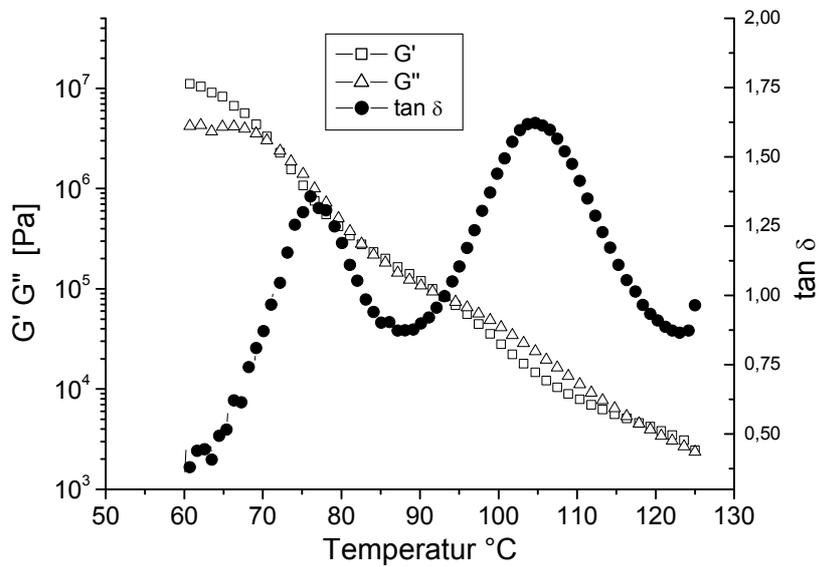


Abb. 6.5-6b) Temperaturrampe C zeigt verändertes Verhalten von Speicher- und Verlustmodul des orientierten SIM

Auch die Ergebnisse der Temperaturrampe D sind deckungsgleich mit A und B (Abbildung 6.5-6a). Bei der Temperaturrampe C der orientierten Probe (Abbildung 6.5-6b) sind signifikante Änderungen zu beobachten.

Betrachtet man den Verlauf des Verlusttangens $\tan \delta$ der Glasübergänge von PS und PMMA, so erkennt man bei der Temperaturrampe C der orientierten Probe ein stärkeres Maximum bei 105 °C, verglichen mit den Temperaturrampen A, B und D, während das erste Maximum nahezu unverändert bleibt. Das zweite Maximum zeigt zudem eine Verschiebung von 5 °C zu höheren Temperaturen. Dieses Maximum bei höherer Temperatur wird dem PMMA-Block zugeordnet. Aus dem beobachteten Verhalten lässt sich schließen, dass durch das LAOS-Experiment eine verbesserte Phasenseparation der PS/PMMA-Blöcke erreicht wird.

Scherinduzierte Mikrophasenseparation wurde in den bereits oben erwähnten Literaturstellen [17, 23, 26] an ähnlichen Systemen beschrieben.

Durch die Scherung konnte also eine Verbesserung der Phasenseparation der PS/PMMA-Blöcke erzielt werden. Dabei wandelt sich die Morphologie von der nicht orientierbaren Struktur in eine orientierbare anisotrope Morphologie um. Änderung der Morphologie unter Scherung ist ebenfalls in der Literatur bekannt [16, 18, 19, 21, 26]. Damit wäre die Induktionsphase also die Zeit, in der eine neue orientierbare Morphologie gebildet wird. Erst wenn dies geschehen ist, zeigt die Probe Orientierung im Scherfeld.

Ein anderes Experiment liefert eine zusätzliche Interpretation zur Induktionsphase. Betrachtet man den Verlauf des Speichermoduls G' bei LAOS-Experimenten bei 130 °C (Abbildung 6.5-7a) und unterschiedlichen Scherfrequenzen, erkennt man mehrere Unterschiede zum Verhalten der lamellaren SI und ISV Blockcopolymeren. Zuerst fällt hier auf, dass die Moduli zu Beginn nicht stark abfallen, wie es in den lamellaren Systemen der Fall ist, sondern diesen starken Abfall erst am Ende der Induktionsphase zeigen.

Bei der niedrigsten Frequenz von 1 rad/s ist im Verlauf von G' zwischen 1.000 und 6.000 Sekunden sogar ein Anstieg zu beobachten. Erst nach Überschreiten des Maximums (6.000 Sekunden) ist in der Doppelbrechung ($\Delta n'$) der starke Anstieg nach der Induktionsphase zu beobachten. Das Ansteigen des Speichermoduls kann nur durch Wachstum der Domänen erklärt werden. Ähnliches Verhalten ist auch im Verhalten der FT-Rheologiedaten zu beobachten. Auch die $I_{3/1}$ Werte durchlaufen am Ende der Induktionsphase ein Maximum, bevor sie den charakteristischen exponentiellen Abfall zeigen (Abbildung 6.5-7b).

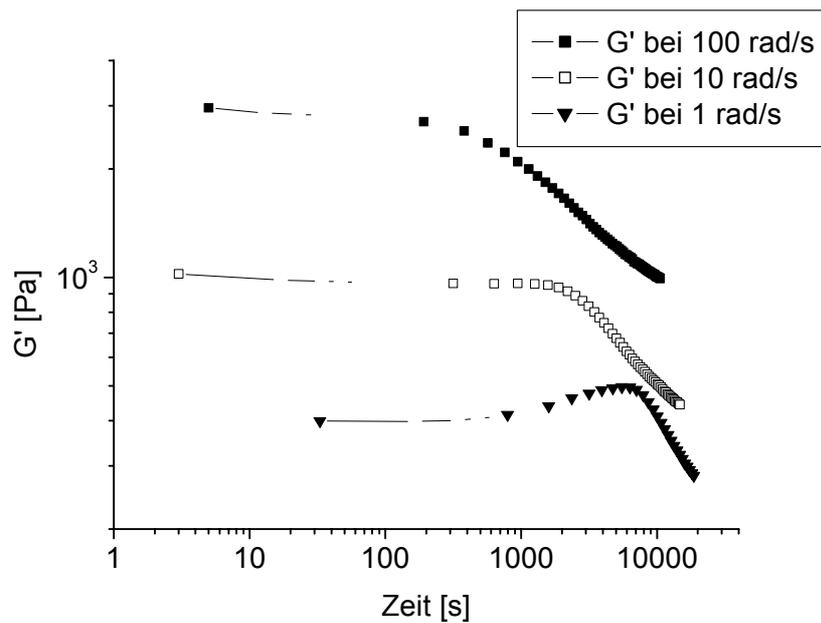


Abb. 6.5-7a) LAOS-Experimente an SIM bei 130 °C, 65 % Scheramplitude und verschiedenen Scherfrequenzen. Gezeigt wird der Verlauf des Speichermoduls G' gegen die Zeit.

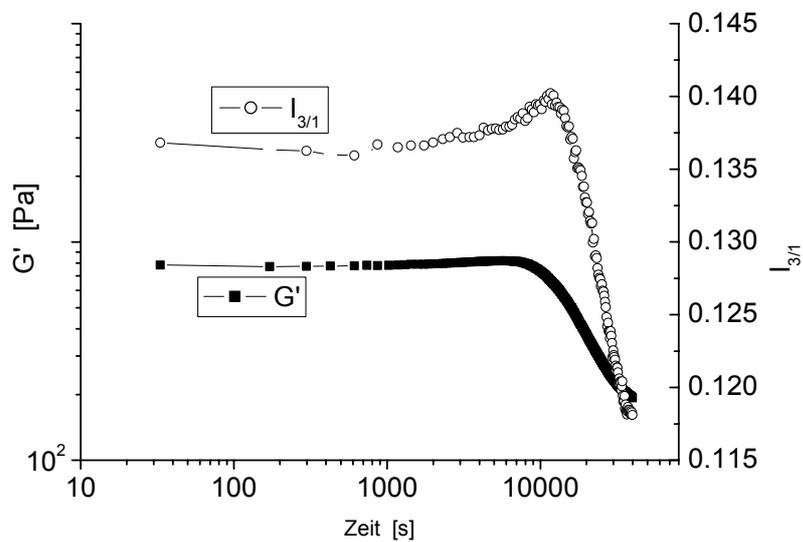


Abb. 6.5-7b) LAOS-Experimente an SIM bei 120 °C, 100 % Scheramplitude und Scherfrequenz 0,1 rad/s. Gezeigt wird der Verlauf des Speichermoduls G' und die FT-Rheologiedaten $I_{3/1}$ gegen die Zeit.

Somit könnte die Induktionsphase damit erklärt werden, dass durch Scherung zuerst die kleinen Bereiche unterschiedlicher Ausrichtung zu größeren Domänen zusammenwachsen. Erst nach Überschreiten einer bestimmten Größe koppelt das Scherfeld so an die Struktur an, dass eine einheitliche Orientierung alle Domänen erzielt wird.

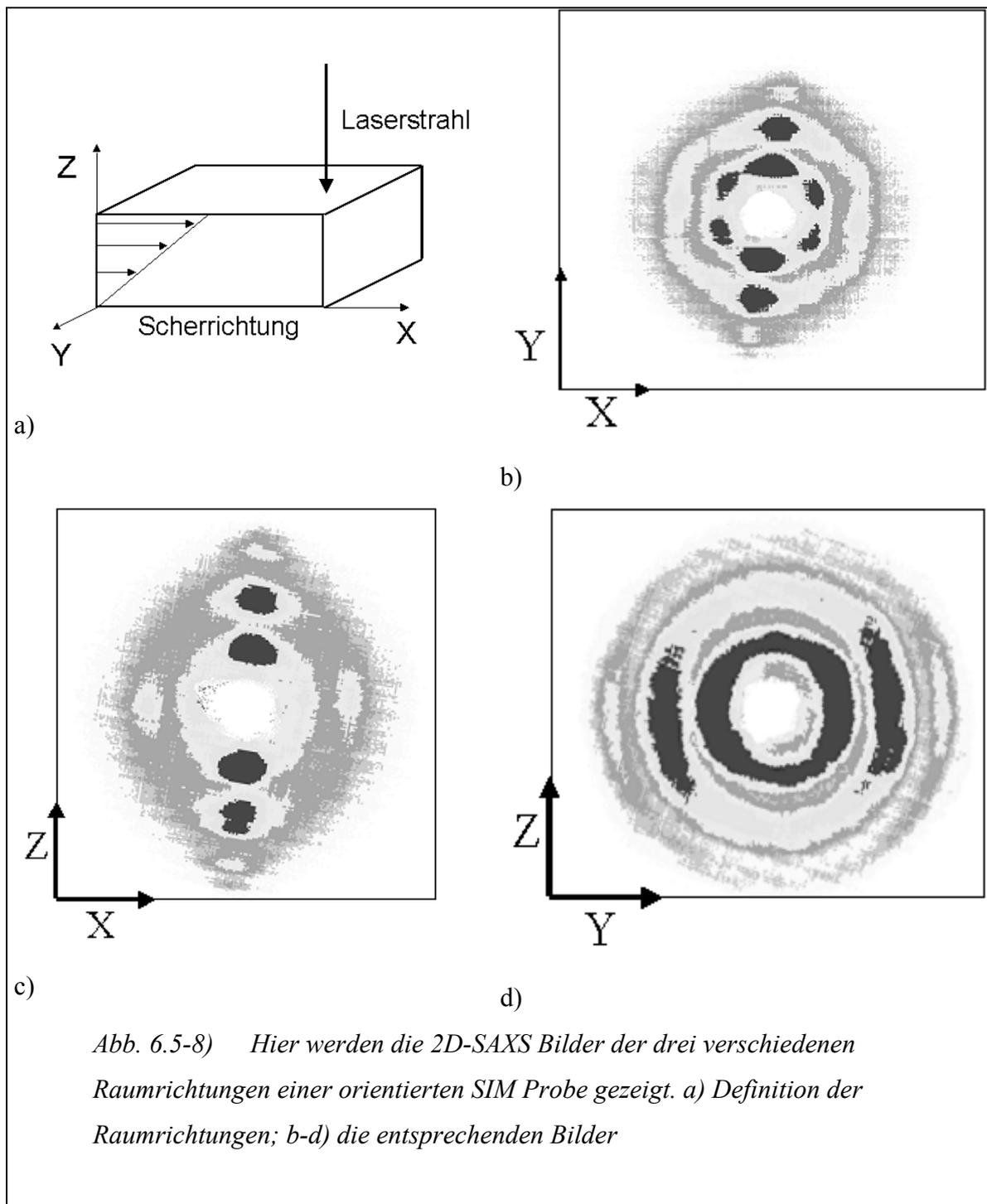
Wahrscheinlich tragen beide Effekte, die Verbesserung der Mikrophasenseparation und die eventuell damit verbundene Morphologieänderung sowie das Domänenwachstum zur Ausbildung der Induktionsphase bei.

Für die Aufklärung der Morphologie wurde TEM und 2D-SAXS-Analyse verwendet.

Leider waren die Versuche, die orientierten SIM-Dreiblockcopolymere mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie abzubilden, nicht erfolgreich. Keiner der über 50 TEM-Schnitte zeigte eine erkennbare Struktur. Zum Teil lag das daran, dass sich die Proben nicht gut schneiden ließen. Bei zu tiefen Temperaturen zerbröckelten die Proben, bei höheren Temperaturen wurde die Struktur durch das Messer verwischt. Auch das Kontrastieren sowohl mit OsO_4 als auch mit Rhuteniumoxid dieser beim Schneiden deformierten Proben zeigt nur schwachen bis gar keinen Kontrast in der Probe.

Somit konnte nur die 2D-SAXS-Analyse zur Morphologieaufklärung verwendet werden. Allerdings konnte aus den Doppelbrechungsdaten der scherorientierten Proben schon vermutet werden, dass sich eine Art lamellare Struktur gebildet haben muss, die senkrecht zum Scherfeld steht. Eine Kern-Schale-Gyroid-Morphologie hätte auf Grund der kubischen Struktur keine Doppelbrechung gezeigt.

Die 2D-SAXS Bilder der drei Raumrichtungen sind in Abbildung 6.5-8 gezeigt.



Betrachtet man zuerst Abbildung 6.5-8c und untersucht die q -Abhängigkeit der Reflexe entlang der z -Achse, so erhält man die typischen Verhältnisse für Zylinder. Diese Zylinder stehen fast senkrecht zur Blickrichtung und sind etwas in die Papierebene hinein gekippt. Die Reflexe entlang der x -Achse entsprechen dem Abstand der Zylinderschichten. Schematisch ist dies in Abb. 6.5-9 gezeigt.

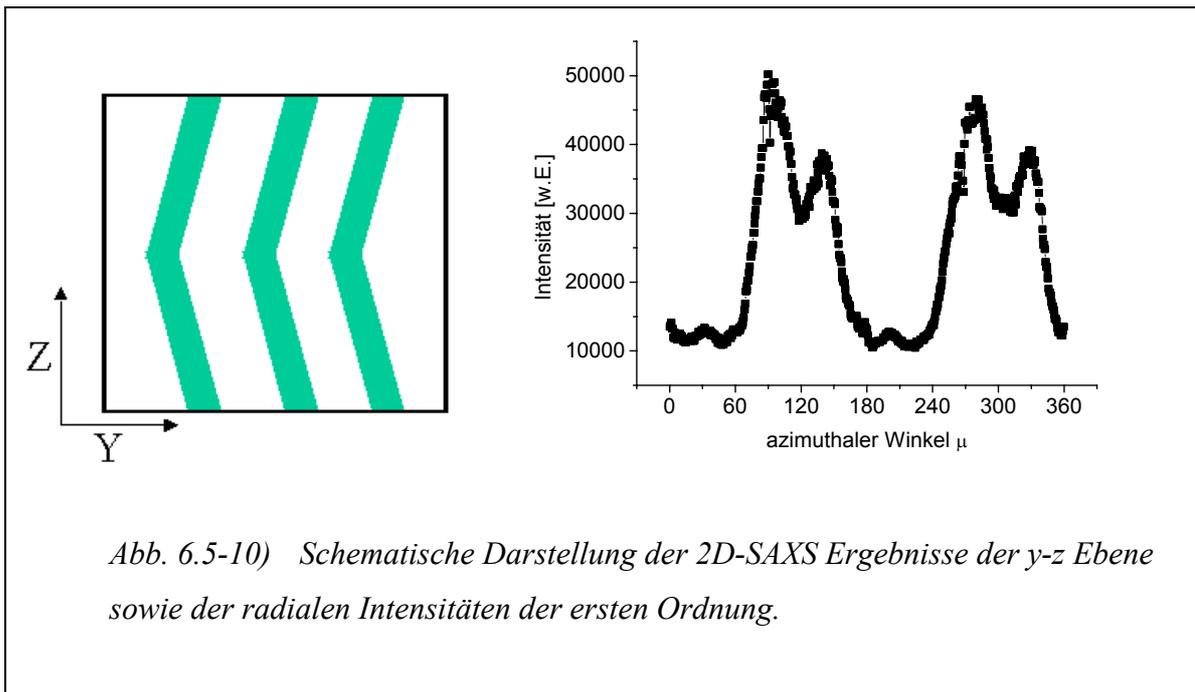
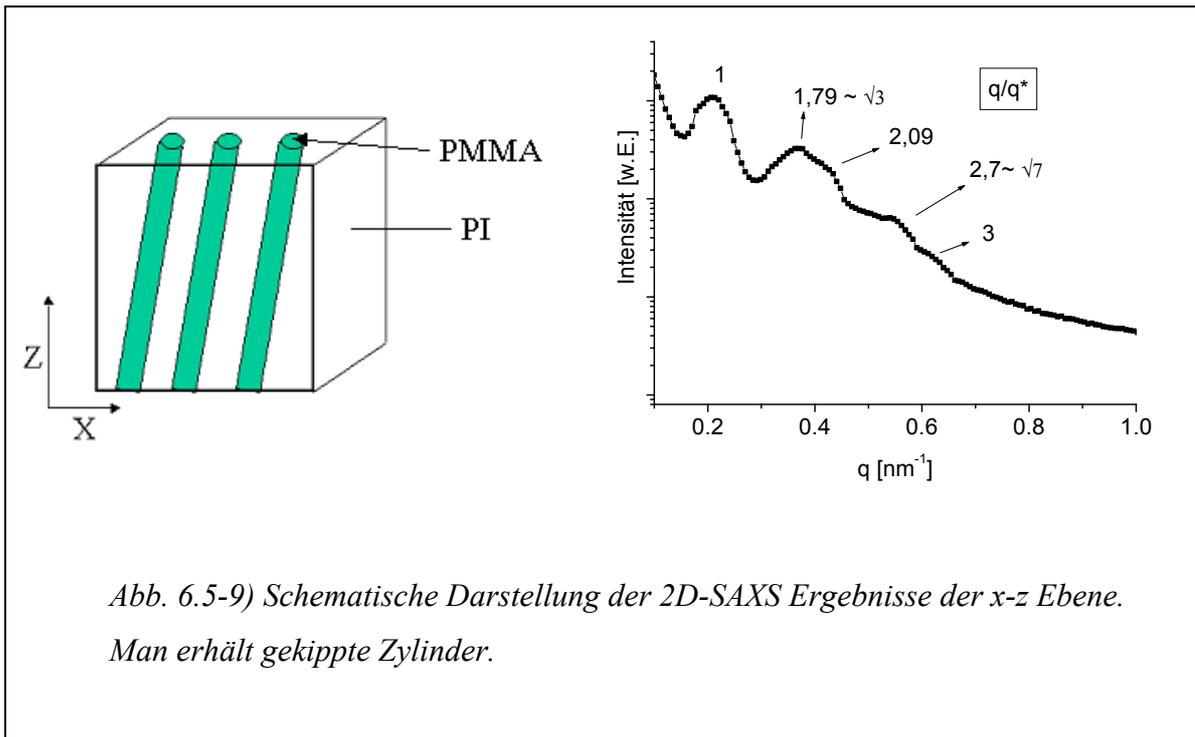


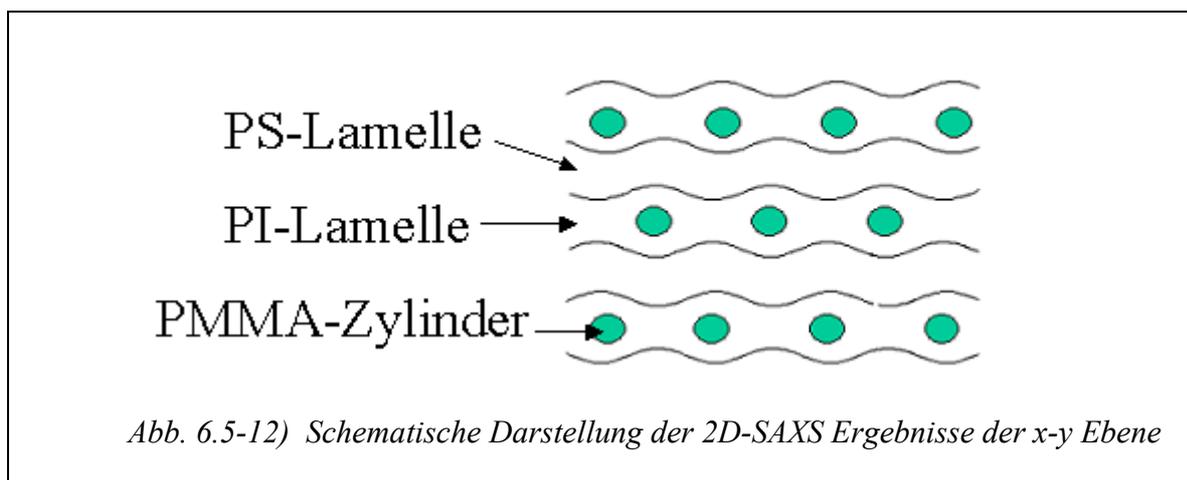
Abbildung 6.5-8d zeigt ebenfalls diese senkrecht stehenden Zylinder. Da sie hier nicht in die Papierebene gekippt sind, zeigen sie nicht die Vorwärtsstreuung der Zylinder, sondern nur den Abstand der Zylinderebenen.

Man erkennt, dass die Zylinder in zwei unterschiedliche Richtungen gekippt sind, so als wären sie im Zick-zack-Muster angeordnet. Denkbar wäre auch eine Verkippung

hintereinander liegender Domänen. Die schematische Darstellung der ersten Möglichkeit und die radiale Intensität der ersten Ordnung ist in Abbildung 6.5-10 gezeigt.

Das SAXS Abbild der x-y-Ebene zeigt auf den ersten Blick das erwartete hexagonale Muster der Zylinderköpfe. Auf den zweiten Blick sieht man, dass die Reflexe in y-Richtung stärker sind.

Zudem sind stärkere Reflexe lamellarer Struktur in y-Richtung zu erkennen, die auf eine orientierte lamellare Struktur hindeuten. Die Verstärkung der hexagonalen Reflexe in y-Richtung kommt also nicht nur von der Vorwärtsstreuung der verkippten Zylinder, sondern auch von einer orientierten lamellaren Struktur, die senkrecht zum Scherfeld ausgerichtet ist. Dies wurde schon aus den Doppelbrechungsdaten vermutet. In Abbildung 6.5-12 ist dieses Ergebnis schematisch dargestellt worden. Dabei wurden die Lamellen leicht onduliert dargestellt, da dies bei eingelagerten Zylindern zu vermuten ist.



Setzt man diese drei Raumrichtungen zusammen, so erhält man senkrecht orientierte Lamellen (Lamellenabstand 31 nm), in denen leicht verkippte Zylinder (Winkel zwischen den Zylindern 48°) stehen. Anhand der Polymerzusammensetzung muss man aus den Volumenanteilen davon ausgehen, dass Polystyrol und Polyisopren die Lamellen ausbilden, während sich die PMMA-Zylinder in der Polyisoprenlamelle befinden. Eine ähnliche Struktur wurde von Neumann et al. [27] für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(ethylen-*co*-butylen)-*block*-polystyrol berichtet.

Vilgild et al. [28] untersuchten ein ABABA-Pentablockcopolymer, das ebenfalls am Fließen der Schichten gehindert ist, unter kontinuierlicher Scherung. Dort wurde aber nicht der Verlauf der Orientierung untersucht, sondern nur die Endorientierung charakterisiert.

6.6 Übersichtstabellen und Literatur

SI 105 °C										
			$\Delta n'$		G'		G''		$I_{3/1}$	
ω [rad/s]	γ [%]	Regime	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2
1	30	R1	118	1006	122	1356	169	1670	269	2443
	65	R1	67	2124	86	1013	125	1324	134	1496
	100	R1	11	500	71	1130	96	1336	96	1336
10	30	R1	121	1467	96	1112	95	1112	95	1112
	65	R2	22	445	74	907	74	907	85	575
	100	R2	13	179	46	580	79	728	53	305
100	30	R3	-	-	38	368	45	409	35	228
	65	R3	-	-	9	226	9	226	19	209
	100	R3	-	-	9	241	10	257	19	215
SI 110 °C										
1	30	R1	22	652	87	960	157	1187	-	-
	65	R1	17	610	46	679	25	634	181	1702
	100	R2	-	-	68	818	42	472	42	472
10	30	R2	-	-	134	1212	134	1212	94	828
	65	R2	16	3047	54	659	54	659	39	504
	100	R2	10	686	40	453	62	578	27	286
100	30	R3	124	-	58	704	76	816	-	-
	65	R3	-	-	23	240	28	277	124	481
	100	R3	-	-	15	266	16	350	-	-
SI 115 °C										
1	30	R1	15	462	81	1211	105	1366	-	-
	65	R1	20	437	53	706	55	853	5	681
	100	R2	21	290	65	926	44	782	182	1442
10	30	R2	26	376	69	1052	100	1481	70	980
	65	R2	38	477	33	528	30	1962	23	222
	100	R3	-	-	17	166	22	171	17	220
100	30	R3	32	809	96	814	122	982	2	459
	65	R3	2	52	13	202	13	152	25	155
	100	R3	12	68	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.6-1) Orientierungsverhalten und Zeitkonstanten t_1 und t_2 in [s] für SI

R 1 = Regime 1, R 2 = Regime 2, R 3 = Regime 3

ISV + DOP 60 °C										
			$\Delta n'$		G'		G''		$I_{3/1}$	
ω [rad/s]	γ [%]	Regime	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2
0,1	40	R 1	48	600	110	928	119	1021	-	-
	60	R 1	42	660	11	537	105	841	-	-
	80	R 1	47	613	10	404	12	407	-	-
	100	R 1	50	540	150	1327	170	1332	-	-
1	40	R 1	34	286	26	400	20	328	-	-
	60	R 1	16	91	23	291	21	303	-	-
	80	R 1	20	70	13	220	23	656	-	-
	100	R 2	58	-	26	426	19	475	-	-
10	40	R 3	-	-	30	577	40	543	-	-
	60	R 3	-	-	38	569	67	568	-	-
	80	R 3	30	230	49	467	67	484	-	-
	100	R 3	30	69	52	639	46	543	-	-
ISV + DOP 70 °C										
0,1	40	R 1	25	825	110	928	119	1020	-	-
	60	R 1	40	997	11	537	105	841	-	-
	80	R 1	53	876	10	404	12	407	-	-
	100	R 1	51	665	181	1795	189	1643	-	-
1	40	R 1	21	430	34	425	30	450	-	-
	60	R 1	47	481	54	649	69	850	-	-
	80	R 1	29	181	34	348	38	521	0,1	1150
	100	R 2	14	70	44	826	22	1068	1	899
10	40	R2/R1	-	-	10	127	11	134	-	-
	60	R2/R1	-	-	16	290	21	312	-	-
	80	R2/R1	-	-	18	423	24	316	-	-
	100	R2/R1	-	-	10	177	10	127	-	-

Tabelle 6.6-3) Orientierungsverhalten und Zeitkonstanten t_1 und t_2 in [s] für ISV+DOP.

R 1 = Regime 1, R 2 = Regime 2, R 3 = Regime 3, R1/R2 = Sonderfall

IS + DOP 50 °C										
			$\Delta n'$		G'		G''		$I_{3/1}$	
ω [rad/s]	γ [%]	Regime	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2
0.1	40	R 1	53	865	116	637	101	578	-	-
	60	R 1	57	757	153	625	153	755	-	-
	80	R 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	R 1	57	390	81	436	79	578	-	-
1	40	R 1	31	415	21	157	33	330	-	-
	60	R 2	37	-	17	161	37	400	-	-
	80	R 2	23	-	14	155	24	306	-	-
	100	R 2	21	418	12	150	43	242	-	-

Tabelle 6.6-2) Orientierungsverhalten und Zeitkonstanten t_1 und t_2 in [s] für IS+DOP.

R 1 = Regime 1, R 2 = Regime 2, R 3 = Regime 3

- [1] Z. R. Chen, A. M. Issaian, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothaus, M. M. Satkoeski, *Macromolecules* 30 (1997) 7096.
- [2] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, J. T. Grothhaus, M. M. Satkowski, *Science* 277 (1997) 1248.
- [3] Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, *Polymer* 39 (1998) 4679.
- [4] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 28 (1995) 4464.
- [5] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, Z.-R. Chen, J. A. Kornfield, S. D. Smith, M. M. Satkowski, J. T. Grothaus, *Macromolecules* 29 (1996) 875.
- [6] V. K. Gupta, R. Krishnamoorti, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* 29 (1996) 1359.
- [7] R. M. Kannan, J. A. Kornfield, *Macromolecules* 27 (1994) 1177.
- [8] H. Leist, K. Geiger, U. Wiesner, *Macromolecules* 32 (1999) 1315.
- [9] H. Leist, D. Maring, T. Thurn-Albrecht, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8225.
- [10] U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3319.
- [11] Y. Zhang, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Macromolecules* 28 (1996) 778.
- [12] Y. Zhang, U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1771.

- [13] J. L. Zyrd, W. R. Burghardt, *Macromolecules* 31 (1998) 3656.
- [14] H. Yanase, P. Moldenaers, J. Mewis, V. Abetz, J. van Egmond, G. G. Fuller, *Rheologica Acta* 30 (1991) 89.
- [15] S. S. Patel, R. G. Larson, K. I. Winey, H. Watanabe, *Macromolecules* 28 (1995) 4313.
- [16] C. Y. Wang, T. P. Lodge, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 49.
- [17] J.-H. Ahn, W.-C. Zin, *Macromolecules* 33 (2000) 641.
- [18] T. Kotaka, M. Okamoto, A. K. Kojima, Y. K., S. Nojima, *Polymer* 42 (2001) 1207.
- [19] C. Park, S. Simmons, L. J. Fetters, B. Hsiao, F. Yeh, E. L. Thomas, *Polymer* 41 (2000) 2971.
- [20] D. A. Hajduk, T. Hiroshi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, K. Almdal, *Macromolecules* 30 (1997) 3788.
- [21] S. Förster, A. K. Khadpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* 27 (1994) 6922.
- [22] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, *J. Rheol.* 38 (1994) 999.
- [23] F. A. Morrison, J. W. Mays, M. Muthukumar, A. I. Nakatani, C. C. Han, *Macromolecules* 26 (1993) 5271.
- [24] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* 26 (1993) 5959.
- [25] T. Pakula, K. Saijo, T. Hashimoto, *Macromolecules* 18 (1985) 2037.
- [26] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1449.
- [27] C. Neumann, D. R. Loceday, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecules* 31 (1998) 2493
- [28] M. E. Vigild, C. Chu, M. Sugiyama, K. A. Chaffin, F. S. Bates, *Macromolecules* 34 (2001) 951

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit dem Orientierungsverhalten von AB und ABC Blockcopolymeren unter Scherung. In Kapitel 1 wurden die Strukturbildung durch Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren und deren makroskopische Orientierungsverhalten erläutert. In Kapitel 2 wurde gezeigt, wie die in dieser Arbeit verwendeten Polymere durch lebende anionische Polymerisation synthetisiert und durch NMR, GPC und Membranosmometrie charakterisiert werden konnten. Kapitel 3 beschrieb Messmethoden zur Analyse der Struktur und der resultierenden Orientierung. Die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen zum Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren zeigte Kapitel 4. Zwei weitere Messmethoden, FT-Rheologie und Rheoptik, wurden in Kapitel 5 vorgestellt. Mit diesen Methoden konnte auch *in situ* der Verlauf der Orientierung betrachtet werden. In Kapitel 6 wurden die Ergebnisse von fünf Blockcopolymerensystemen vorgestellt und diskutiert.

- $S_{50}I_{50}^{20}$: Am lamellaren SI wurde gezeigt, dass das in dieser Arbeit verwendete SI-System gut geeignet ist, die Befunde anderer Gruppen zu bestätigen. Ebenfalls konnte so die Beherrschung der LAOS-Methode dokumentiert und der neue Messaufbau überprüft werden. Die Charakterisierung der resultierenden Orientierung mit 2D-SAXS und TEM wurde an einem Beispiel erläutert. Die Ergebnisse der Doppelbrechungsmessungen entsprechen größtenteils den in der Literatur zu findenden Daten. Abweichungen waren mit Hilfe geringfügiger Unterschiede in den Probenzusammensetzungen leicht zu erklären.
- $I_{45}S_{45}V_{10}^{22}$: Lamellare ISV-Dreiblockcopolymere orientierten analog zu den Zweiblockcopolymeren bei kleinen Frequenzen und Scheramplituden senkrecht, während hohe Frequenzen und Scheramplituden zu paralleler Orientierung führten. Kinetikmessungen waren mit Doppelbrechung nicht reproduzierbar möglich, da durch die nicht löschbare Vororientierung jede Messung eine unterschiedliche Orientierungskinetik aufwies. Nur die resultierende Endorientierung konnte mit Hilfe von 2D-SAXS und Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden.
- $S_{50}I_{50}^{20}+DOP$: Im Kapitel 6.3 wurde erläutert, dass verdünnte Systeme betrachtet wurden, um die T_{ODT} herabzusetzen. Die dynamisch-mechanischen Kenndaten wurden mit den Optikdaten der Doppelbrechung verglichen und diskutiert. LAOS-Experimente bei unterschiedlichen Scherfrequenzen und -amplituden wurden beschrieben, auf ihre Amplitudenabhängigkeit hin untersucht und mit den

Literaturwerten verglichen. Das IS+DOP System wies in der Tendenz die gleiche Frequenz- und Amplitudenabhängigkeit des Orientierungsverlauf auf wie unverdünnte Zweiblockcopolymere. Kleine Frequenzen bzw. Amplituden führten zu senkrechter Orientierung („Regime 1“); höhere Frequenzen bzw. Amplituden führten zu paralleler Orientierung über eine zuvor ausgebildete senkrechte Orientierung („Regime 2“), und noch höhere Frequenzen bzw. Amplituden führten zu paralleler Orientierung über eine zuvor ausgebildete transversale Orientierung („Regime 3“).

- $I_{45}S_{45}V_{10}^{22}$ +DOP: Das ISV+DOP-System zeigte bei 80 °C eine OOT und war damit gut geeignet, die durch Probenpräparation erzeugte Vororientierung zu löschen. Bei Temperaturen von 60 und 70 °C liessen sich LAOS-Experimente durchführen, deren Optikdaten einen scheinbaren Verlauf der Orientierung nach „Regime 1 bis 3“ nahelegten. Erst die anschließende 2D-SAXS-Analyse zeigte, dass in Wahrheit mehrere Orientierungsspezies vorlagen. Unter allen hier gezeigten LAOS-Bedingungen war stets die parallele Orientierung die dominierende. Da hier keine uniaxiale Orientierung vorlag, konnte auch die Scheramplitudenabhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit nicht mit der von Zweiblockcopolymere in DOP verglichen werden. Auffällig war, dass der Orientierungsmechanismus über einen größeren Temperatur-, Frequenz- und Scheramplitudenbereich (verglichen mit dem verdünnten SI-System) gleich blieb.
- $S_{40}I_{40}M_{20}^{25}$: Das Orientierungsverhalten der hier gezeigten nichtlamellaren Morphologie wich erheblich von dem der lamellaren Strukturen ab. Das Auftreten einer langen Induktionsphase und die Unabhängigkeit der resultierenden Endorientierung von Schertemperatur, Frequenz und Amplitude konnte gezeigt werden. Die Induktionsphase konnte durch das Wachstum der Domänen und durch ein Verbessern der Mikrophasenseparation und der damit eventuell verbundenen Morphologieänderung beschrieben werden. Die Charakterisierung der resultierenden Morphologie erfolgte mittels 2D-SAXS. Die Endorientierung bestand immer aus senkrecht orientierten Lamellen, die durch das Einlagern der PMMA-Zylinder in die niederviskose PI-Phase verbunden blieben. Da durch das „Verankern“ mit PMMA die Polystyrol-Phase nicht mehr über die PI-Schicht gleiten konnte, wurde die parallele Orientierung der Lamellen nicht mehr ausgebildet.

Somit konnte gezeigt werden, dass Doppelbrechungsmessungen kombiniert mit 2D-SAXS und TEM gut geeignet sind, das Orientierungsverhalten von Blockcopolymersystemen zu charakterisieren. FT-Rheologie dagegen erwies sich als wenig hilfreich.

8 Summary

In this work the orientation behavior of AB and ABC block copolymers under shear was discussed. Chapter 1 explained structure development by microphase separation and macroscopic orientation behavior of block copolymers. In chapter 2 synthesis of polymers by living anionic polymerization and polymer characterization by gel permeation chromatography, $^1\text{H-NMR}$ and membrane osmometry was described. An overview of several characterization methods for orientation and structure was given in chapter 3. The next chapter, 4, contained a discussion of the results of other workgroups on the topic of shear alignment of block copolymers. Two additional methods for the *in situ* characterization of alignment kinetics, FT-rheology and rheooptics, were presented in chapter 5.

In chapter 6 the results of these experiments with five different block copolymer systems were shown and discussed.

- $\text{S}_{50}\text{I}_{50}^{20}$: With this lamellar SI polymer it was demonstrated that the SI system used in this work allows the reproduction and confirmation of the results of other groups. Additionally, the new experimental setup was tested successfully. Characterization of the resulting orientation via small angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) was explained on one example. The results of the orientation experiments with *in situ* birefringence were in good agreement with the literature. Slight deviations could be explained by small differences in the used polymers.
- $\text{I}_{45}\text{S}_{45}\text{V}_{10}^{22}$: In this lamellar ISV block copolymer analogous orientation behavior to that of the lamellar SI system was found. At low frequencies and amplitudes of shear perpendicular orientation resulted, whereas high frequencies and amplitudes of shear induced parallel orientation. As the prealignment due to preparation methods could not be erased, it was not possible to get reproducible orientation kinetics by birefringence experiments. Nevertheless, 2D-SAXS and TEM could characterize the resulting end orientation.
- $\text{S}_{50}\text{I}_{50}^{20}+\text{DOP}$: Dilution of the polymers was required to lower the ODT of the system, so that the prealignment could be erased without destroying the polymer. Results from dynamic mechanical analysis and birefringence measurements were reported. Large amplitude oscillatory shear (LAOS) experiments at several frequencies

and strain amplitudes followed. The dependence of shear alignment on the strain amplitude was examined and compared to the literature on non-dilute AB systems. The tendency of frequency and amplitude dependence of the orientation behavior was similar in both systems: low frequencies and small strain amplitudes lead to perpendicular orientation (regime 1), higher frequencies or amplitudes resulted in parallel orientation. In the latter case there were two different pathways: parallel orientation could be reached via a previous built perpendicular (regime 2) or transverse (regime 3) orientation.

- $I_{45}S_{45}V_{10}^{22}+DOP$: The T_{OOT} of this system was 80 °C. Therefore extinction of the prealignment could easily be achieved by heating over T_{OOT} . LAOS experiments were performed at 60 and 70 °C at several frequencies and strain amplitudes. From the birefringence data an apparent orientation behavior like regime 1, 2 and 3 could be assumed. However, 2D-SAXS clearly indicated that the orientation process is not uniaxial. A distribution of all three alignment directions could be verified. Under all tested shear conditions parallel orientation was always dominating. Due to non-uniaxial orientation distribution it was impossible to determine the dependence of alignment kinetics on strain amplitude. It was noticeable that the orientation mechanism stayed the same over a broader frequency and strain amplitude regime when compared to the diluted AB system.
- $S_{40}I_{40}M_{20}^{25}$: The orientation behavior of the non-lamellar SIM system differed from that of the lamellar systems. A long induction time and independence of end orientation from shear conditions were found. The induction phase could be explained by growth of domains, improving microphase separation and the eventually resulting change of morphology. Analysis of the end orientation showed perpendicular oriented lamellae connected by PMMA cylinders in the lamellar PI phase. Because of this anchoring with PMMA the PS phase was unable to slide over the low viscosity PI phase (as it did in SI), and there was no advantage in parallel orientation. Therefore parallel orientation was not formed.

Consequently it can be concluded that birefringence measurements combined with 2D-SAXS and TEM are suitable for the characterization of alignment behavior of block copolymers, whereas FT-rheology was of little help.