

**Sphärische Blockcopolymer Mizellen
in Homopolymerschmelze als
weiche Modellkolloide**

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

dem Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg - Universität Mainz

vorgelegt von

Kerstin Gohr

geboren in Rüsselsheim

Mainz 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
vom
Januar 1999 bis Januar 2002
am Institut für Physikalische Chemie
der Johannes Gutenberg - Universität Mainz
unter wissenschaftlicher Betreuung
von
Prof. Dr. Manfred Schmidt
angefertigt.

Studiere die Dinge dieser Welt, es ist die Pflicht deines Berufes; aber schau sie nur mit einem Auge an, dein anderes Auge auf das ewige Leben gerichtet! Höre die Gelehrten, aber nur mit einem Ohr!

André Marie Ampère
(1775-1836, frz. Physiker u. Mathematiker)

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

I EINLEITUNG	1
II THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
II.1 Mizellare Systeme	5
II.1.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren	5
II.1.2 Quellverhalten in Blockcopolymer – Homopolymer - Blends	6
II.1.3 Kritische Mizellkonzentration (cmc).....	7
II.1.4 Struktur der Mizellcorona.....	8
II.1.5 Intermizellare Wechselwirkungen.....	11
II.2 Diffusion	13
II.2.1 Diffusion von Kolloiden.....	14
II.2.2 Diffusion von Polymerketten	16
II.2.3 Diffusion von Sternmolekülen	18
II.3 Viskoelastische Eigenschaften	20
II.3.1 Hookscher Körper und newtonische Flüssigkeit als Grenzfälle.....	20
II.3.2 Viskoelastische Körper.....	21
II.3.3 Dynamisch Mechanische Eigenschaften von Polymeren.....	22
III METHODEN	24
III.1 Charakterisierung der Materialien	24
III.1.1 Gel Permeations Chromatographie (GPC).....	24
III.1.2 Kernresonanzspektroskopie (¹ H - NMR).....	26
III.1.3 UV / vis – Spektroskopie	27
III.2 Strukturanalyse	28
III.2.1 Allgemeine Grundlagen	28
III.2.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	30
III.2.3 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	31
III.3 Untersuchung der Dynamischen Eigenschaften	35
III.3.1 Forcierte Rayleigh Streuung (FRS).....	35
III.3.2 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	46

IV DYNAMIK DER BLOCKCOPOLYMER MIZELLEN	50
IV.1 Einfluss des Matrix - Molekulargewichtes	50
IV.1.1 Materialien	50
IV.1.2 Probenpräparation	51
IV.1.3 Struktur der Blends (SAXS)	54
IV.1.4 Diffusion der Mizellen (FRS)	57
IV.1.5 Rheologie der Blends	72
IV.1.6 Phänomene bei hohen Konzentrationen.....	89
IV.2 Einfluss des Blocklängenverhältnisses.....	93
IV.2.1 Polymere und Proben.....	93
IV.2.2 Struktur der Blends (SAXS)	97
IV.2.3 Diffusion der Mizellen (FRS)	103
IV.2.4 Rheologie der Blends.....	121
V STRUKTUR DER MIZELLEN - SANS.....	135
V.1 Polymere und Proben.....	135
V.2 Temperaturabhängigkeit der Mizellgröße.....	138
V.3 Struktur von Mizellkern und Corona	143
V.3.1 Ungequollene Mizellen (Dry-Brush) - Matrix PB100k	144
V.3.2 Stark gequollene Mizellen (Wet-Brush) – Matrix PB8k.....	147
VI ZUSAMMENFASSUNG	165
LITERATUR	167
ANHANG.....	171

I EINLEITUNG

Blockcopolymeren sind aufgrund ihrer großen Zahl an Strukturen (Lamellen, Zylinder, Mizellen, bikontinuierliche Phasen etc.) und der sich daraus ergebenden vielfältigen Eigenschaften von wissenschaftlichem und technischem Interesse. Durch Variation der Zusammensetzung und Blocklängenverhältnisse sowie durch Mischen mit anderen polymeren oder niedermolekularen Stoffen sind Materialien mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich. So wirken Blockcopolymeren beispielsweise als Bruchfestiger in polymeren Materialien [1]. Auch können Blends unverträglicher Polymeren durch Blockcopolymeren homogenisiert werden [2],[3],[4]. Verwendet man Blöcke unterschiedlicher Polarität können sich bildende Mizellen dazu beitragen, in reinem Polymer nicht dispergierbare funktionelle Verbindungen wie z.B. Pigmente oder Katalysatoren zu stabilisieren [5].

Die Vielfältigkeit der Strukturen in Blockcopolymeren ist bereits sehr gut untersucht [6],[7],[8], obwohl durch neue Monomer - Kombinationen und Multiblocksysteme immer neue Phasen gefunden werden. Die Dynamik in Blockcopolymer - Systemen ist dagegen noch nicht so ausführlich behandelt worden. Die bisher durchgeführten Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der Rheologie von Proben mit verschiedenen Mikrostrukturen [9],[10],[11],[12]. Die ersten Diffusionsmessungen in der Schmelze beziehen sich meistens auf lamellare Phasen. So untersuchten z.B. Ehlich et al. das Diffusionsverhalten senkrecht bzw. parallel zur Grenzfläche zwischen den Mikrodomänen in Polystyrol - Polyisopren - Blockcopolymeren [13]. Auch Lodge et al. fanden für Lamellen anisotrope Diffusionskoeffizienten und machten Vorschläge für mögliche Mechanismen [14]. Zum Diffusionsverhalten sphärischer Blockcopolymer - Mizellen existieren Untersuchungen in selektiven niedermolekularen Lösungsmitteln [15],[16],[17], sowie Arbeiten zur Interdiffusion von Mizellen in eine reine Polymerphase [18],[19]. Über die Selbstdiffusion von Mizellen in polymerer Matrix wurde erst in den letzten Jahren berichtet. Schärtl et al. untersuchten die Diffusion in konzentrierten Blends (ca. 50 %) von PS - b - PI Blockcopolymeren in PI Matrix mit Molekulargewichten oberhalb der Verschlaufungsgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur [20]. Sie verwendeten dazu die zur Messung kleiner Diffusionskoeffizienten geeignete Forcierte Rayleigh Streuung (FRS), die auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde. Diese Methode nutzten auch Lodge et al. zur Untersuchung von PS - PI Blends in einer nicht verhakenden PI Matrix [21]. Beide Gruppen fanden zwei verschiedene Relaxations Prozesse, von denen der langsamere der Mizelldiffusion zugeordnet wurde. Eine neuere Untersuchung der Diffusion von markiertem Blockcopolymer in

Blockcopolymer - Homopolymer - Blends von Kramer et al. umfasst den gesamten Konzentrationsbereich bis hin zu reinem Blockcopolymer [22]. Die Messungen bei Temperaturen oberhalb des Glaspunktes des Kerns zeigten hierbei einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Diffusionsmechanismen. Bei höheren Konzentrationen beobachtet man statt der Brown'schen Diffusion der gesamten Mizellen aktiviertes Springen von Einzelketten zwischen den Domänen. Dieser Mechanismus wurde für reines Blockcopolymer bereits vorher angenommen [23] und durch Simulationen bestätigt [24].

Blockcopolymer diffundieren in phasenseparierten Blends mit sphärischer Struktur bis zu einer gewissen Konzentration also im mizellaren Verbund. Betrachtet man nun den Aufbau solcher Mizellen, eignen sie sich als Modell für verschiedene Systeme. Zum einen können Mizellen als Multiarm - Sterne oder sphärische Bürsten angesehen werden. Die Selbstassoziation ist hierbei ein gutes Mittel, Partikel mit großer Armzahl zu erhalten. Dabei sind Länge und Zahl der Arme durch Blocklänge und Blocklängenverhältnis einstellbar. Zudem ist durch Verwendung anionisch hergestellter Polymere eine hohe Einheitlichkeit sowohl in Aggregationszahl als auch in der Armlänge erreichbar. Dies ist zur Beobachtung dynamischer Prozesse von großer Bedeutung, da Länge und Zahl der Arme einen Einfluss auf die Dynamik haben. Das Interesse an der Diffusion von Sternen ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Es wurden verschiedene Modelle für die Diffusion verzweigter Polymere entwickelt. Diese reichen von Armreptation bis zu kollektiver Diffusion. Messungen von Vlassopoulos et al. [12],[25] ergaben in der Dynamischen Lichtstreuung und im Gradienten NMR für Sternmoleküle drei verschiedene Moden der Dynamik, die kooperative Diffusion der Arme, die Selbst - Diffusion des gesamten Sterns sowie einen Strukturmode, der durch lokale Ordnung hervorgerufen wird. Bei der Diffusion der Moleküle spielt neben der Armlänge auch die Zahl der Arme eine entscheidende Rolle [26]. Erhöht man die Armzahl so verlangsamt sich die Diffusion. Dies gilt jedoch nur bis zu einem Grenzwert. Überschreitet man eine kritische Armzahl, so wird die Diffusion durch weitere Arme nicht mehr beeinflusst. Die Sterne verhalten sich dann wie kompakte Partikel.

Durch dieses Verhalten ist es möglich, Blockcopolymer Mizellen auch als Kolloide zu betrachten. So zeigen sie beispielsweise ein analoges Phasenverhalten, denn die bei geringen Konzentrationen flüssiganaloge Anordnung geht bei höheren Konzentrationen in eine Struktur mit kristalliner Ordnung oder einen Glaszustand über [27],[28],[29]. Auch Diffusionsmessungen an Mizellen in einem selektiven Lösungsmittel zeigten eine kolloid - analoge Verlangsamung der Diffusion mit der Konzentration [30].

Für kolloidale Systeme ist das Wechselwirkungspotential eine wichtige Charakteristik, die sowohl das Phasenverhalten als auch die Dynamik dominierend beeinflusst. Viele Kolloide z.B. Mikrogele haben ein Harte - Kugel - Potential. Bereits bei Partikeln, bei denen durch Polymer - Adsorption die Aggregation sterisch verhindert wird, zeigt sich jedoch eine Abweichung vom Harte - Kugel - Verhalten. Bei Mizellen handelt es sich, da die Corona meist nicht so kompakt und daher eine Deformation durchaus möglich ist, um eher weiche Kugeln. Leibler und Pincus haben einen theoretischen Ansatz für das Paarpotential von Blockcopolymer Mizellen in polymerer Matrix hergeleitet [31]. Die Abstoßungskraft ist dabei abhängig von der Molmasse der umgebenden Matrix. Hat die Matrix ein hohes Molekulargewicht, so durchdringen sich Corona - und Matrixketten nicht (dry brush). Die Mizellen sind kompakte Kugeln in der umgebenden Matrix. Das resultierende Paarpotential zeigt einen kurzen steilen Anstieg bei Abständen in der Größenordnung des doppelten Radius, es ähnelt somit dem von harten Kugeln. Kurzkettige Homopolymere dagegen dringen in die Corona der Mizelle ein (wet brush). Dies führt zum Quellen der Mizelle, also zu einem größeren Radius, und zu einem weicherem Wechselwirkungspotential mit einer größeren Reichweite. Durch die Variation des Matrix - Molekulargewichts kann somit die Wechselwirkung zwischen den Mizellen und damit ihr Verhalten stufenlos variiert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik in Blockcopolymer - Homopolymer - Blends mit Molekulargewichten oberhalb der kritischen Molmasse für Verschlaufungen. Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren wurde so gewählt, das sich eine sphärische Mikrostruktur ausbildet. Das Homopolymer entspricht chemisch dem jeweils längeren Block, so dass es als hochmolekulares „Lösungsmittel“ angesehen werden kann. Ziel der Arbeit ist es, die theoretischen Vorhersagen zu überprüfen, und die erwartete Quellung erstmals im Experiment zu quantifizieren.

Im Rahmen der im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden in zwei verschiedenen Systemen unterschiedliche Parameter variiert. Zuerst wurde die Abhängigkeit der mizellaren Dynamik vom Molekulargewicht der homopolymeren Matrix beobachtet. Dazu wurden Blends aus einem Polystyrol - b - Polyisopren - Blockcopolymer (PS - b - PI) mit drei verschiedenen Polyisopren Matrix Polymeren verwendet. Die Länge der Matrix variierte dabei von Ketten, die kürzer sind als der Corona - Block des Copolymers, über Ketten vergleichbarer Länge bis hin zu längeren Ketten.

Das zweite System besteht aus zwei Blockcopolymeren mit unterschiedlich langem Kern - Block. Daraus resultieren jeweils Mizellen mit leicht unterschiedlichen Kernradien jedoch etwa gleicher Aggregationszahl. Die dadurch variierte Größe ist somit die Dichte der

Arme an der Oberfläche des Mizellkerns (Pfropf - Dichte). Auch hier wurden Blends mit verschiedenen Matrix Polymeren ($M_{\text{homo}} < M_{\text{block}}$) untersucht, da die Pfropf - Dichte auch einen Einfluss auf das Quellverhalten haben sollte [32].

Es wurden für beide Systeme Mischungen mit verschiedenem Blockcopolymergehalt untersucht. Da die Dynamik in diesen Blends sehr komplex ist, wurden zwei sehr unterschiedliche Methoden zur Beobachtung der Prozesse verwendet. Mittels Forcierter Rayleigh Streuung (FRS) wurde der Selbstdiffusionskoeffizient D_s der Mizellen gemessen. Dazu war es notwendig, die Blockcopolymere mit einem photoreaktiven Farbstoff zu markieren. Dies geschah durch Ankopplung des Farbstoffes an den Polystyrol - Block der Copolymere. Die dadurch erzielte Markierung der Mizellen im Kern stellt sicher, dass die Bewegung der gesamten Mizelle verfolgt wird und nicht etwa die Dynamik einzelner Arme. Bei der FRS wird die Bewegung auf einer relativ kleinen Längenskala betrachtet ($0,4 \mu\text{m} < d < 60 \mu\text{m}$). Als zweite Methode wurde die Dynamisch Mechanische Analyse herangezogen. Im Gegensatz zur FRS ist hier die Längenskala des Experiments verhältnismäßig groß. Sie können bis in die Größenordnung einiger Millimeter reichen. Ein weiterer gravierender Unterschied besteht in der Tatsache, dass hier die Prozesse durch Anregung mit einer äußeren Kraft hervorgerufen werden. Bei der FRS sollte die Dynamik durch die Meßmethode möglichst nicht beeinflusst sondern lediglich sichtbar gemacht werden.

Um die Ergebnisse der dynamischen Messungen besser interpretieren zu können, ist auch die Kenntnis der Struktur der Blends hilfreich. Daher wurden zur Strukturanalyse Röntgenkleinwinkel - Streuexperimente durchgeführt. Dadurch konnte zum einen die sphärische Mikrostruktur bestätigt werden. Aus der quantitative Analyse der Daten wurden die Kernradien der Mizellen bestimmt. Zum anderen erhält man aus dem Strukturfaktor Informationen über die relative Anordnung der Mizellen zueinander und evtl. auftretende Ordnung in den Blends, die die Dynamik beeinflusst. Die Röntgenstreuung liefert aufgrund des Kontrastes lediglich Informationen über den Mizellkern. Da jedoch die äußere Corona einen weitaus größeren Einfluss auf die Dynamik hat, wurden neben der Röntgenstreuung auch Neutronenkleinwinkel - Messungen im Kern und Schalenkontrast an einem Polystyrol - Polybutadien - Blockcopolymer System mit einer sehr kurzketigen Matrix durchgeführt. Aus den Experimente sollten Informationen über die Struktur und das Quellverhalten der Corona erhalten werden, um damit Rückschlüsse auf die in der Dynamik beobachteten Effekte ziehen zu können.

II THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Das strukturelle Verhalten von Blockcopolymeren in Lösung und Schmelze wurde bereits von vielen wissenschaftlichen Gruppen untersucht. Die Struktur der Mizellen steht in engem Zusammenhang mit ihren dynamischen Eigenschaften. Daher werden im folgenden Kapitel einige Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie theoretischer Überlegungen vorgestellt.

II.1 Mizellare Systeme

Verschiedene Polymere sind in den häufigsten Fällen zueinander inkompatibel. Bei der Mischung zweier Polymere tritt daher Phasenseparation auf. Bei Blockcopolymeren sind die Polymerketten jedoch chemisch miteinander verknüpft, und eine makroskopische Entmischung ist nicht möglich. Die Unverträglichkeit führt hier zur Entmischung auf mikroskopischer Skala, zur sogenannten Mikrophasenseparation.

II.1.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Bei der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren entstehen verschiedene Strukturen, die hauptsächlich von der Zusammensetzung des Polymers abhängen. Die Abhängigkeit der Struktur vom Blocklängenverhältnis ist in Abb. 1 für Blockcopolymeren aus Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) dargestellt.

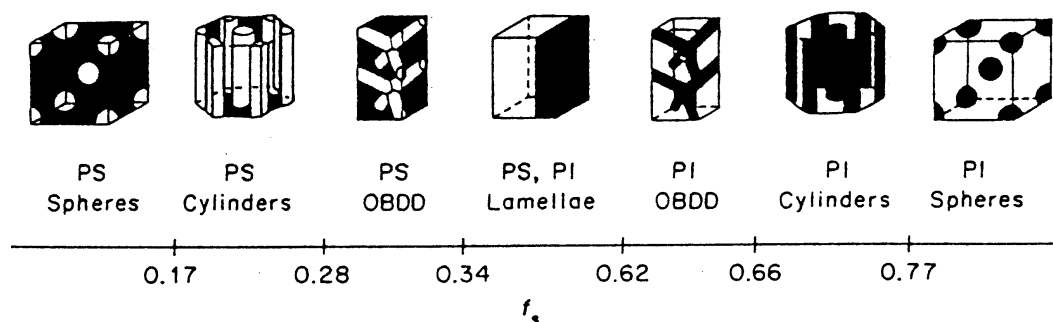


Abb. 1 Bei der Mikrophasenseparation auftretende Strukturen am Beispiel PS - PI (entnommen aus [8]); $f_s = \phi_{PS}$

Sind die Blöcke von annähernd gleicher Länge, so bilden sich Lamellen aus. Bei zunehmender Asymmetrie findet zuerst ein Übergang zu einer bikontinuierlichen Phase statt,

die dann in eine hexagonale Anordnung von Zylindern übergeht. Bei kleinen Blocklängenverhältnissen bilden sich schließlich sphärische Mizellen aus, die sich in einem innenzentrierten kubischen Gitter anordnen [7],[8].

Die Morphologie des Polymers kann auch durch Mischen mit einem Homopolymer beeinflusst werden. Durch das Homopolymer wird der Anteil eines Polymers so weit erhöht, dass eine Umwandlung stattfindet. So ist es möglich, ein symmetrisches Blockcopolymer durch Zugabe eines Homopolymers von einer lamellaren Struktur in Zylinder und sogar in sphärische Mizellen zu überführen. Dabei spielt jedoch nicht nur die Menge des zugegebenen Homopolymers sondern auch dessen Molekulargewicht eine entscheidende Rolle. Kleinere Homopolymere haben einen größeren Effekt [33],[34].

II.1.2 Quellverhalten in Blockcopolymer – Homopolymer - Blends

Mit der Molmasse des Homopolymers verändert sich dessen Mischbarkeit mit dem entsprechenden Block des Copolymers. Je kürzer die Kette des Homopolymers im Vergleich zum Block ist, desto besser ist die Mischbarkeit. Homopolymere mit kleinerer Molmasse quellen den Bereich des entsprechenden Blockes auf (wet brush) [35]. Erhöht man das Molekulargewicht, so findet eine kontinuierliche Entmischung von Homopolymer - und Blockcopolymer - Ketten statt, bis schließlich kein Homopolymer mehr zwischen die Ketten des Blockcopolymers eindringt (dry brush). Dies ist nach theoretischen Vorhersagen der Fall, wenn das Homopolymer die Kettenlänge des Blocks erreicht bzw. überschritten hat [36],[37], was auch experimentell bestätigt werden konnte [38].

Dieser Effekt ist rein entropischer Natur, da es sich um chemisch identische Polymere handelt. Durch das Eindringen des Homopolymers werden die Ketten des Blockcopolymers gestreckt. Dies bedeutet einen Verlust an Konformations - Entropie. Dem wirkt jedoch der Gewinn an translatorischer Entropie der Homopolymerketten entgegen. Die Homopolymerketten haben mehr Anordnungsmöglichkeiten, da sie sich durch Eindringen in die Mizellcorona auf ein größeres Volumen verteilen. Da die Zahl der Ketten pro Volumen mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, wird dieser Entropiegewinn jedoch um so geringer, je größer die Ketten sind, was zu dem oben beschriebenen Effekt führt.

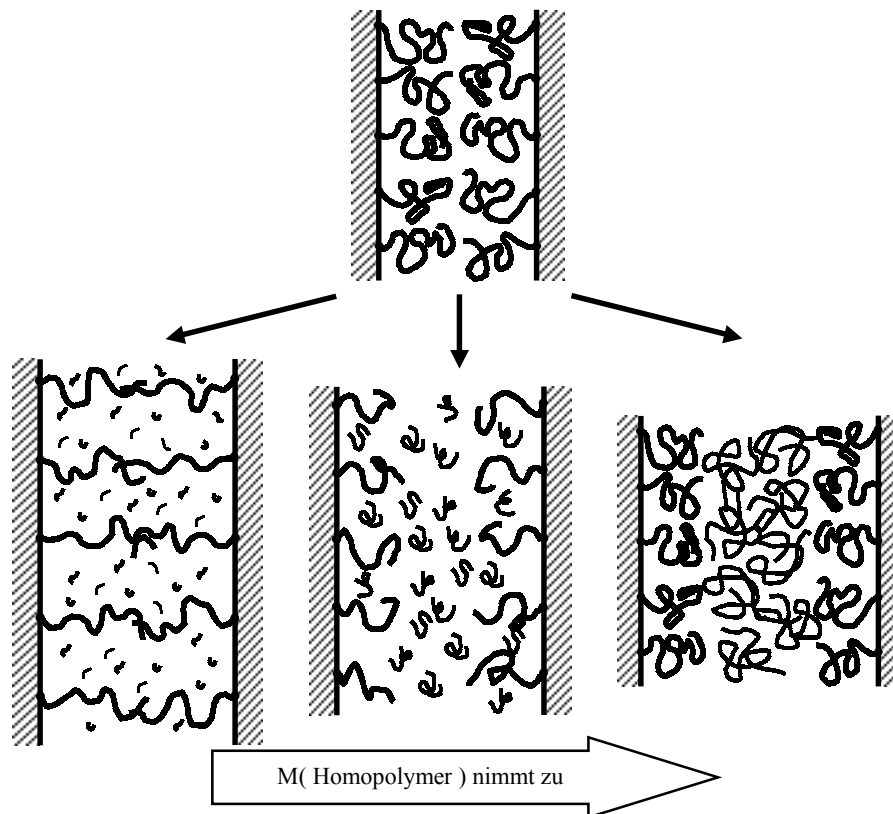


Abb. 2 Schematische Darstellung des Quellungsverhaltes in Blockcopolymer - Homopolymer - Blends für verschiedene Homopolymer - Molmassen

II.1.3 Kritische Mizellkonzentration (cmc)

Die Mikrophasenseparation in Blends von Blockcopolymeren mit Homopolymeren ist, wie in Kap. II.1.1 bereits erwähnt, von der Konzentration des Blockcopolymeren abhängig. Dies äußert sich nicht nur in einer Veränderung der Struktur. Bei sehr geringen Blockcopolymer Konzentrationen findet gar keine Mikrophasenseparation mehr statt. Die Konzentration, ab der Aggregation zu beobachten ist, nennt man kritische Mizellkonzentration (cmc). Oberhalb der cmc werden alle zusätzlichen Blockcopolymerketten in Mizellen eingebaut.

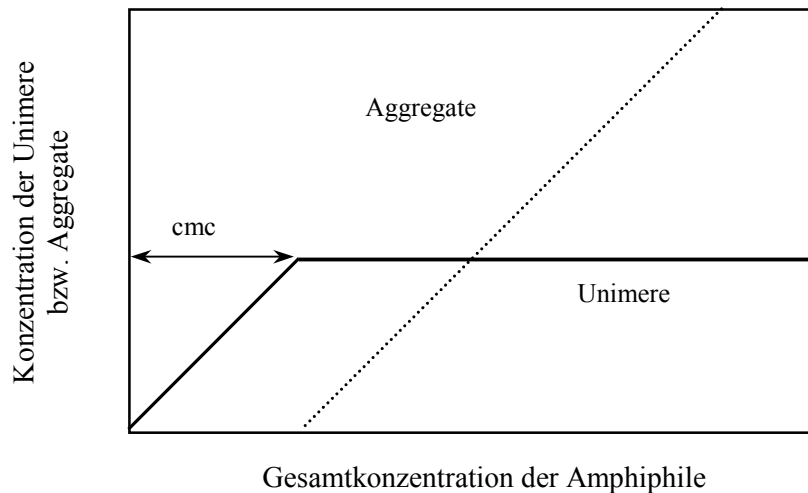


Abb. 3 Entwicklung der Konzentration der Unimere und Aggregate mit der Amphiphil-Konzentration

Abb. 3 zeigt die Entwicklung der Konzentration der Aggregate bzw. Unimere mit steigender Gesamtkonzentration, wie er für niedermolekulare Amphiphile gefunden wird. Für Copolymerlösungen lässt sich die cmc nicht so eindeutig definieren. Man findet hier einen Übergangsbereich, in dem zwar schon Mizellen vorliegen, die Konzentration der Einzelketten jedoch noch nicht konstant ist [39],[40].

Die cmc ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Unverträglichkeit der Polymere ist ein sehr entscheidendes Kriterium. Je unverträglicher die beiden Polymere sind, desto kleiner ist die cmc. Die Unverträglichkeit ist von der Art des Polymers und zudem stark von der Molmasse abhängig. Größere Ketten neigen stärker zur Phasenseparation als kurze Polymere. Theoretische Betrachtungen [39],[41] haben ergeben, dass in Blends mit Homopolymeren auch deren Molekulargewicht einen Einfluss hat. Verwendet man höhermolekulare Homopolymere, so ist die cmc niedriger.

II.1.4 Struktur der Mizellcorona

Betrachtet man die Mizelle genauer, so lässt sie sich in zwei Bereiche unterteilen. Der mit dem Lösungsmittel unverträgliche Block bildet den inneren Kern der Mizelle. Das Polymer liegt hier kollabiert vor und hat eine konstante Dichte. Der zweite Block bildet um den Kern herum die sogenannte Corona. Die Struktur dieser Corona hängt stark von der Länge des Blocks aber auch vom Lösungsmittel bzw. in Blends vom Homopolymer ab.

Betrachtet man Mizellen mit im Vergleich zum Kern sehr dünner Schale ($R_{\text{Kern}} \approx R_{\text{ges}}$, Abb. 4 a) so kann die Dichte der Corona als annähernd konstant angesehen werden. Die Krümmung der Oberfläche ist hier so gering, dass die Struktur der einer planaren Bürste vergleichbar ist [42].

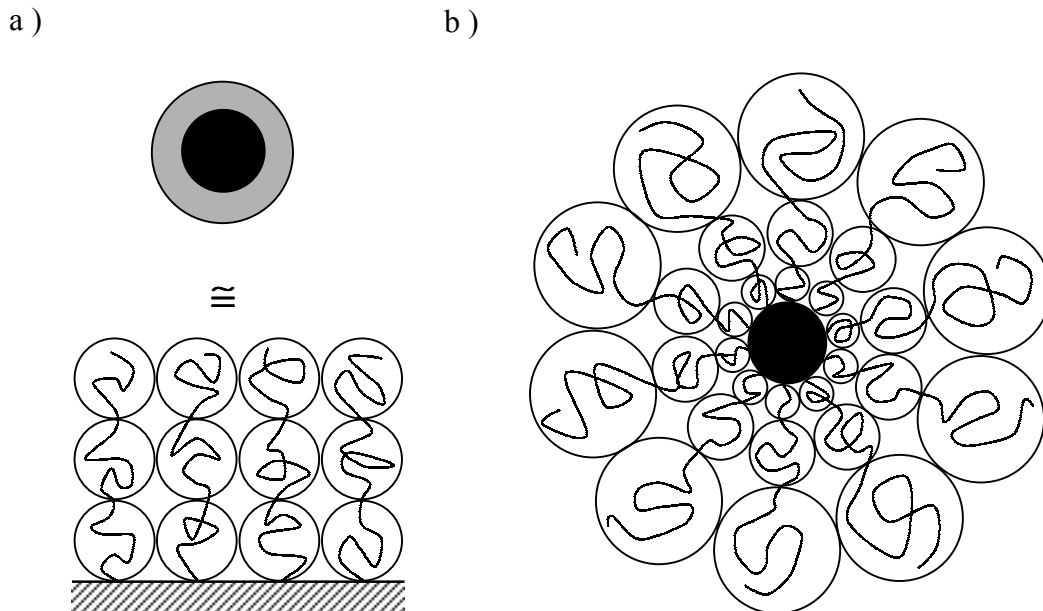


Abb. 4 Darstellung der Mizellstruktur, a) einfacher Kern - Schale - Aufbau, entspricht planarer Bürste ($R_{\text{Kern}} \approx R_{\text{ges}}$), b) Blob - Modell nach Daoud und Cotton ($R_{\text{Kern}} \ll R_{\text{ges}}$) [43]

Für den Fall, dass der Kern klein ist im Vergleich zur Gesamtgröße der Mizelle ($R_{\text{Kern}} \ll R_{\text{ges}}$) kann die Dichte der Corona nicht mehr als konstant angenommen werden. Die Mizelle gleicht nun eher einem Sternmolekül. Die Ketten sind radial um den Kern angeordnet, damit nimmt die Segmentkonzentration nach außen ab. Zur Beschreibung sternförmiger Polymere haben Daoud und Cotton ein Modell entwickelt, das dies berücksichtigt [43].

Diesem Modell liegt die Vorstellung zu Grunde, dass es möglich ist die Ketten des Sterns in sogenannte Blobs zu unterteilen. Innerhalb dieser Regionen verhalten sich die Arme des Sterns wie freie Ketten in Lösung. Die Größe der Blobs hängt nun von der lokalen Konzentration der Kettensegmente ab. Je kleiner die Konzentration, desto größer ist der Bereich, in dem sich die Ketten wie Einzelketten verhalten. Für Sterne nimmt daher die Blobgröße ξ radial nach außen hin zu, wie in Abb. 4 b) dargestellt ist. Für Sterne, bei denen die Arme in einem einzigen Punkt verknüpft sind, kann ξ so klein werden, dass der Blob nur

noch ein einzelnes Segment beinhaltet. Bei Mizellen mit einem endlichen Kernradius hängt die Blobgröße der innersten Schicht von der Aggregationszahl f und dem Kernradius ab.

$$\xi = \frac{R_{\text{Kern}}}{\sqrt{f}} \quad (1)$$

Das Dichteprofil $\rho(r)$, dass sich aus diesem Modell für den äußeren Bereich von Sternen in niedermolekularem Lösungsmittel ergibt, hängt über ein Potenzgesetz vom Abstand zum Zentrum des Sterns ab.

$$\rho(r) \propto r^{-4/3} \quad (2)$$

Wie schon in Kap.II.1.2 beschrieben, hängt nun das Quellverhalten der Mizellcorona und damit das Dichteprofil von der Größe der Lösungsmittelpartikel ab. In Blends ist daher damit zu rechnen, dass der Exponent $(-4/3)$ für eine polymere Matrix nicht erreicht wird. Für Bürsten findet man mit zunehmender Molmasse des Matrix Polymers eine Annäherung an eine Corona mit konstanter Dichte [37]. Dieser Übergang von einer kompakten Mizelle zu einem Stern kann, wie Willner et al. [44] gezeigt haben, durch ein verallgemeinertes Potenzgesetz der folgenden Form beschrieben werden:

$$\rho(r) \propto r^{-x} / (1 + \exp[(r - R_M)/\sigma]) \quad (3)$$

Eine reine hyperbolische Funktion r^{-x} wäre aufgrund der endlichen Länge der Polymere physikalisch nicht sinnvoll. Daher wurde zum Abbruch des Profils beim Radius R_M die sogenannte Fermi - Funktion im Nenner eingeführt. Der Parameter σ gibt die Breite der Zone an, in der das Profil schneller als r^{-x} auf Null abfällt. Für $x = 4/3$ erhält man den oben beschriebenen Grenzfall des Sterns in niedermolekularem Lösungsmittel. Wird x sehr klein ($x \approx 0$), so dominiert die Fermi Funktion im Nenner den Funktionsverlauf, und man erhält in Abhängigkeit von σ ein beim Radius R_M mehr oder weniger schnell von einer konstanten Dichte auf Null abfallendes Dichteprofil. Abb. 5 zeigt zwei mögliche Beispiele für die eben genannten Grenzfälle und einen Zwischenzustand. Wie man in Abb. 5 sehen kann, entspricht der Radius R_M aus dem Dichteprofil nicht exakt dem Mizellradius. Es handelt sich, rein mathematisch, um die Lage des Wendepunktes der Fermi - Funktion. Der Gesamtradius der Mizelle ist größer als R_M , da die Segmentdichte am Abstand $r = R_M$ noch nicht auf Null abgefallen ist. Der Unterschied zwischen dem Mizellradius und R_M hängt dabei vom Parameter σ ab.

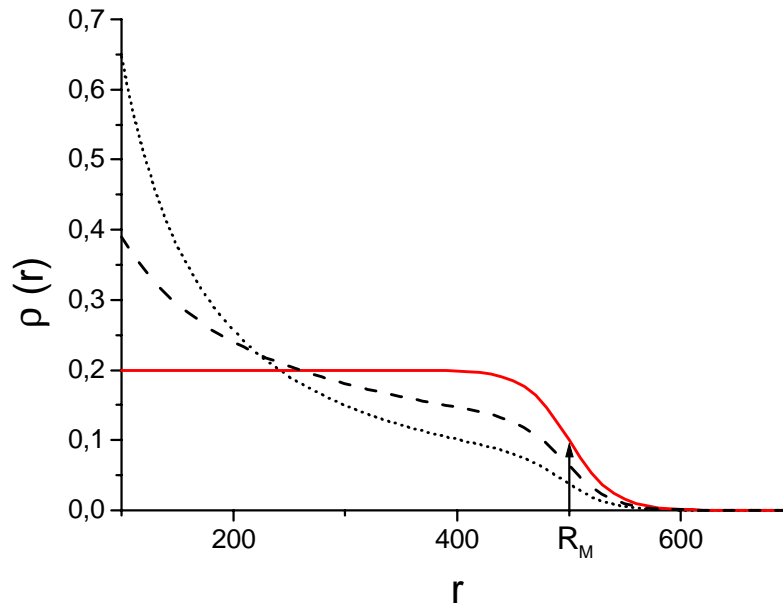


Abb. 5 Mögliche Segmentdichteprofile $\rho(r)$ für eine Mizelle mit Radius $R_M = 500$, für $x = 4/3$ (Stern - gepunktete Linie), $x = 0,7$ (Zwischenstufe - gestrichelte Linie) und $x \approx 0$ (kompakte Corona - durchgezogene Linie); $\sigma = 20$

II.1.5 Intermizellare Wechselwirkungen

Bei geringen Konzentrationen sind die Abstände zwischen den Mizellen so groß, dass die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigbar klein ist. In höherkonzentrierten Blends jedoch haben die Kräfte, die zwischen den Partikeln auftreten, einen großen Einfluss auf ihre Dynamik. Das Wechselwirkungspotential ist dabei abhängig von verschiedenen Parametern. Leibler und Pincus entwickelten ein Modell für intermizellare Wechselwirkungen aufgrund entropischer Effekte [31]. Bei geringerem Abstand wird der Entropiegewinn durch in die Corona eindringende Homopolymerketten verringert, da sich die Mizellen durchdringen. Dies resultiert in einem rein repulsiven Potential, das von der Molmasse des Homopolymers abhängt. Je kleiner das Homopolymer, desto weicher und langreichweitiger wird das Wechselwirkungspotential.

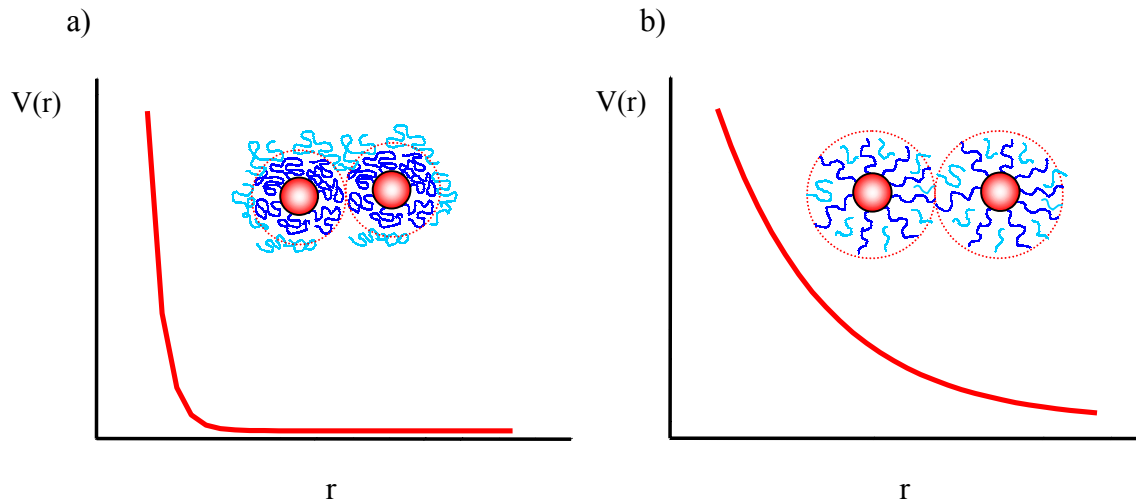


Abb. 6 Variation des Wechselwirkungspotentials mit dem Matrix Molekulargewicht a) lange Matrix; b) kurze Matrix

Neuere Überlegungen zu planaren Bürsten [32],[45] haben ergeben, dass bei Matrixpolymeren oberhalb einer kritischen Länge auch Attraktion zwischen den Mizellen auftritt. Dies kann zu einer Phasenseparation von Matrix und Mizellen führen. Auch dieser Effekt ist entropisch begründet. Die Mischung der Arme untereinander ist günstiger als das Eindringen von Homopolymer. Daher wird das Homopolymer aus der mizellaren Phase ausgeschlossen. Neben dem Molekulargewicht der Matrix spielt auch die Pfropf - Dichte eine entscheidende Rolle. Für höhere Dichten setzt die attraktive Wechselwirkung bereits bei kleineren Kettenlängen ein [32].

II.2 Diffusion

Die untersuchten Blockcopolymer Systeme bilden einen Übergang zwischen harten Kugeln und Sternmolekülen, wobei das Verhalten durch die Wahl der Polymere sehr stark beeinflusst werden kann. Eine genaue Einordnung des Diffusionsverhaltens konnte bisher noch nicht vorgenommen werden. Im folgenden Abschnitt sollen die bereits gut bekannten Modelle für die Diffusion von Polymerketten und Kolloiden (harte Kugeln) sowie die bisher diskutierten Modelle der Sterndiffusion kurz vorgestellt werden.

Allgemein wird die Diffusion durch die zwei Fick'schen Gesetze beschrieben. Das erste Fick'sche Gesetz stellt die Teilchenstromdichte $j(x)$ in Abhängigkeit vom zeitlich konstanten Konzentrationsgradienten dc / dx dar:

$$j(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (4)$$

Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D . Für sich mit der Zeit ändernde Gradienten erhält man unter Berücksichtigung der Massenerhaltung (geschlossenes System) das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Viskosität η des umgebenden Mediums, der Größe und Gestalt der diffundierenden Partikel und der Temperatur T . Für den Diffusionskoeffizienten kugelförmiger Teilchen gilt die Stokes - Einstein - Beziehung.

$$D = \frac{kT}{n\pi\eta R_h} \quad (6)$$

R_h : hydrodynamischer Radius

k : Boltzmann Konstante

$n = 4$ (slip - boundary) bzw. $n = 6$ (stick - boundary) (siehe Text)

Die Konstante n hängt vom Größenverhältnis der diffundierenden Partikel in Relation zur Umgebung ab. Ist die Größe der Matrix Partikel in der gleichen Größenordnung wie die der diffundierenden Teilchen, gilt $n = 4$. Man bezeichnet dies als „slip - boundary“ - Bedingung, da in diesem Fall Partikel und Lösungsmittel unabhängig voneinander diffundieren. Sind die diffundierenden Teilchen größer als die Matrix hat man „stick - boundary“ - Bedingungen ($n = 6$). Hier diffundiert das gelöste Teilchen mit einer Hydrathülle, es „kleben“ Lösungsmittelmoleküle am eigentlichen Partikel, was die Diffusion

verlangsamt (größeres n). Auch für nicht kugelförmige Teilchen ist es üblich, über Glg. (6) einen kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius R_h zu ermitteln, der je nach der wirklichen Form der Teilchen mehr oder weniger mit der tatsächlichen Größe der Teilchen übereinstimmt.

II.2.1 Diffusion von Kolloiden

Die Polymermizellen verhalten sich ab einer bestimmten Armzahl wie Kolloidpartikel. Die Selbstdiffusion solcher Teilchen in verdünnten Lösungen wird durch die Brown'sche Molekularbewegung hervorgerufen [46],[47]. Die Bewegungsgleichung dieser Dynamik lautet nach Langevin

$$m \frac{\partial^2 x(t)}{\partial t^2} = -f \frac{\partial x(t)}{\partial t} + F_{\text{stat}}(t) \quad (7)$$

m : Masse des Teilchens

x : Ortskoordinate

f : Reibungskoeffizient

F_{stat} : statistische Kraft durch Lösungsmittelstöße

Die Teilchen erfahren also eine Dämpfung (f) und eine Antriebskraft F_{stat} , die beide durch statistische Molekülstöße mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden. Da die treibende Kraft statistischen Ursprungs ist, resultiert aus der Brown'schen Molekularbewegung eine Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung für die in der Zeit t zurückgelegte Strecke $w(x,t)$, die die Form einer Gaußverteilung hat.

$$w(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (8)$$

Diese Gaußverteilung gehorcht der Anfangsbedingung, dass sich das Teilchen zum Zeitpunkt $t=0$ am Ort $x=0$ befindet. Sie erfüllt ebenfalls das 2. Fick'sche Gesetz der Diffusion (5), was gefordert werden muss, da es sich bei dem Prozess um einen diffusiven Vorgang handelt. Der Diffusionskoeffizient ist durch die Stokes - Einstein Beziehung ($n = 6$) (6) gegeben. Die Verteilung $w(x,t)$ lässt sich durch ein System von N mit je einem Teilchen gefüllten Röhren veranschaulichen, für die jeweils die oben genannte Anfangsbedingung gilt. Betrachtet man nun die Orte der Teilchen in jeder Röhre zum Zeitpunkt t , erhält man durch die statistische Bewegung unterschiedliche Wegstrecken x mit verschiedenen relativen Häufigkeiten.

Aus dieser Wahrscheinlichkeitsdichte kann man die mittlere Verschiebung $\langle x \rangle$ sowie das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ ermitteln:

$$\langle x \rangle = 0 \quad (9)$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (10)$$

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf den eindimensionalen Fall. Sie lassen sich jedoch auf n Dimensionen verallgemeinern.

$$\langle r^2 \rangle = 2nDt \quad (11)$$

$n = 1 - 3$: Zahl der Dimensionen

In konzentrierteren Kolloiddispersionen treten neben der rein durch das Lösungsmittel verursachten statistischen Kraft zusätzlich interpartikuläre Wechselwirkungen auf, die die Bewegung der Teilchen beeinflussen. Die Auftragung von $\langle x^2 \rangle$ als Funktion der Zeit liefert nicht mehr im gesamten Zeitbereich das nach Glg.(10) erwartete lineare Verhalten. Bei kleinen Zeitintervallen erhält man bei Abwesenheit hydrodynamischer Wechselwirkungen (s.u.) weiterhin den Diffusionskoeffizienten der Brown'schen Bewegung. Für längere Zeiten gewinnen die Kräfte zwischen den Partikeln immer mehr an Bedeutung. Beobachtet man das Verschiebungsquadrat für größere Intervalle, so geht diese Gerade nach einem Übergangsbereich in einen zweiten linearen Abschnitt mit geringerer Steigung über. Dabei ist zu bemerken, dass für die meisten Systeme der Langzeitdiffusionsbereich schon nach sehr kurzen Zeiten erreicht ist. Diese Zeit wird auch Strukturrelaxationszeit τ genannt und kann aus dem Diffusionskoeffizienten D abgeschätzt werden. Die Abschätzung ergibt sich aus der Vorstellung, dass sich das Teilchen in einem von umgebenden Partikeln aufgebauten Käfig befindet. Für $t < \tau$ bewegt sich das Teilchen innerhalb dieses Käfigs. Für längere Zeiten wird die Diffusion durch den Käfig behindert und somit langsamer.

$$\tau = \frac{4R_h^2}{D} \quad (12)$$

Der aus der zweiten Steigung für $t > \tau$ errechenbare Diffusionskoeffizient wird Langzeitselbstdiffusionskoeffizient $D_{S,L}$ genannt. Da die Wechselwirkungen vom Abstand der Teilchen abhängen beobachtet man für $D_{S,L}$ eine Konzentrationsabhängigkeit.

Berücksichtigt man neben der direkten Wechselwirkung zwischen den Teilchen noch die hydrodynamische Wechselwirkung, bei der die Partikel indirekt über die aus der

Bewegung entstehende Strömung miteinander gekoppelt werden, weicht der Diffusionskoeffizient auch für kurze Zeiten von D_0 ab. Man unterscheidet auch hier Lang- und Kurzzeitdiffusionskoeffizienten, $D_{s,L}$ und $D_{s,s}$.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Langzeitdiffusion wird gut durch die phänomenologische Theorie des Freien Volumens beschrieben [48]. Als freies Volumen bezeichnet man den Teil des makroskopischen Volumens von Festkörpern oder Flüssigkeiten, der von keinem Teil des Moleküls oder Partikels eingenommen werden kann. Der Theorie liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die Beweglichkeit der Teilchen mit abnehmendem freien Volumen, d.h. in kolloidalen Systemen mit wachsendem Volumenbruch ϕ , abnimmt. Die Basisgleichung der Theorie ist die Doolittle Gleichung (13).

$$D(\phi) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\kappa}{\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_0}}\right) \quad (13)$$

Sie beschreibt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D vom Volumenbruch der Teilchen ϕ . D_0 ist der Diffusionskoeffizient in idealer Verdünnung, ϕ_0 der Volumenbruch, bei dem jegliche Bewegung eingefroren ist, und κ ein Parameter, der ein Maß für die Weichheit des Wechselwirkungspotentials ist (je größer κ desto weicher die Partikel). Für harte Kugeln wurden in Simulation [49] und Experiment [50] die Werte $\phi_0 = 0,64$ und $\kappa = 1,6$ gefunden.

II.2.2 Diffusion von Polymerketten

Bisher wurde die Schwerpunktdynamik kompakter Teilchen betrachtet. Die Diffusion von Polymeren ist komplexer, da neben der Diffusion des Schwerpunkts auch die Dynamik der einzelnen Kettensegmente eine wichtige Rolle spielt. Die Diffusion von Makromolekülen ist neben der Abhängigkeit von der Temperatur und der Viskosität des Mediums auch von der Molmasse des Polymers abhängig. Dabei muss man zwischen verhakenden und nicht verhakenden Ketten unterscheiden [51].

Die Diffusion von Ketten mit niedrigem Molekulargewicht ($M < M_c$, M_c - kritisches Molekulargewicht) in polymerer Schmelze wird durch das Rouse - Modell [52] beschrieben. Die Makromoleküle werden hierbei in Segmente unterteilt, die frei gegeneinander drehbar und in der „random walk“ - Statistik angeordnet sind. Unter diesen Bedingungen erhält man für D und η folgende Abhängigkeit vom Molekulargewicht:

$$\eta \sim M \quad ; \quad D \sim M^{-1} \quad (14)$$

Bei Molekulargewichten oberhalb der Verhakungsgrenze ($M > M_e$; M_e - Verhakungsmolekulargewicht) treten temporäre Verschlaufungen auf, die die Ketten physikalisch vernetzen, und so zu einer zusätzlichen bewegungshemmenden Wechselwirkung führen. Der Wert M_e hängt maßgeblich von der Struktur des Polymers ab, da Seitenketten einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Ketten haben. Typische Werte sind z.B. $M_e = 14000$ g/mol für ataktisches Polystyrol, $M_e = 6000$ g/mol für 1,4 - Polyisopren oder $M_e = 2500$ g/mol für 1,4 - Polybutadien [53]. Ein solches Netzwerk wird durch die Korrelationslänge L_c charakterisiert, die dem Abstand zwischen zwei Netzpunkten entspricht.

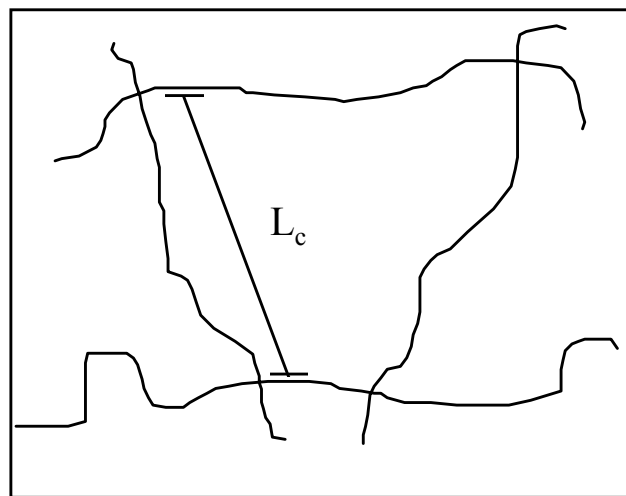


Abb. 7 schematische Darstellung eines durch Verschlaufungen vernetzten Polymers

Diese Systeme können durch das Reptations - Modell [54] beschrieben werden. Ist die physikalische Vernetzung langlebig im Vergleich zur Diffusion, so ist die Kette gezwungen, sich entlang ihrer Kontur durch eine Röhre zu bewegen, die durch die Vernetzungspunkte der umgebenden Ketten gebildet wird.

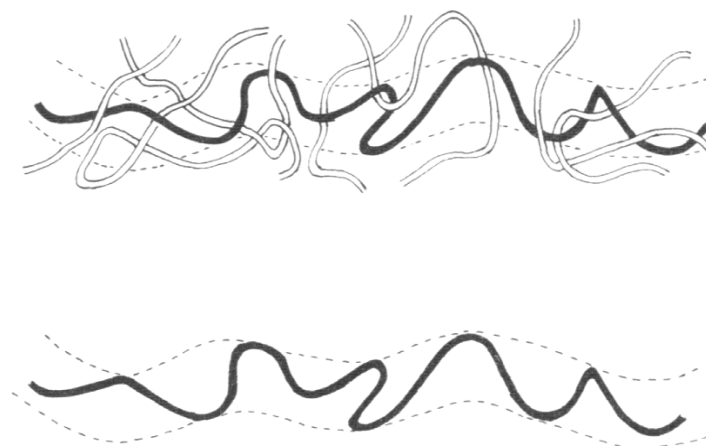


Abb. 8 Darstellung der Reptation einer Polymerkette, entnommen aus [51]

Die theoretischen Berechnungen ergeben für Polymerschmelzen verschlaufte Ketten die folgende Molekulargewichtsabhängigkeit :

$$\eta \sim M^3 ; D \sim M^{-2} \quad (15)$$

Experimentell ergab sich jedoch für η statt des Skalierungsfaktors 3 eine Skalierung mit $M^{3,4}$. Die Vorhersage für den Diffusionskoeffizienten konnte dagegen bestätigt werden.

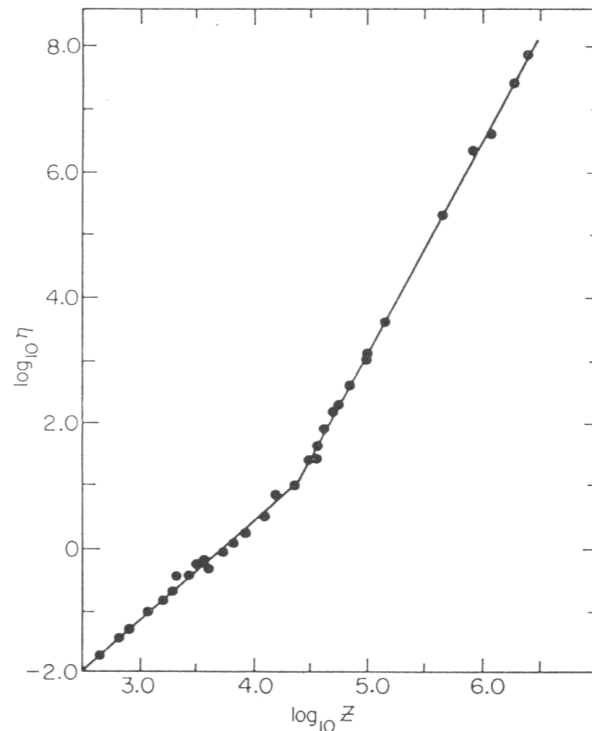


Abb. 9 Abhängigkeit der Nullscherviskosität η vom Molekulargewicht ,entnommen aus [51]

II.2.3 Diffusion von Sternmolekülen

Im Gegensatz zur Diffusion von unverzweigten Polymerketten ist die Diffusion von Sternmolekülen noch nicht so gut verstanden. Die Diffusion verzweigter Ketten in Lösung verläuft bei hohen Konzentrationen bereits ab einer Armzahl $f = 3$ deutlich langsamer als für eine lineare Kette vergleichbarer Molmasse [55]. Es existieren verschiedene Vorstellungen, wie die Bewegung von Sternmolekülen verläuft. Die theoretischen Betrachtungen von Klein [56] und Graessley [57] basieren auf dem Postulat, dass sich bis auf zwei Arme alle Ketten zum Verzweigungspunkt zurückziehen müssen, bis eine Reptation nach dem in Kap. II.2.2 beschriebenen Modell stattfinden kann. Durchgeführte Messungen [37] zeigen jedoch, dass diese Annahme für größere Armzahlen ($n > 3$) nicht gemacht werden kann. Es zeigt sich für

Sternmoleküle mit 3 - 12 Armen eine geringere Abhängigkeit der Diffusion von der Armzahl, als nach [56] und [57] zu erwarten wäre. Vielmehr lassen sich die Ergebnisse mit einem Modell erklären, dem nur die Retraktion eines einzelnen Armes zugrunde liegt [58]. Neuere Modelle [59] gehen davon aus, dass für Multiarmsterne eine kritische Armzahl existiert, oberhalb derer keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Armzahl mehr zu beobachten ist, sondern die Diffusion nur noch durch die Länge von Armen und Matrix beeinflusst wird. Bezüglich dieser Abhängigkeit konnten jedoch aus den bisher veröffentlichten Diffusionsmessungen noch keine detaillierten Schlüsse gezogen werden. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass die Diffusion in (im Verhältnis zur Armlänge) kurzkettiger Matrix langsamer verläuft, als nach Glg. (6) unter Berücksichtigung der Viskositätsunterschiede (aufgrund der unterschiedlichen Matrixpolymere) zu erwarten wäre [20]. Als Erklärung dieses Verhaltens wurde angenommen, dass die Mizellen als isolierte Gebilde (ähnlich Kolloiden) diffundieren und nur unwesentlich mit der umgebenden Matrix verschlaufen. Die Verlangsamung in der kurzkettigen Matrix erfolgt durch das Quellen der Corona und den dadurch zunehmenden Radius der Teilchen (vgl. II.1.2)

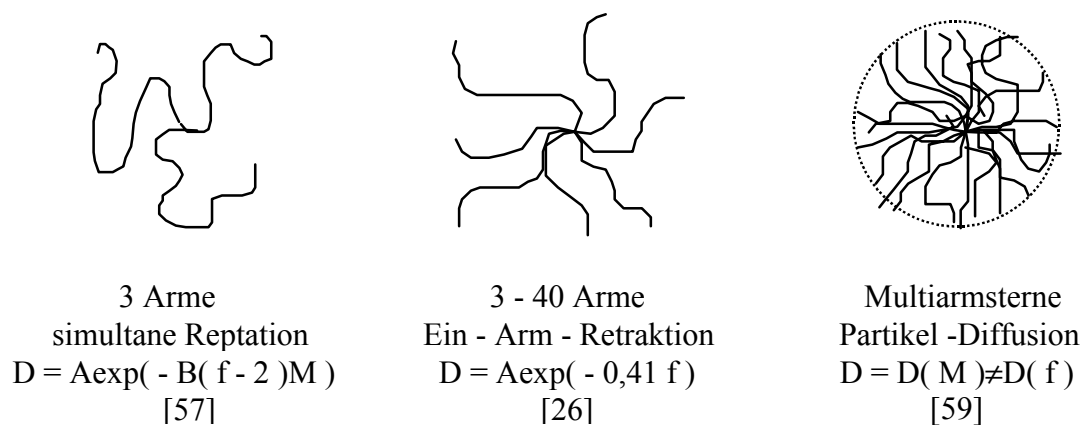


Abb. 10 Zusammenfassung der Modelle zur Beschreibung der Sterndiffusion

(f = Armzahl ; M = Armlänge ; A, B = systemabhängige Konstanten)

II.3 Viskoelastische Eigenschaften

Bei der Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften erhält man Informationen über das makroskopische Fließverhalten der Polymere. Es ist jedoch möglich aus den Messungen Rückschlüsse auf die mikroskopischen Eigenschaften der Probe zu ziehen.

II.3.1 Hookscher Körper und Newton'sche Flüssigkeit als Grenzfälle

Es existieren zwei ideale Grenzfälle, deren mechanische Eigenschaften exakt beschrieben werden können: die Newton'sche Flüssigkeit und der ideal elastische Hook'sche Körper. Betrachtet man die eindimensionale Scherung (Abb. 11), ist bei einem Scherwinkel α die Scherung γ definiert als

$$\gamma = \tan \alpha \quad (16)$$

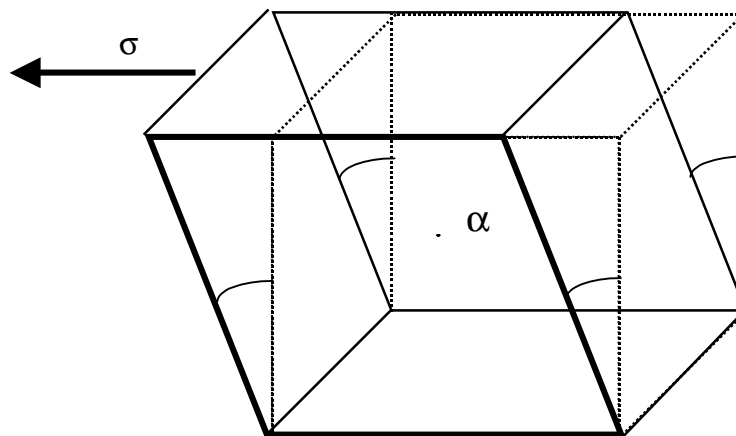


Abb. 11 Schematische Darstellung der Scherung eines Quaders

Handelt es sich um einen ideal elastischen Körper, so ist die Scherspannung σ proportional der durch sie hervorgerufenen Scherung γ (Hook'sches Gesetz). Die Proportionalitätskonstante ist der sogenannte Schermodul G .

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (17)$$

Für eine ideale Flüssigkeit gilt dagegen das Newton'sche Gesetz.

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t}(t) \quad (18)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen der Scherspannung σ und der Scherrate $\partial \gamma / \partial t$ ist die Viskosität η der Flüssigkeit.

II.3.2 Viskoelastische Körper

Polymere lassen sich durch keinen dieser Spezialfälle beschreiben. Sie sind sogenannte viskoelastische Materialien, die sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten zeigen. Zur Beschreibung der Eigenschaften von Polymeren wurden daher verschiedene Modelle entwickelt, die aus „Reihen - “ und „Parallelschaltungen“ von Hook'schen und Newton'schen Elementen bestehen. Die zwei einfachsten Modelle sind das Maxwell - Element (Reihenschaltung einer Newton'schen Flüssigkeit mit einem elastischen Festkörper) und das Voigt - Kelvin Modell (parallele Anordnung).

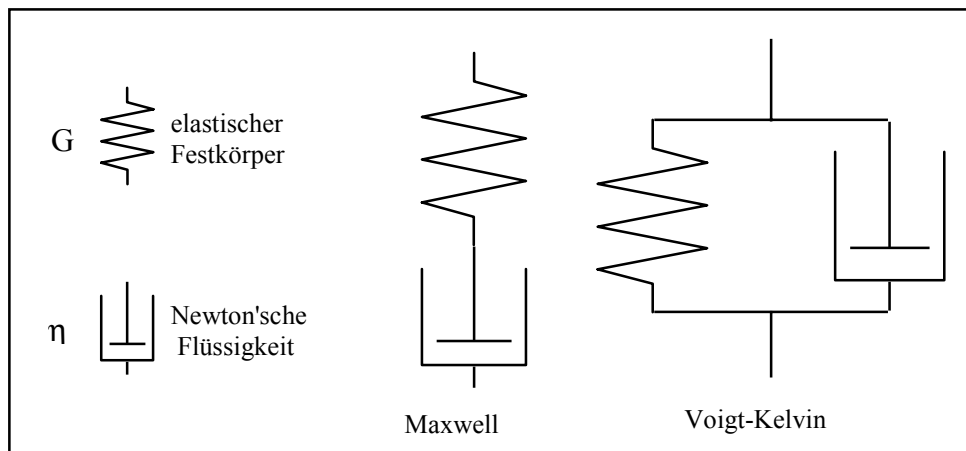


Abb. 12 einfache Modelle zur Beschreibung viskoelastischer Körper

Diese Modelle beschreiben das viskoelastische Verhalten jedoch nicht sehr gut. Es ist z.B. von der Art des Experimentes abhängig, welches Modell die Eigenschaften eines Polymers besser charakterisiert. So liefert bei Spannungsrelaxation ($\gamma(t) = \text{const.}$, Beobachtung von $\sigma(t)$) das Maxwell - Modell sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wogegen bei der Untersuchung des Kriechverhaltens ($\sigma(t) = \text{const.}$, Beobachtung von $\gamma(t)$) das Voigt - Kelvin Modell die Resultate besser beschreibt [60].

Durch weitere Kombination dieser Modelle lassen sich noch einige komplexere Modelle aufbauen. Ich möchte hier noch auf das sogenannte verallgemeinerte Maxwell - Modell eingehen, da es in der Beschreibung von Relaxationsprozessen Anwendung findet, die auch in dieser Arbeit untersucht wurden. Hierbei handelt es sich um die parallele Anordnung von mehreren Maxwell - Elementen [61].

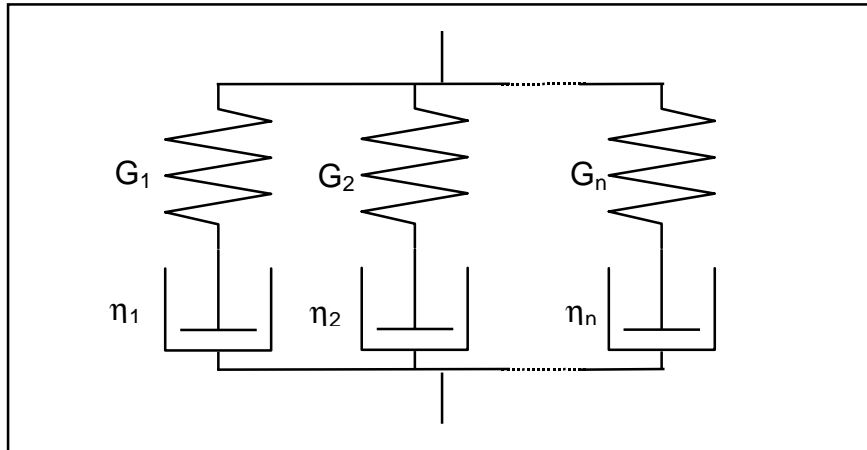


Abb. 13 Schematische Darstellung des verallgemeinerten Maxwell - Modells

Dehnt man ein solches System, verteilt sich die entstehende Spannung auf die einzelnen Elemente entsprechend der Module der Federn G_i . Diese Teilspannungen relaxieren dann mit der Relaxationszeit t_i , die sowohl von der Festigkeit der Feder als auch von der Viskosität η_i der Elemente abhängt. Die Zeitabhängigkeit des Relaxationsmoduls $G_R(t)$ des Gesamtsystems kann durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden.

$$G_R(t) = \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp\left(-t/\tau_i\right) \quad , \quad \tau_i = \eta_i/G_i \quad (19)$$

Dieses Modell ermöglicht die Beschreibung von Systemen, bei denen die Relaxation durch verschiedene Mechanismen abläuft. Jedem Prozess wird eines der Elemente zugeordnet.

II.3.3 Dynamisch Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Zur Untersuchung von Polymeren wird häufig die Dynamisch Mechanische Analyse verwendet. Diese liefert die Frequenzabhängigkeit der Schermoduln und Viskositäten (vgl. III.3.2) durch Anlegen einer sinusförmigen Dehnung. Ein typisches Frequenzspektrum ist in Abb. 14 dargestellt.

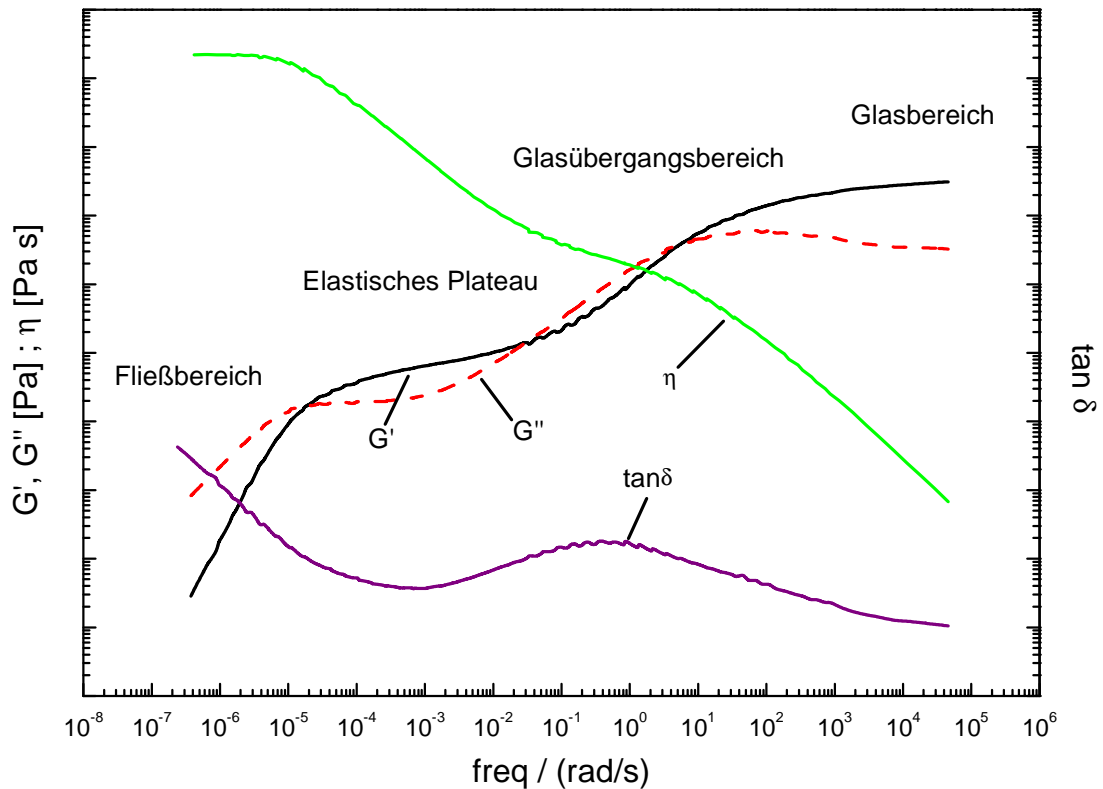


Abb. 14 Frequenzabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Polymeren

Man kann die Kurve in verschiedene Bereiche unterteilen. Bei hohen Frequenzen befindet sich ein Plateau mit sehr hohem Modul. Hier befindet sich das Polymer im Glaszustand, wo keine Bewegungen von Segmenten oder gar ganzen Ketten möglich sind. Daran schließt sich der Glasübergangsbereich an, in dem G abnimmt. Hier setzt die Spannungsrelaxation durch Segmentbewegungen ein, bis schließlich ein zweites Plateau, das sogenannte Gummi - oder elastische Plateau, erreicht wird. Dieser Bereich tritt erst ab einer minimalen Molmasse, dem Verschlaufungs - Molekulargewicht, auf und wird mit steigender Molmasse immer ausgeprägter. Die Verschlaufungen bilden auf dieser Zeitskala ein Netzwerk, das die Beweglichkeit der Ketten eingeschränkt. Der letzte Abschnitt bei kleinen Frequenzen ist der Fließbereich. Bei langen Zeiten ist nun auch das Abgleiten ganzer Ketten möglich, was zu einer weiteren Erniedrigung des Moduls führt.

III **METHODEN**

Das Folgende Kapitel beschreibt die zur Untersuchung der Polymere und Blends verwendeten Methoden und die ihnen zugrundeliegenden Prinzipien.

III.1 **Charakterisierung der Materialien**

Die Eigenschaften eines Blockcopolymer - Homopolymer - Blends werden entscheidend durch die Beschaffenheit der Komponenten bestimmt. Die Charakterisierung der verwendeten Polymere wurde mittels verschiedener Meßmethoden durchgeführt.

III.1.1 **Gel Permeations Chromatographie (GPC)**

Zur Bestimmung der Molekulargewichte und Einheitlichkeit (M_w / M_n) der verwendeten Homo - und Blockcopolymere wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Size Exclusion Chromatography (SEC) genannt, verwendet [51],[62]. Bei dieser Methode wird eine verdünnte Lösung des zu untersuchenden Polymers durch eine mit porösem Gel (meist hochvernetztes Polystyrol) gefüllte Säule gepresst und so aufgetrennt. Die Trennung erfolgt hierbei nach dem hydrodynamischen Volumen V_h .

Große Moleküle, die nicht in der Lage sind in die Poren des Säulenmaterials hinein zu diffundieren, werden nicht durch die Säule aufgehalten. Diese Moleküle werden am schnellsten eluiert. Dabei ist zu beachten, dass in diesem Fall keine Trennung stattfindet, sondern alle Moleküle oberhalb einer bestimmten Größe gemeinsam eluiert werden (oberes Ausschlussvolumen). Eine Trennung erfolgt erst unterhalb einer Molekülgröße, die es ermöglicht in die Poren einzudringen. Da diese Partikel durch das Eindringen in die Poren eine längere Strecke zurücklegen müssen, treten sie erst später, d.h. bei höheren Elutionsvolumina, aus der Säule aus. Dieser Effekt ist um so größer , je weiter die Teilchen in die Poren eindringen können, d.h. je kleiner sie sind. Auch nach unten gibt es eine Grenze: unterhalb einer bestimmten Molmasse, die vom Säulenmaterial abhängt, bleibt das Retentionsvolumen konstant und es erfolgt auch bei kleinen Molekülen keine Trennung mehr. Jede Säule besitzt also nur einen bestimmten Bereich, in dem effektive Trennung stattfinden kann. Es ist jedoch möglich, den Trennbereich durch Kombination mehrerer Säulen zu erweitern.

Um die Molmassenverteilung zu bestimmen, ist es notwendig, die Menge des bei einem bestimmten Volumen V_e eluierten Polymers zu ermitteln. Dies geschieht bei der GPC im allgemeinen durch zwei verschiedene Methoden. Die Messung des Brechungsindex des Eluens liefert ein der Masse des gelösten Polymers proportionales Signal. Der UV - Detektor kann sowohl ein der Masse proportionales Signal als auch ein Signal, dass der Zahl der Ketten entspricht, ergeben. Dies hängt von der gewählten Wellenlänge ab. Detektiert man beim Absorptionsmaximum der Monomereinheit, so ist das Signal der Molmasse proportional. Enthält das Polymer dagegen eine bei anderer Wellenlänge absorbierende Endgruppe (z.B. einen Farbstoff), so kann bei dieser Wellenlänge die Kettenzahl detektiert werden.

Die GPC ist eine Relativmethode. Um die absolute Molmasse bzw. die Massenverteilung des untersuchten Polymers erhalten zu können, ist eine Eichung notwendig. Dies geschieht über sehr eng verteilte Polymerstandards, die zuvor über eine Absolutmethode (z.B. statische Lichtstreuung) charakterisiert wurden. Durch deren Messung erhält man einen Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und Molekulargewicht (Eichkurve $M = f(V_e)$). Als Eichpolymer wird sehr oft Polystyrol verwendet. Da die eigentliche Trenngröße das hydrodynamische Volumen ist, kann über diese Eichungen für andere Polymere nur ein Polystyrol äquivalentes Molekulargewicht bestimmt werden. Es ist jedoch in den meisten Fällen nur schwer möglich, für jedes Polymer eine entsprechende Eichung zu erstellen, da die nötigen Standards nicht zugänglich sind. Daher bedient man sich häufig der sogenannten universellen Kalibrierung. Hierbei macht man sich zu Nutze, dass das hydrodynamische Volumen und die Molmasse für jedes Polymer über den Staudingerindex $[\eta]$ zusammenhängen:

$$V_h = [\eta] \cdot M \quad (20)$$

Der Staudingerindex hängt wiederum über die empirische Kuhn - Mark - Houwink - Gleichung mit der Molmasse zusammen.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (21)$$

Daraus ergibt sich die Möglichkeit bei Kenntnis der Parameter K und α für Eichpolymer (a) und zu untersuchendes Polymer (b) die Eichkurve umzurechnen.

$$V_{h,a} = K_a M_a^{\alpha_a + 1} = K_b M_b^{\alpha_b + 1} = V_{h,b} \quad (22)$$

Eine weitere Möglichkeit, die tatsächliche Molmasse ohne geeignete Eichstandards zu erhalten, ist die Kopplung der GPC - Säulen an eine Absolutmethode zur Bestimmung der Molmasse (z.B. statische Lichtstreuung, Viskosität).

III.1.2 Kernresonanzspektroskopie (^1H - NMR)

Die GPC ist gut geeignet Molekulargewichte von Homopolymeren zu bestimmen. Bei Copolymeren, bei denen Molmasse und Zusammensetzung das hydrodynamische Volumen beeinflussen, ist sie jedoch nicht geeignet. Daher wurde zur Charakterisierung der Blockcopolymere zusätzlich die Kernresonanzspektroskopie verwendet [63].

Die Wechselwirkung eines Protons in einem Molekül mit einem homogenen Magnetfeld ist stark von der chemischen Umgebung abhängig. Bei der Anregung des Moleküls mit einer Frequenz ν tritt je nach lokaler Umgebung Resonanz bei unterschiedlichen Feldstärken B auf. Dies macht man sich bei der Strukturbestimmung organischer Verbindungen zu nutze. Die für niedermolekulare Substanzen gut aufgelösten Spektren sind bei Polymeren nicht zu erhalten. Die Protonen sind nicht absolut chemisch identisch, da sie unterschiedlich weit vom Kettenende entfernt sind. Zum anderen ist die freie Drehbarkeit um Bindungen meist eingeschränkt, so dass Konformationseffekte auftreten. Diese sehr feinen Unterschiede führen in der Regel zu sehr breiten Banden statt scharfer Peaks.

Die Intensität der Signale ist in ^1H - NMR - Spektren proportional der Anzahl der Kerne, die sie hervorrufen. Wenn die Lage der Signale für die einzelnen im Polymer vorhandenen Protonen bekannt ist, lässt sich durch Vergleich der Intensitäten die relative Zusammensetzung des Blockcopolymers bestimmen. Bestimmt man das Molekulargewicht eines Blocks anhand eines bei der Synthese abgetrennten Precursors, z.B. über GPC, kann somit die Molmasse des anderen Blocks erhalten werden.

III.1.3 UV / vis – Spektroskopie

Für die FRS - Experimente ist es nötig, das Blockcopolymer mit einem Farbstoff zu markieren (vgl. auch Kap. **III.3.1**). Zur Bestimmung der Effizienz der Färbungsreaktion ist die UV / VIS - Spektroskopie [64] gut geeignet, da der verwendete Farbstoff in deren Wellenlängenbereich (200 - 900nm) charakteristische Absorptionen zeigt.

Durchläuft ein Lichtstrahl eine Probe, so verliert er durch Absorption an Intensität. Der dekadische Logarithmus des Quotienten aus Ausgangs - und durchgelassener Intensität wird als Extinktion A (engl.: absorbance) bezeichnet.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (23)$$

Die Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke d der Probe und der Konzentration c des absorbierenden Moleküls wird durch das Lambert Beer'sche Gesetz beschrieben.

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (24)$$

Die Proportionalitätskonstante $\varepsilon(\lambda)$ wird molarer dekadischer Extinktionskoeffizient genannt.

Bei der Bestrahlung von Molekülen mit ultraviolettem bzw. sichtbarem Licht werden durch die Absorption bestimmter Wellenlängen elektronische Übergänge angeregt. Durch die Quantisierung der elektronischen Niveaus und die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit der Übergänge entstehen bei der in der Spektroskopie durchgeführten Variation der Wellenlänge charakteristische Banden (Verbreiterung durch Überlagerung von elektronischen Übergängen mit Schwingungs- und Rotationsübergängen).

Die Messungen wurden an einem Lambda 17 UV / VIS - Spektrometer von Perkin Elmer mit Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) der Firma Hellma durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Zweistrahl - Photometer, bei dem die Ausgangsintensität I_0 in einer nur mit Lösungsmittel gefüllten Vergleichsküvette parallel zur Intensität I der Probe gemessen wird. Um Unterschiede in den verwendeten Küvetten auszugleichen, wird vor den jeweiligen Messungen ein Nullabgleich durchgeführt, bei dem die Küvetten beide das Lösungsmittel enthalten.

III.2 Strukturanalyse

Vor der Untersuchung der dynamischen Eigenschaften ist die Analyse der Struktur der Polymerblends notwendig. Mittels Strukturanalyse kann die Existenz sphärischer Mizellen bestätigt und ihre Größe bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Streumethoden, die Röntgen Kleinwinkel- und die Neutronen Kleinwinkel- Streuung verwendet. Da diese beiden Methoden sehr viele Gemeinsamkeiten aufweisen, beinhaltet der folgende Abschnitt zunächst einige allgemeine Grundlagen von Streuexperimenten.

III.2.1 Allgemeine Grundlagen

Trifft ein Teilchen oder eine elektromagnetische Welle auf Materie, so verändert sich die Ausbreitungsrichtung. Bei diesem Vorgang spricht man von Streuung [65]. Abb. 15 zeigt schematisch einen Streuprozess an zwei Streuzentren.

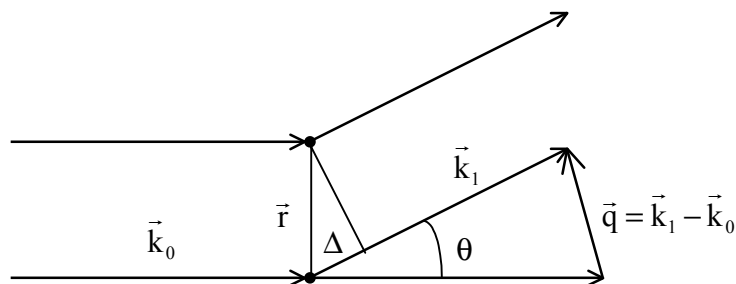


Abb. 15 Streuprozess an zwei Streuzentren im Abstand r

Die Intensität des Streulichtes ist vom Streuwinkel θ abhängig. Die Wellen des gestreuten Lichtes interferieren miteinander. Maximale positive Interferenz erhält man, wenn der Gangunterschied Δ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$\Delta = n\lambda = 2r \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (25)$$

In Streuexperimenten wird jedoch an Stelle des Winkels als Variable der Streuvektor q verwendet. Dieser ist als Differenz aus ausfallendem und einfallendem Wellenvektor (k_1 bzw. k_0) definiert. Bei elastischer Streuung sind die Beträge dieser Vektoren gleich. In diesem Fall erhält man für q :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (26)$$

Aus der Lage der Intensitätsmaxima kann man somit Informationen über den Abstand der Streuzentren erhalten.

$$\frac{2\pi}{q} = \frac{r}{n} \quad (27)$$

Bei der Streuung an mehreren Partikeln finden nun viele Streuvorgängen an verschiedenen Streuzentren statt. Zudem haben diese Streuzentren nicht alle den gleichen Abstand. Dadurch kommt es zu sehr komplexen Funktionen für die Intensität des Streulichtes $I(q)$. Je nach Lage der Streuzentren unterscheidet man zwei Fälle. Alle Streuprozesse, bei denen sich die Streuzentren auf einem Partikel befinden, ergeben den sogenannten Formfaktor $P(q)$. Aus Streuprozessen, bei denen sich die Streuzentren auf unterschiedlichen Teilchen befinden, erhält man dagegen den Strukturfaktor $S(q)$. Die Gesamtintensität des Streuexperimentes ist dem Produkt der beiden proportional.

$$I(q) = f_{\text{Kontr.}} \cdot \phi \cdot V_{\text{Partikel}} \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (28)$$

Die Proportionalitätskonstante beinhaltet die Größe V_{Partikel} und den Volumenbruch ϕ der Partikel, sowie einen Kontrastfaktor $f_{\text{Kontr.}}$. Dieser hängt von der Art der Wechselwirkung der Materie mit der Strahlung ab, und ist daher für jede Methode unterschiedlich.

In dieser Arbeit werden sphärische Partikel betrachtet, der Formfaktor für eine kompakte Kugel mit Radius R kann analytisch berechnet werden.

$$P_{\text{Kugel}}(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (29)$$

Der Strukturfaktor $S(q)$ ergibt sich aus der Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion $G(r)$.

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_V \exp(iqr) \cdot (g(r) - 1) d^3r \quad (30)$$

Die Funktion $g(r)$ kann dabei als Wahrscheinlichkeitsverteilung angesehen werden. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r zu einem anderen zu finden. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Streukurve von kugelförmigen Partikeln. Die nach Glg. (29) zu erwartenden Unstetigkeitsstellen im Formfaktor treten, wie hier dargestellt, in der Realität nicht auf. Dies hat zum Teil instrumentelle Ursachen, ist aber in realen Systemen auch auf die nicht hundertprozentige Monodispersität der Teilchen zurückzuführen.

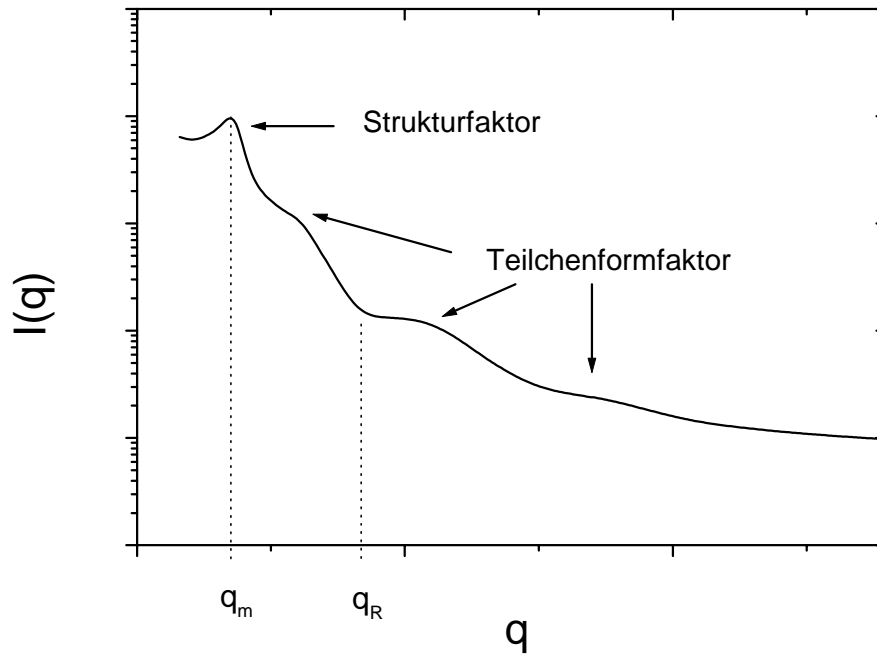


Abb. 16 typisches Streusignal für sphärische Partikel mit Form - und Strukturfaktor

III.2.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Aufgrund ihrer Wellenlänge ($\lambda \approx 0,05 - 0,3 \text{ nm}$) eignet sich Röntgenstrahlung sehr gut zur Untersuchung von Nanostrukturen. Sie wechselwirkt beim Streuvorgang mit den Elektronen der bestrahlten Materie. Der in Glg. (28) auftretende Kontrastfaktor ist hier von der Elektronendichte des Materials abhängig. Für die untersuchten Blends aus Blockcopolymer und Homopolymer besteht dieser Kontrast daher nur zwischen den verschiedenen Monomeren. Röntgenstrahlung kann somit die Corona der Mizelle nicht von der Matrix unterscheiden. Die Signale aus Röntgenstreu - Experimenten haben die in Abb. 16 dargestellte Form.

Sphärische Partikel ordnen sich in einer kubischen Struktur an (vgl. Kap. II.1.1). Aus der Lage des ersten Bragg - Peaks des Strukturfaktors q_m (siehe Abb. 16) lässt sich die Länge der Elementarzelle a bestimmen [66].

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q_m} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}} \quad (31)$$

q_m : Lage des Bragg - Peaks

d_{hkl} : Bragg - Abstand

h,k,l : Miller'sche Indizes

Durch Auslöschung von Peaks treten bei bestimmten Gittertypen nur bestimmte Reflexe auf, für die unterschiedlichen kubischen Gitter ergeben sich aus Glg.(31)

$$a_{SC} = d_{100} \quad , \quad a_{FCC} = d_{111} \sqrt{3} \quad , \quad a_{BCC} = d_{110} \sqrt{2} \quad (32)$$

SC : kubisch primitiv

FCC : kubisch flächenzentriert

BCC : kubisch innenzentriert

Aus der Lage des ersten Minimums des Formfaktors q_R kann der Kugelradius bestimmt werden.

$$R = \frac{4,49}{q_R} \quad (33)$$

R : Radius des Polystyrolkerns

q_R : Lage des Minimums

Dieses Minimum ist, wie in Abb. 16 gezeigt, das zweite sichtbare Minimum. Die erste Schulter kommt lediglich durch die Überlagerung des Formfaktors mit dem Strukturfaktor zustande.

Eine genauere Bestimmung der Strukturparameter ist durch eine Analyse der Streukurven anhand des parakristallinen Fitmodells [67],[68] möglich. Durch Angleichen numerisch berechneter Struktur - und Formfaktoren an die Messwerte konnten der Radius der Mizellen, deren Polydispersität $\Delta R / R$, sowie die Kantenlänge der Elementarzelle a unter Annahme eines bestimmten Gittertyps (SC, FCC oder BCC) und die Verzerrung $\Delta a / a$ des Gitters erhalten werden.

III.2.3 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Der Wellenlängenbereich von Neutronen - und Röntgenstreuung unterscheidet sich nicht sehr stark. Auch mit der Neutronenkleinwinkelstreuung werden Teilchen von einigen Nanometern Größe untersucht. Die Art des Kontrastes ist jedoch eine ganz andere. Die für die Streuung von Neutronen relevante Größe ist die Streulängendichte ρ . Sie setzt sich für ein Molekül aus der Summe der Streulängen b_i der einzelnen Atome zusammen, die durch das Volumen des Moleküls v dividiert wird [40],[65],[69].

$$\rho = \frac{\sum b_i}{v} \quad (34)$$

Für Polymere wird nicht das ganze Polymermolekül sondern das entsprechende Monomer betrachtet. Die Streulängen b_i hängen nicht in einer systematischen Art und Weise von der Atommasse ab. Für die Anwendungen der Neutronenstreuung sind die Streulängen von Wasserstoff und Deuterium von besonderer Bedeutung: $b_H = -0,374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$; $b_D = 0,667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$. Ersetzt man in einem Molekül Wasserstoff durch Deuterium, so verändert das seine chemischen Eigenschaften nur in sehr geringem Ausmaß. Auf die Streulängendichte und damit auf den Kontrast in der Neutronenstreuung hat dies jedoch einen sehr großen Einfluss. Dieser große Streulängenunterschied zwischen H und D ermöglicht eine Kontrastvariation, ohne die chemischen Eigenschaften des Materials zu verändern. Verwendet man für Corona - Block und Matrix protoniertes Polymer, so erhält man wie in der Röntgenstreuung einen Kontrast zwischen dem Kern und dessen Umgebung (Abb. 17a). Bei der Neutronenstreuung ist es nun jedoch möglich durch teilweise Deuterierung des Homopolymers die Streulängendichte der Matrix der des Kernpolymers anzupassen. Nun besteht kein Kontrast mehr zwischen Kern und Matrix sondern zwischen Matrix / Kern und der Corona (Abb. 17b).

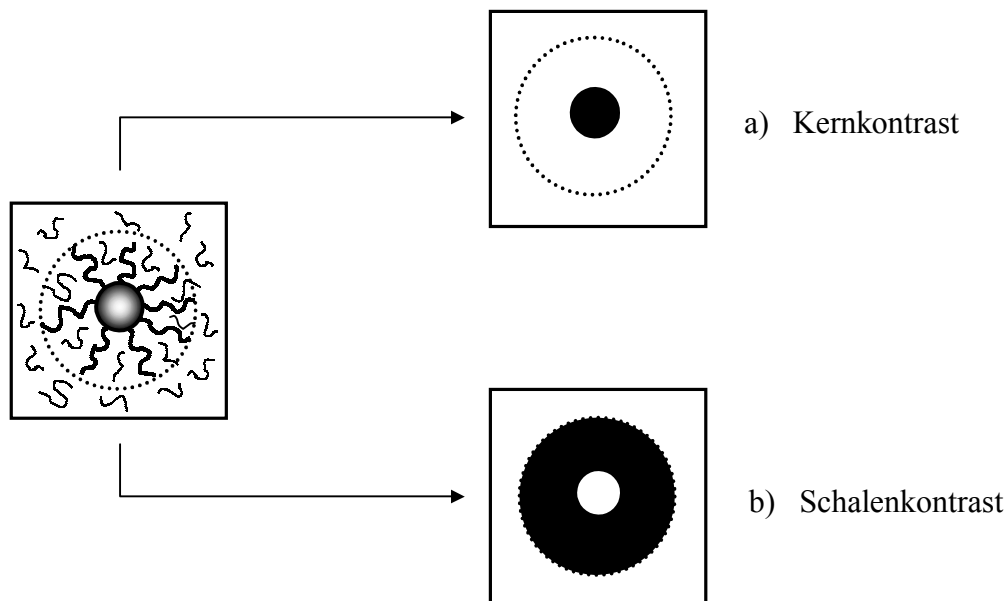


Abb. 17 schematische Darstellung der Mizelle a) im Kernkontrast und b) im Schalenkontrast.

Die Mizelle im Schalenkontrast ist nun keine kompakte Kugel mehr sondern eine Hohlkugel. Der Formfaktor einer Hohlkugel kann mit Hilfe eines Schalenmodells berechnet werden. Da es sich mathematisch um eine Summe von Einzelstreubeiträgen handelt, kann die Hohlkugel

als Differenz zweier kompakter Kugeln angesehen werden. Zur Berechnung des Formfaktors der Schale bildet man daher die Differenz aus zwei Kugelformfaktoren.

$$P_{\text{Hohlkugel}}(q) = \left[\frac{3(\sin(qR_{\text{ges}}) - qR_{\text{ges}} \cos(qR_{\text{ges}}))}{(qR_{\text{ges}})^3} - \frac{3(\sin(qR_{\text{Kern}}) - qR_{\text{Kern}} \cos(qR_{\text{Kern}}))}{(qR_{\text{Kern}})^3} \right]^2 \quad (35)$$

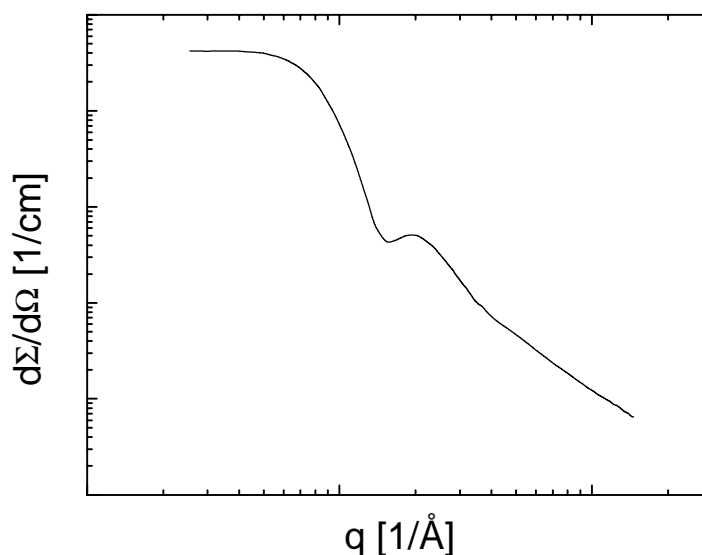


Abb. 18 Neutronenstreu - Kurve einer Mizelle im Schalenkontrast

Der Strukturfaktor, der bei hohen Partikel - Konzentrationen im Kernkontrast als Peak in Erscheinung tritt, ist hier nicht mehr zu erkennen. Er äußert sich jedoch in einer Erniedrigung der Streuintensität bei kleinen q . Auch bei großen q - Werten zeigt sich ein für den Schalenkontrast typisches Grenzverhalten. Der Formfaktor der Hohlkugel mündet in einen linearen Abfall der Intensität. In diesem q - Bereich findet die Streuung an einzelnen Ketten der Corona statt. Die Steigung der Geraden in einer doppelt logarithmischen Auftragung lässt Rückschlüsse auf die Lösungsmittelgüte zu (Theta - Bedingungen \Rightarrow Gauß Knäuel $\Rightarrow m = -2$; gutes Lösungsmittel \Rightarrow gequollenes Knäuel $\Rightarrow m = -1,6$).

In der Neutronenstreuung wird neben der Signalform auch die Absolutintensität zur Auswertung herangezogen, die durch Eichung des Detektors mit einem Standard erhalten werden kann. Für kleine Konzentrationen nimmt die Korrelation zwischen den Mizellen, die den Strukturfaktor bestimmt, immer mehr ab ($S(q, c \rightarrow 0) = 1$). Für sehr kleine q strebt auch der Formfaktor gegen den Wert $P(q \rightarrow 0) = 1$. Damit reduziert sich Glg. (28) zu

$$I(c \rightarrow 0, q \rightarrow 0) = f_{\text{Kontrast}} \phi V_{\text{Partikel}} \quad (36)$$

Da das Volumen des streuenden Partikels für Mizellen direkt mit der Aggregationszahl n_{agg} zusammenhängt,

$$V_{\text{Partikel}} = n_{\text{agg}} \frac{M_{\text{block}}}{\rho_{\text{block}}} \quad (37)$$

lässt sich somit aus der Vorwärtsstreuung $I(q \rightarrow 0)$ mittels Molmasse und Dichte des streuenden Blocks die Aggregationszahl ermitteln.

Wie bei der Röntgenkleinwinkelstreuung wurden auch hier an die Messdaten Form- und Strukturfaktor angepasst. Dies geschah für die jeweiligen Kern- und Schalenkontrast Messungen simultan, da die Mizellparameter für beide Proben identisch sein müssen. Dabei wurde für den Strukturfaktor das Modell von Percus und Yevick [70] für harte Kugeln angenommen. Beim Formfaktor der Hohlkugel wurde ein Dichteprofil nach Glg. (3) für die Corona angenommen. Durch diese Analyse konnten aus dem Formfaktor Kern- und Gesamtradius der Mizelle, die Aggregationszahl, und charakteristische Parameter des Dichteprofiles erhalten werden. Anhand des Strukturfaktors wurde ein harte-Kugel-äquivalenter Volumenbruch so wie ein entsprechender Radius ermittelt.

Analysiert man die Ergebnisse der Messungen aus Kern- und Schalenkontrast gemeinsam unter Berücksichtigung der absoluten Intensität, so sollte eine gute Charakterisierung der Mizelle möglich sein.

III.3 Untersuchung der Dynamischen Eigenschaften

Die Dynamik der Mizellen in homopolymerer Schmelze ist das Kernthema der Arbeit. Dafür wurden zwei sehr unterschiedliche Methoden verwendet. Es wurde die Diffusion der Mizellen auf mikroskopischen Längenskalen mittels der Forcierten Rayleigh Streuung beobachtet. Zudem wurden durch Dynamisch Mechanische Analyse, bei der die Probe makroskopisch beansprucht wird, die Relaxationen in den Blends untersucht.

III.3.1 Forcierte Rayleigh Streuung (FRS)

Die Forcierte Rayleigh Streuung [71] ist eine geeignete Methode zur Untersuchung langsamer Prozesse wie der Diffusion in polymerer Schmelze oder hochkonzentrierten kolloidalen Dispersionen. Mittels FRS können Diffusionskoeffizienten der Größenordnung $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$ bis $10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$ erfasst werden.

Bei den klassischen Streumethoden, z.B. der dynamische Lichtstreuung, erfolgt der Streuprozess an statistischen Konzentrations- und Dichteschwankungen. Im Gegensatz dazu wird bei der FRS ein übergeordnetes Gitter holographisch in die Probe eingebrannt, dessen Zerfall anschließend unter Bragg - Bedingungen detektiert wird.

Eine genauere Beschreibung der Erzeugung des Gitters, des Zerfalls durch Diffusion und dessen Detektion, sowie der Messanordnung wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

III.3.1.1 Erzeugung des Gitters

Bei der Überlagerung zweier monochromatischer, kohärenter, linear polarisierter Laserstrahlen in der Probe entsteht durch Interferenz eine cosinusförmige Intensitätsverteilung. Durch eine Photoreaktion des in der Probe vorhandenen Farbstoffs wird diese in ein „Konzentrationsgitter“ aus abwechselnd gebleichtem und ungebleichtem Farbstoff umgewandelt .

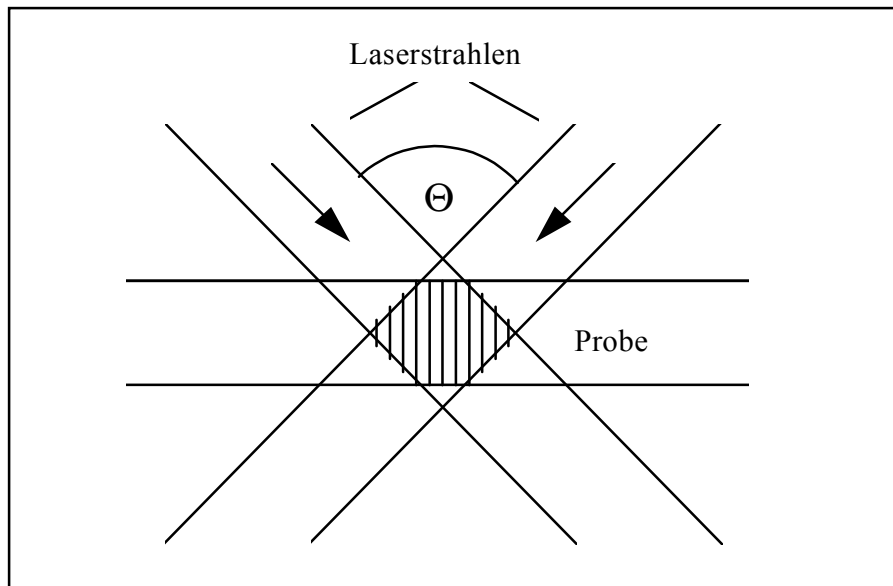


Abb. 19 Erzeugung des Interferenzgitters

Der einfachste Fall geht von zwei ebenen, kohärenten, unendlich ausgedehnten Wellen aus. Für die Interferenz solcher Strahlen erhält man:

$$c(x,0) = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} (1 + \cos(\frac{2\pi}{d})) + c_{\min} \quad (38)$$

In der Realität hat der Laserstrahl selbst jedoch ein gaußförmiges Intensitätsprofil. Dadurch ergibt sich als Interferenzmuster eine mit einer Gaußkurve überlagerte Cosinus-Funktion. Die genaue räumliche Intensitätsverteilung wurde von Brayton [72] berechnet. Wenn der Strahldurchmesser jedoch wesentlich größer ist als die Gitterkonstante, kann die Intensitätsverteilung in guter Näherung als cosinusförmig angenommen werden.

Das Gitter, an dem die Beugung stattfindet, entsteht durch Unterschiede des Brechungsindex bzw. des Absorptionskoeffizienten zwischen ungebleichtem Farbstoff und dessen Photoprodukt (Die Masseverteilung der Probe bleibt erhalten). Verändert sich nur der Brechungsindex, so spricht man von Phasenholographie (Änderung der Phase des gebeugten Strahls), ändert sich dagegen das Absorptionsverhalten, erhält man ein Amplituden-hologramm. Es ist zwar möglich, durch die Wahl des Farbstoffes einen der Gittertypen zu bevorzugen, in der Regel treten jedoch beide Komponenten gemeinsam auf.

Die Gitterkonstante d bzw. der Gittervektor q kann durch Veränderung des Winkels Θ variiert werden (vgl. Abb. 19)

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)} = \frac{2\pi}{q} \quad (39)$$

Damit sind durch die Variation des Winkels Gitterkonstanten zwischen $0,4\mu\text{m}$ (488nm , $\Theta = 85^\circ$) und $60\mu\text{m}$ (488nm , $\Theta = 0,5^\circ$) realisierbar.

III.3.1.2 Zerfall des Gitters durch Diffusion

Das Gitter zerfällt, nachdem alle chemischen Reaktionen abgeklungen sind, durch Selbstdiffusion der vorhandenen markierten Partikel [73]. Diese Prozesse werden durch das 2.Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dc(\vec{r}, t)}{dt} = D\Delta^2c(\vec{r}, t) \quad (40)$$

\vec{r} : Ortsvektor

D: Diffusionskoeffizient

Verändert sich die Konzentration nur in einer Raumrichtung, reduziert sich das Problem auf:

$$\frac{dc(x, t)}{dt} = D \frac{d^2c(x, t)}{dx^2} \quad (41)$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt über einen Produktansatz. Dies ist möglich, da sich die Periodizität der Konzentrationsverteilung in x - Richtung mit der Zeit nicht verändert. Aus diesem Ansatz resultiert die folgende Lösung:

$$c(x, t) = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right) + \frac{c_{\max} + c_{\min}}{2} \quad (42)$$

Die Zeitkonstante τ beinhaltet den gewünschten Diffusionskoeffizienten D.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi^2 D}{d^2} = q^2 D \quad (43)$$

III.3.1.3 Detektion

Das Auslesen des erzeugten Gitters erfolgt über einen der beiden zum Bleichen verwendeten Strahlen. Um weitere Photoreaktionen des Farbstoffs zu verhindern, wird ein Strahl ausgeblendet und der verbleibende „Lesestrah“ um den Faktor 10^4 abgeschwächt. Die Detektion der Streuintensität erfolgt unter Bragg - Bedingungen durch einen Photomultiplier an der Position des ausgeblendeten Strahls.

Die Konzentration $c(x, t)$ und die Streuamplitude $A(q, t)$ sind über räumliche Fourier - Transformation miteinander verknüpft. Die Zeitabhängigkeit der gemessenen Streuintensität ($I \sim A^2$) entspricht daher der in Kap. III.3.1.2 beschriebenen Abhängigkeit der Konzentration. Man erhält als Signal eine mit der Zeitkonstante τ abklingende Exponentialkurve.

$$I(t) = \left(A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B \right)^2 + C \quad (44)$$

A: Streuamplitude

B: kohärenter Streuuntergrund

C: inkohärenter Streuuntergrund

Somit lässt sich aus dem Streusignal die Zeitkonstante τ und daraus über Gleichung (43) der Diffusionskoeffizient bestimmen.

III.3.1.4 Komplementäre Gitter

Da bei den durchgeführten FRS - Messungen Signale auftraten, die nicht über die in Kap. III.3.1.3 beschriebene Funktion (44) zu charakterisieren waren, wird zu deren besserem Verständnis in diesem Abschnitt die Entstehung und die mathematische Beschreibung komplementärer Gitter erläutert [74].

Durch Bestrahlen mit Licht wird eine Photoreaktion der Farbstoffmoleküle initiiert. Das Photoprodukt unterscheidet sich dabei in seinen Eigenschaften vom ursprünglichen Farbstoff. Da bei der FRS nur in Bereichen konstruktiver Interferenz gebleicht wird, entsteht ein Gitter, dessen Zerfall beobachtet werden soll (vgl. Kap. III.3.1.1). Unterscheiden sich gebleichte und ungebleichte Regionen lediglich durch ihre optischen Eigenschaften, entsteht eine mit einer Relaxationszeit τ abklingende Exponentialfunktion (vgl. Kap. III.3.1.3).

$$I(t) = \left(A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)^2 + C \quad (45)$$

(der kohärente Streuuntergrund B (Glg. (44)) wurde vernachlässigt)

Bei genauerer Betrachtung geschieht der Zerfall des Gitters durch zwei Prozesse: der Diffusion der gebleichten und der ungebleichten Partikel. Da sich diese Partikel nicht sehr stark unterscheiden (geringe Veränderung des Farbstoffes, der dazu sehr klein im Verhältnis

zum gesamten Partikel ist), sind die Relaxationszeiten identisch, und die Prozesse fallen zusammen.

$$\left(A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)^2 + C = \left((A_1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)^2 + C \quad (46)$$

Die Amplituden der beiden Prozesse tragen entgegengesetzte Vorzeichen, da die zerfallenden Gitter zueinander um 180° phasenverschoben sind. Die Amplitude der ungebleichten Bereiche A_1 entspricht der vollen Absorption des Farbstoffs. Die Amplitude der gebleichten Domänen A_2 kann auf zwei unterschiedliche Weisen entstehen: Die Absorption kann durch verbleibenden Farbstoff erfolgen ($A_1 > A_2$), oder das Photoprodukt zeigt ebenfalls eine gewisse Absorption bei der gewählten Wellenlänge. Auch in diesem Fall ist die Amplitude der gebleichten Bereiche in der Regel kleiner als die der ungebleichten (Abb. 20).

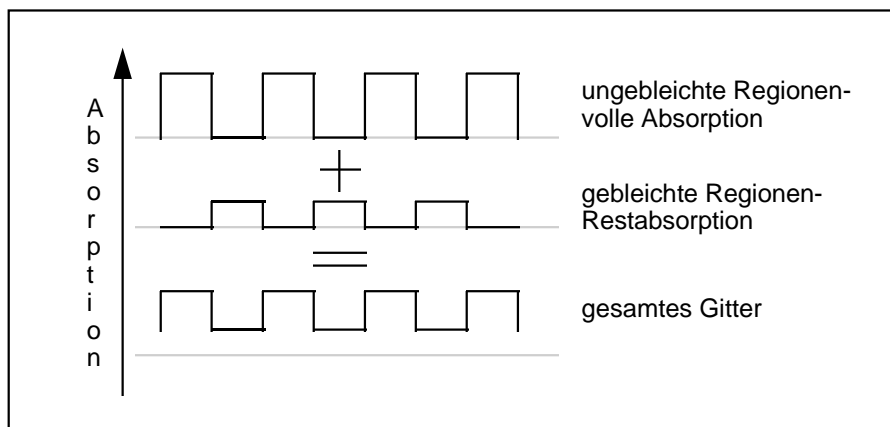


Abb. 20 Zusammensetzung des Gesamtgitters

Es kann jedoch vorkommen, dass die Probe durch die Lichteinstrahlung stärker beeinflusst wird, z.B. durch Erwärmung oder strukturelle Veränderungen. Die Unterschiede können so groß werden, dass die Bereiche mit unterschiedlichen Relaxationszeiten abklingen.

$$I(t) = \left(A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)^2 + C ; \tau_1 \neq \tau_2 \quad (47)$$

Eine Zusammenfassung der Exponentialfunktionen ist hier nicht mehr möglich, das Signal klingt daher nicht mehr monoexponentiell ab. Je nach Verhältnis der Amplituden $\alpha = A_2 / A_1$ und der Relaxationszeiten $\rho = \tau_1 / \tau_2$ ergeben sich verschiedene Signalverläufe.

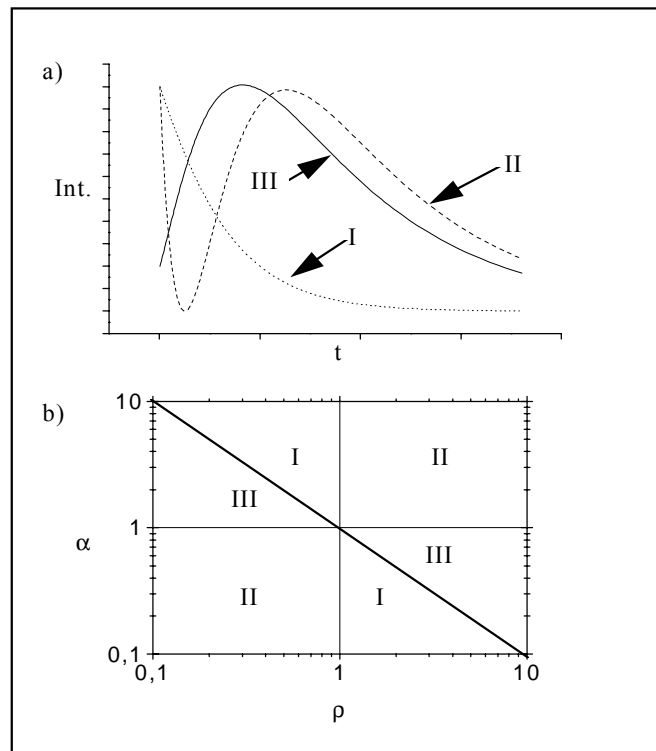


Abb. 21 a) Signalformen für komplementäre Gitter ; b) ρ - und α -Abhängigkeit des Signals: I - monoton biexponentiell, II - "decay - grow - decay" - Kurve, III - "grow - decay" - Kurve

Außer durch unterschiedliche Relaxationszeiten ist es auch möglich, dass das Signal durch sekundäre Reaktionen des Farbstoffs verändert wird. Finden am Farbstoff noch Folgereaktionen statt, wie z.B. für den bei dieser Arbeit verwendeten Farbstoff ONS bekannt ist (vgl. Kap. III.3.1.6), so wird der Relaxationsprozess durch folgenden mathematischen Ausdruck beschrieben.

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \left\{ A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) - \left[A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{kin}}\right) \right] \right] \right\}^2 + C \\
 &= \left[(A_1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) + A_2 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_D} + \frac{t}{\tau_{kin}}\right)\right) \right]^2 + C \quad (48)
 \end{aligned}$$

A_1 - Amplitude des ungebleichten Farbstoffs

A_2 - Amplitude des Folgeprodukts

τ_D - Relaxationszeit der Diffusion

τ_{kin} - Zeitkonstante der Folgereaktion

Bei dieser Formel wurde vorausgesetzt, dass das primäre Photoprodukt keinen Beitrag zur Amplitude A_2 liefert. Auffällig ist, dass in diesem Fall nur für $A_2 > A_1$ eine zu Glg. (45) analoge Funktion entsteht, d.h. wenn die gebleichten Bereiche nach abgeschlossener Folgereaktion stärker absorbieren.

Anhand der hier gezeigten Beispiele ist deutlich zu erkennen, welche Problematik mit dem Auftreten komplementärer Gitter zusammenhängt: Je komplexer das zu beobachtende System ist, desto mehr zu fittende Parameter treten auf. Das einfache Zerfallsgesetz (45) mit drei zu ermittelnden Parametern (A, C, τ) wird durch nicht allzu komplexe Vorgänge leicht zu einer Funktion (48) mit bereits fünf Parametern ($A_1, A_2, C, \tau_D, \tau_{kin}$). Solche Funktionen sind durch nicht lineare Fit - Algorithmen sehr schwer eindeutig anzunähern. Das Resultat hängt sehr von den vorgegebenen Anfangswerten ab, sehr kleine Veränderungen rufen meist stark unterschiedliche Ergebnisse hervor. Eine weitere Schwierigkeit entsteht dadurch, dass monoton abfallende Signale (Typ I), die durch komplementäre Gitter entstehen, nicht von „normalen“ Zerfallskurven zu unterscheiden sind, und daher nicht als solche erkannt werden. Daher ist es wünschenswert, das Auftreten solch störender Phänomene in der Praxis zu vermeiden. Zusätzlich entsteht bei komplementären Gittern die Frage, welche der möglichen Ursachen für die ungewöhnlichen Signale verantwortlich sind. Ob es sich um eine spezielle Folgereaktion des Farbstoffs oder um verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb der gebleichten und ungebleichten Regionen handelt, lässt sich jedoch durch die Verwendung eines zweiten Farbstoffs klären.

III.3.1.5 Experimenteller Aufbau

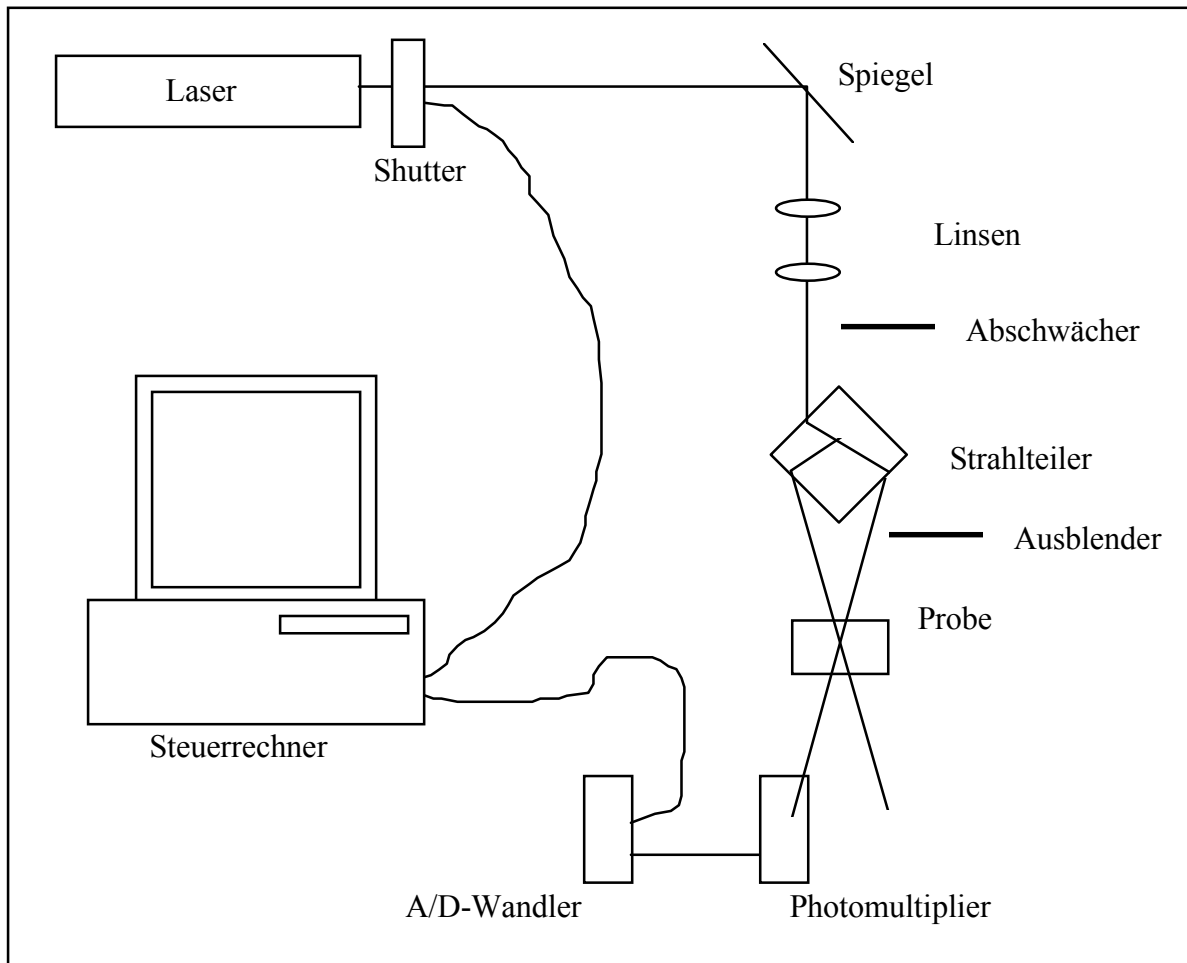


Abb. 22 schematischer Aufbau der FRS - Messapparatur

Für die FRS - Messungen wurde die von Coutandin [75] aufgebaute und von Lohfink und Renth [76] erweiterte Messapparatur des AK Sillescu verwendet. Sie entspricht einem typischen Aufbau zur Erzeugung und Detektion von Amplitudenhologrammen (siehe Abb. 22).

Als Lichtquelle dient ein im TEM_{00} - Mode betriebener Argon - Ionen - Laser mit einer Wellenlänge von 488nm. Die Kohärenzlänge beträgt mit Etalon 50 cm. Typische Laserleistungen bewegen sich in der Größenordnung von 50 - 100mW beim Erzeugen des Gitters. Die Apparatur ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch installiert.

Über zwei Umlenkspiegel wird der Laserstrahl durch ein Linsensystem zur Einstellung des Strahldurchmessers geführt. Direkt hinter diesem Linsensystem befindet sich der zur Detektion benötigte Abschwächer. Anschließend trifft der Strahl auf einen Strahlteiler, der je nach Winkelgröße aus einem drehbaren Prisma (kleine Winkel) oder aus einem variablen

Spiegelsystem (große Winkel) besteht. Die Bestimmung des Bleichwinkels erfolgt über ein an den Messarm gekoppeltes Goniometer (große Θ) bzw. über geometrische Berechnung (kleine Θ). Die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden sind notwendig, da das Goniometer für kleine Winkel zu ungenau ist. Bei Verwendung des Prismas wird zur Ermittlung des Winkels der Abstand der beiden Laserstrahlen an der zur Probe gegenüberliegenden Wand sowie die Distanz dieser Wand zur Probe gemessen. Aus diesen Werten lässt sich über einfache geometrische Zusammenhänge der Bleichwinkel errechnen (siehe Abb. 23)

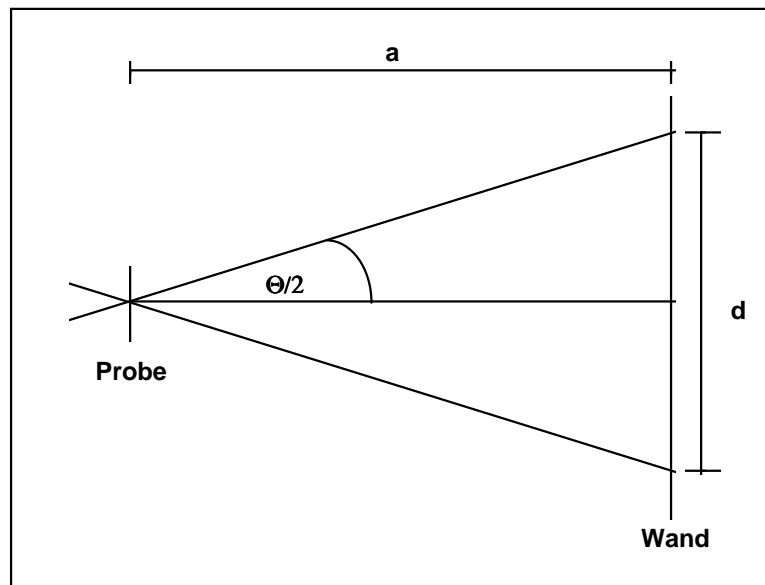


Abb. 23 Berechnung des Bleichwinkels (kleine Winkel)

$$\tan \frac{\Theta}{2} = \frac{d}{2a} \quad (49)$$

Zur Detektion wird das gebeugte Licht über einen Lichtwellenleiter (Glasfaser) zu einem Photomultiplier geleitet.

Die zum Bleichen und zur Detektion benötigten kurzen Lichtpulse (Bleichen: 20ms - 200ms; Lesen: 20ms) werden durch einen Verschluss direkt hinter dem Lichtausgang des Lasers erzeugt. Die Steuerung dieses Verschlusses so wie die Datenaufzeichnung erfolgen über einen an die Apparatur angeschlossenen Computer.

Das Probenmaterial befindet sich während der Messung zwischen zwei 2mm dicken Quarzglasplatten (Hellma), die in einen aufschraubbaren Messinghalter eingesetzt werden. Die Probendicke wird durch einen Teflonring festgelegt. Zur Temperierung der Probe wird

dieser Messingblock in eine Ringheizung eingesetzt, die mit einem Thermostaten der Firma Eurotherm betrieben wird.

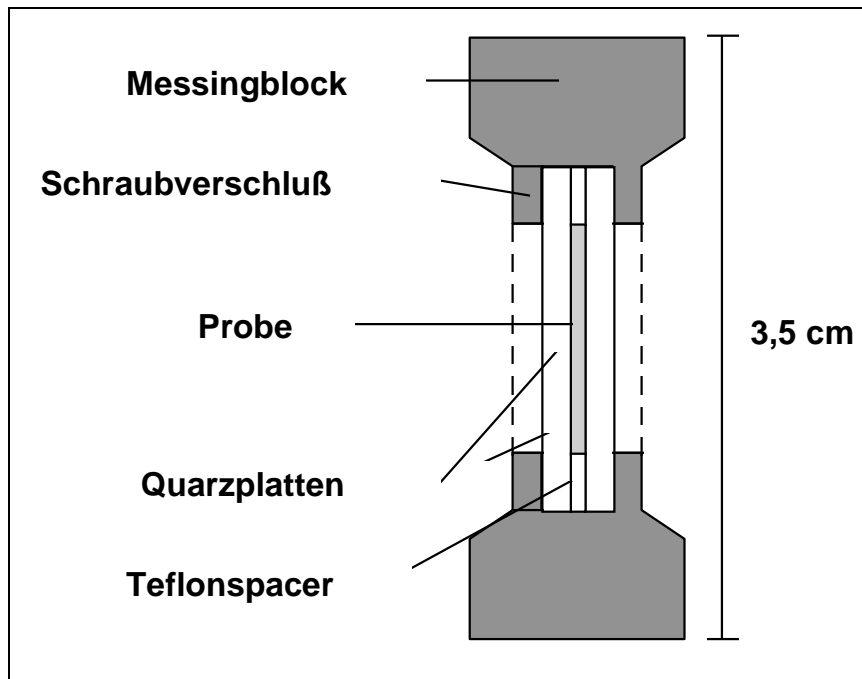


Abb. 24 Querschnitt durch einen FRS - Probenhalter

III.3.1.6 Verwendeter Farbstoff

Wie in Kap.III.3.1.1 beschrieben, ist zur Entstehung des Gitters ein photoreaktiver Farbstoff nötig. Bei den durchgeführten Messungen wurde hauptsächlich der Farbstoff 4 - Carboxy - 2 - Nitro - 4'Dimethylaminostilben (ONS) verwendet. Der Farbstoff wurde chemisch an das Ende des Polystyrol - Blocks des Blockcopolymers angebunden, um die Mizellen im Kern zu markieren.

Die Photochemie des ONS ist sehr gut untersucht [77]. Die folgende Abbildung zeigt die bei Bestrahlung mit Laserlicht ablaufende Reaktion.

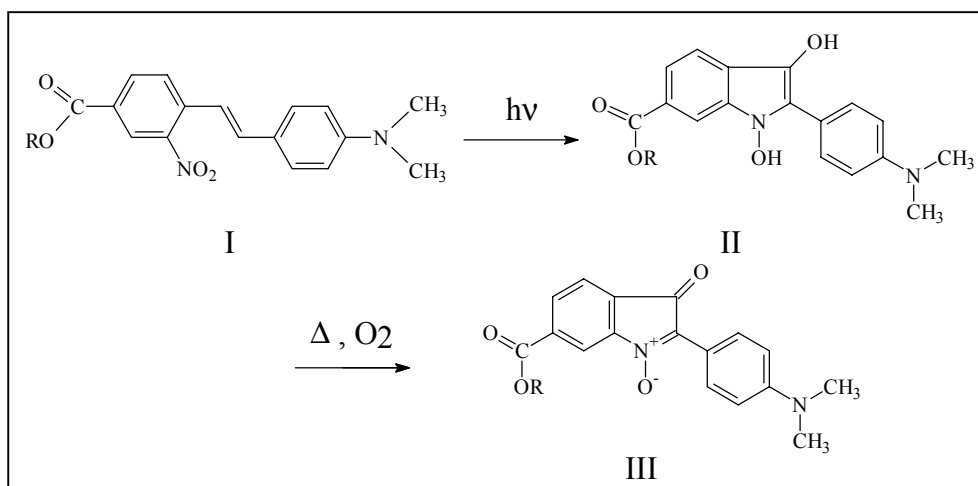


Abb. 25 Photoreaktion des ONS mit Folgereaktion

Bei der photoinduzierten Reaktion handelt es sich um einen irreversiblen Ringschluss des Nitrostilbens (I) zu einem Dihydroisatogen (II). Dieses Produkt absorbiert nur noch sehr schwach bei der verwendeten Wellenlänge (488nm) und kann daher als gebleichter Farbstoff bezeichnet werden. Ein Nachteil von ONS ist, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff, die bei den Messungen nicht ausgeschlossen werden konnte, bei erhöhten Temperaturen eine Oxidation zum Isatogen (III) stattfindet. Dieser Stoff absorbiert das Licht wieder und stört dadurch das Gitter.

III.3.2 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Durch Messung der Antwort einer Polymerprobe auf dynamisch mechanische Beanspruchung ist es möglich, charakteristische Relaxationszeiten des Systems zu ermitteln [78],[79]. Dazu wird an die Probe eine sinusförmige Auslenkung angelegt.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (50)$$

γ_0 : Amplitude der angelegten Spannung

ω : Kreisfrequenz

Dies erzwingt in der Probe eine Spannung, die ebenfalls mit der Anregungsfrequenz ω schwingt, jedoch eine andere Amplitude σ_0 hat und zur angelegten Dehnung um die Phase δ verschoben ist.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (51)$$

σ_0 : Amplitude der Dehnung

δ : Phasenverschiebung

Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung ist durch den Schermodul charakterisiert (vgl. Kap. II.3). Bei dynamischen Messungen handelt es sich hierbei um einen komplexen Modul G^* , der aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Eine Komponente ist der Speichermodul G' . Er beschreibt den elastischen Teil der Antwort des Systems, der sich in Phase mit der angelegten Auslenkung befindet, d.h. den Anteil der vom System gespeicherten Energie. Er berechnet sich nach:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (52)$$

Die zweite Komponente ist zur angelegten Auslenkung um 90° phasenverschoben. Dieser Verlustmodul G'' ist ein Maß für die vom System dissipierte Energie.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (53)$$

Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul wird Verlusttangens genannt, er charakterisiert das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} \quad (54)$$

Der Gesamtmodul (Betrag des komplexen Moduls) ergibt sich einfach aus dem Quotienten der Amplituden von Spannung und Dehnung.

$$G^* = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (55)$$

Das System lässt sich nicht nur durch einen Schermodul sondern ebenso durch eine komplexe dynamische Viskosität beschreiben. Die beiden Größen stehen jedoch im engen Zusammenhang miteinander.

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (56)$$

(analog für η' und η'')

III.3.2.1 Zeit - Temperatur - Superposition

Der experimentell zugängliche Frequenzbereich für die DMA ist in der Praxis auf 3 bis maximal 4 Dekaden beschränkt. Um die Systeme vollständig zu charakterisieren, ist in den meisten Fällen die Abdeckung eines weit größeren Bereiches notwendig. Das mechanische Verhalten von Systemen ist jedoch nicht nur frequenzabhängig, auch die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften. Dabei verhält sich die Temperaturabhängigkeit der Frequenzabhängigkeit gerade entgegengesetzt. Man erweitert nun den gemessenen Bereich in der Art und Weise, dass der identische Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Das Prinzip der Zeit - Temperatur Superposition besagt nun, dass der Effekt der Temperaturerhöhung der gleiche ist, wie der einer Frequenzerniedrigung. Es ist nun möglich, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Kurven auf der Frequenzskala so gegeneinander zu verschieben, dass sich eine sogenannte Masterkurve ergibt, die den gesamten Frequenzbereich bei einer Referenztemperatur (Temperatur der nicht verschobenen Messkurve) abdeckt.

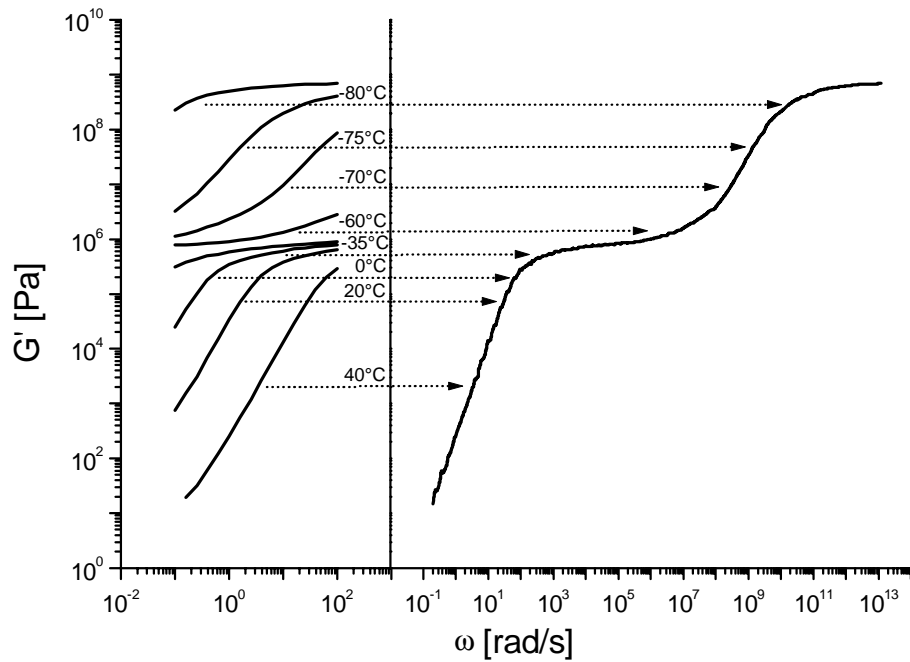


Abb. 26 Masterkurve durch Zeit - Temperatur - Superposition

III.3.2.2 Messapparatur

Die Messungen wurden am Max Planck - Institut für Polymerforschung an einem mechanischen Torsionsspektrometer RMS800 der Firma Rheometrics™ durchgeführt. Es wurden Platte - Platte - Geometrien mit Plattendurchmesser 25mm, 13mm und 6mm verwendet.

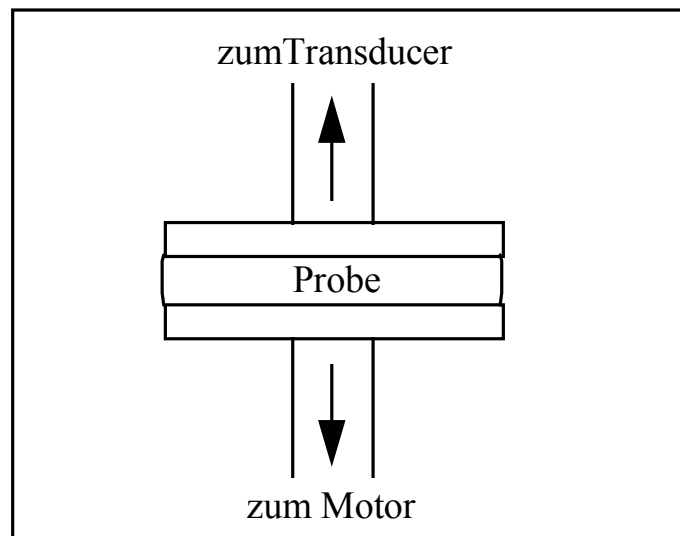


Abb. 27 schematische Darstellung der Platte - Platte - Geometrie

Dabei wird an die untere Platte durch einen Motor die gewünschte Dehnung γ angelegt. Die Antwort des Systems wird über die obere Platte in Form eines Drehmoments gemessen. Die relevanten Größen, Dehnung γ und Scherspannung, können aus dem Torsionswinkel und dem gemessenen Drehmoment unter Einbeziehung der Geometrie berechnet werden.

III.3.2.3 Relaxations Modul

Aus den gemessenen Frequenzspektren für Speicher- und Verlustmodul, $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$, sollen die Relaxationszeiten der verschiedenen Prozesse ermittelt werden. Dazu wurde die Masterkurve in den Relaxations Modul $G(t)$ umgerechnet. Dies geschah nach der von Ninomiya und Ferry entwickelten Näherungs - Methode [61],[80], die im folgenden beschrieben wird.

Die Differenz zwischen Speichermodul $G'(\omega)$ und dem gewünschten Relaxationsmodul $G(t = 1/\omega)$ kann durch folgendes Integral des Relaxationsspektrums $H(\tau)$ berechnet werden:

$$G'(\omega) - G(t)|_{t=1/\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - e^{-(1/\omega\tau)} \right] H(\tau) d \ln \tau \quad (57)$$

Ein ähnlicher Ausdruck verknüpft $H(\tau)$ mit dem Verlustmodul $G''(\omega)$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\tau) d \ln \tau \quad (58)$$

Es ist nun möglich durch Einführung eines Faktors a die Integrale so weit anzugleichen, dass gilt

$$G'(\omega) - G(t)|_{t=1/\omega} \cong a G''(a\omega) \quad (59)$$

Durch Optimierung wurde dieser Faktor als $a \approx 0,4$ ermittelt. Für diese einfache Formel ergaben sich jedoch Abweichungen im Bereich kleiner ωt . Aus diesem Grund wurde noch ein weiterer Term hinzugefügt. Die letztendlich zur Transformation verwendete Gleichung lautet

$$G(t)|_{t=1/\omega} \cong G'(\omega) - 0,4 G''(0,4\omega) - 0,14 G''(10\omega) \quad (60)$$

Aus dem so erhaltenen Relaxationsmodul können nun nach dem verallgemeinerten Maxwell - Modell (vgl. Kap. II.3.2) die Relaxationszeiten τ bestimmt werden.

IV DYNAMIK DER BLOCKCOPOLYMER MIZELLEN

IV.1 Einfluss des Matrix - Molekulargewichtes

Die Molmasse des Homopolymers beeinflusst, wie in Kap. II.1.5 beschrieben, die Wechselwirkungen zwischen Mizellen in Blockcopolymer - Homopolymer Blends. Diese intermizellaren Wechselwirkungen haben wiederum Auswirkungen auf das dynamische Verhalten der Blends. Der Einfluss des Matrixmolekulargewichtes auf die Dynamik der Mizellen wurde anhand von Blockcopolymer - Homopolymer Blends eines Polystyrol – Polyisopren Blockcopolymer (SI) mit drei verschiedenen 1,4-Polyisopren Homopolymeren untersucht.

IV.1.1 Materialien

Das Blockcopolymer, das von Y. Kanazawa (ERATO Polymer Phasing Project, Kyoto, Japan) durch schrittweise anionische Polymerisation hergestellt wurde [82], hat ein Gesamtmolekulargewicht von $M_n = 64800$ g / mol bei einer Polydispersität $M_w / M_n = 1,04$. Davon entfallen $M_S = 13400$ g / mol auf den Polystyrolblock und $M_I = 51400$ g / mol auf den Polyisoprenblock. Die Matrix Polymere wurden so gewählt, dass die Molmassen im Verhältnis zum PI - Block kleiner (PI22k), etwa gleich (PI50k) sowie größer (PI85k) sind. Auch diese Polymere wurden über anionische Polymerisation synthetisiert, um die Polydispersität gering zu halten.

Für die bei der FRS erforderliche Farbstoffmarkierung mit ONS wurde die Polymerisation des Copolymers mit p - Dichlorxylol abgebrochen. An die so erhaltene Chlorbenzylfunktion wurde der Farbstoff in Form des Cäsiumsalzes angekoppelt. Die Bestimmung der Effizienz der Kopplungsreaktion wurde über UV / vis - Spektroskopie vorgenommen [83],[84] (siehe Anhang). Diese Analyse ergab einen Färbungsgrad des Blockcopolymer von etwa 50 %. Die folgende Tabelle fasst die charakteristischen Daten der Polymere zusammen.

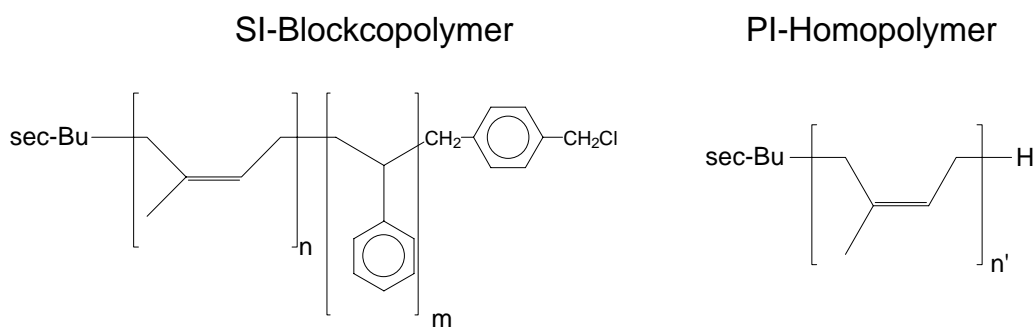


Abb. 28 Chemische Struktur der verwendeten Polymere

Tab. 1 Charakterisierung der verwendeten Polymere

Polymer	M_n [g / mol]	M_w / M_n	M_S [g / mol]	ONS - Markierung [%]
SI	64800	1,04	13400	50 %
PI22k	22100	1,02	-	-
PI50k	49400	1,05	-	-
PI85k	80400	1,02	-	-

IV.1.2 Probenpräparation

Die zu untersuchenden Blends wurden durch Solvent Casting aus Cyclohexan hergestellt. Diese Methode eignet sich gut zur Herstellung von Polymerblends, da durch das zunächst vorhandene Lösungsmittel eine gute Durchmischung der Polymere möglich ist. Die Mobilität der Ketten wird nur allmählich durch Verdampfen des Lösungsmittels verringert, was die Einstellung eines Gleichgewichts ermöglicht. Das Lösungsmittel Cyclohexan ist zudem leicht selektiv für Polyisopren, so dass die Vorbildung der Mizellen bereits eintritt wenn noch Lösungsmittel vorhanden ist. Auch dies erleichtert die Gleichgewichtseinstellung der Mizellstruktur.

Um die Auswirkungen der Matrixvariation auf die Dynamik der Blockcopolymer Homopolymer Blends zu analysieren, wurde für jede Matrix eine Konzentrationsreihe im Bereich zwischen 2 gew% und 50 gew% Blockcopolymer hergestellt. Die folgende Tabelle

zeigt alle Blends im Überblick. Neben der Konzentration des Blockcopolymer SI in gew% sind auch die Volumenbrüche des Blockcopolymer ϕ_{SI} sowie der Volumenanteil ϕ_{PS} der Mizellkerne, d.h. des Polystyrols, angegeben, da diese für die späteren Analysen benötigt werden. Diese Werte wurden unter Verwendung der Dichten von $\rho_{PS} = 1,053 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{PI} = 0,913 \text{ g/cm}^3$ nach folgenden Gleichungen aus den Einwaagen m_{PI} und m_{SI} sowie dem Massenanteil $f = M_S / M_n$ des Polystyrols am Blockcopolymer SI berechnet:

$$\phi_{PS} = \frac{V_{PS}}{V_{SI} + V_{PI}} = \frac{m_{SI} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{PS}} + \frac{1-f}{\rho_{PI}} \right)}{m_{SI} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{PS}} + \frac{1-f}{\rho_{PI}} \right) + m_{PI} \frac{1}{\rho_{PI}}} \quad (61)$$

$$\phi_{PS} = \frac{V_{PS}}{V_{SI} + V_{PI}} = \frac{m_{SI} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{PS}} \right)}{m_{SI} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{PS}} + \frac{1-f}{\rho_{PI}} \right) + m_{PI} \frac{1}{\rho_{PI}}} \quad (62)$$

Tab. 2 Übersicht über die untersuchten Blends aus SI und den verschiedenen Homo - Polyisoprenen

Matrix	Probenname	c_{SI} [gew%]	ϕ_{SI}	ϕ_{PS}
PI22k	SI 02 PI22	1,8	0,018	0,003
	SI 05 PI22	4,14	0,040	0,007
	SI 15 PI22	14,38	0,140	0,026
	SI 20 PI22	20,83	0,203	0,038
	SI 25 PI22	28,08	0,275	0,051
	SI 35 PI22	35,90	0,352	0,065

Matrix	Probenname	c_{SI} [gew%]	ϕ_{SI}	ϕ_{PS}
PI50k	SI 02 PI50	2,54	0,025	0,005
	SI 05 PI50	4,76	0,046	0,009
	SI 10 PI50	12,82	0,125	0,023
	SI 20 PI50	23,1	0,226	0,042
	SI 30 PI50	31,03	0,304	0,056
	SI 40 PI50	41,5	0,408	0,075
	SI 50 PI50	52,04	0,513	0,095
PI85k	SI 02 PI85	2,58	0,025	0,005
	SI 05 PI85	5,49	0,053	0,010
	SI 15 PI85	14,59	0,142	0,026
	SI 20 PI85	20,76	0,203	0,038
	SI 30 PI85	29,96	0,303	0,056
	SI 40 PI85	40,50	0,411	0,076
	SI 50 PI85	51,06	0,519	0,096

IV.1.3 Struktur der Blends (SAXS)

Für die Untersuchung der Dynamik ist auch die Struktur der Blockcopolymer Homopolymer Blends von Interesse. Durch Röntgenkleinwinkelstreu - Experimente kann zum einen die gewünschte sphärische Struktur der Blockcopolymermizellen bestätigt werden. Zusätzlich ist durch genauere Analyse der Daten die Bestimmung der Kernradien der Mizellen möglich, aus denen sich die Aggregationszahl berechnen lässt.

Da bereits gezeigt werden konnte, dass die Konzentration des Blockcopolymers keinen maßgeblichen Einfluss auf die Größe der Mizellen hat [82],[84], wurde die SAXS – Untersuchung auf jeweils eine Konzentration pro Matrix beschränkt. Um eine ausreichend starke Streuintensität zu erhalten wurde jeweils die 30 %ige Probe verwendet.

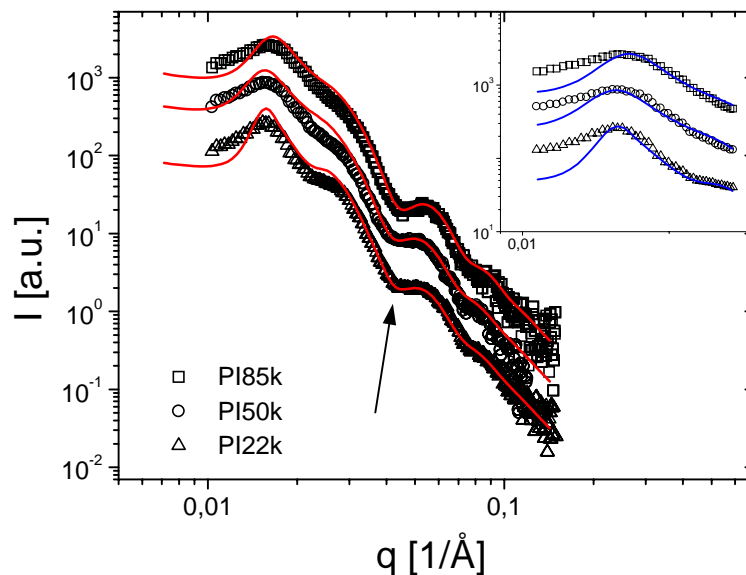


Abb. 29 SAXS – Intensitäten für die Blends SI30PI85 (\square , $x 20$), SI30PI50 (\circ , $x 5$) und SI30PI22 (\triangle , $x 1$). Die Linien entsprechen Fits nach dem parakristallinen Modell.

Abb. 29 zeigt die erhaltenen Streudaten. Zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Kurven gegeneinander verschoben. Man erkennt für alle Proben einen Kugelformfaktor sowie bei kleinen q einen Strukturpeak. An der Lage des ersten Minimums in den Formfaktoren (Pfeil) lässt sich erkennen, dass sich die Größe der Mizellen im betrachteten Bereich durch die Veränderung der Matrix kaum verändert. Es kann lediglich festgestellt werden, dass das Minimum in der Matrix PI85k etwas stärker ausgeprägt ist, was auf eine etwas engere Radienverteilung hindeutet.

Mit Hilfe numerischer Berechnungen wurden an die Messpunkte jeweils ein Kugelformfaktor und ein Strukturfaktor nach dem parakristallinen Modell angepasst [85],[86]. Die besten Kurven sind in Abb. 29 enthalten. Hierbei wurde ein verzerrtes kubisch flächenzentriertes Gitter (FCC) angenommen. Wie man sieht, können die Messdaten bei hohen q-Werten gut durch einen Kugelformfaktor beschrieben werden. Im Bereich der kleinen Streuvektoren, wo der Strukturfaktor die Kurvenform dominiert, war es jedoch nicht möglich eine sehr gute Übereinstimmung zu erzielen. Die Fit-Linien liegen hier oberhalb der erhaltenen Messdaten. Dabei ist zu erwähnen, dass die in Abb. 29 gezeigten Fits so gewählt wurden, dass die Schärfe des Strukturpeaks passend wiedergegeben wird. Um dies zu verdeutlichen, ist im Inset die Fitkurve derart verschoben, dass sie im Bereich kleinerer q auf den Messdaten liegt. Dies hat auf die Strukturparameter keinen Einfluss. Es ist durchaus möglich, dass diese Abweichungen durch die Verwendung des parakristallinen Modells entstehen, da dieses bei weniger stark geordneten Systemen an seine Grenzen stößt. Da sich jedoch Ergebnisse früherer Experimente am gleichen Blockcopolymer gut mit diesem Modell beschreiben ließen [82], ist die Ursache wohl eher im apparativen Bereich zu suchen (geringere Sensitivität des Detektors bei kleinen q). Die den Linien in Abb. 29 entsprechenden Parameter sind in Tab. 3 zusammengefasst. Diese sind der Radius des Mizellkerns R und dessen Polydispersität $\Delta R / R$ aus dem Formfaktor sowie die Gitterkonstante a und die Verzerrung des Gitters $\Delta a / a$ aus dem Strukturfaktor (vgl. Kap. III.2.2). Zudem erhält man aus der Gitterkonstante a nach Glg (63) den mittleren Abstand der Mizellen d.

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (63)$$

Tab. 3 Strukturparameter der Blends mit 30 % Blockcopolymer in PI22k, PI50k und PI85k; parakristallines Modell unter Annahme eines FCC - Gitters

Probe	Formfaktor		Strukturfaktor		
	R [nm]	$\Delta R / R$	a [nm]	$\Delta a / a$	d [nm]
SI25PI22	10,0	0,15	68	0,20	48,1
SI30PI50	10,2	0,15	67	0,26	47,4
SI30PI85	9,8	0,13	63	0,26	44,5

Die Fits ergeben einen für die verschiedenen Homopolymere fast konstanten Kernradius von 10 nm. Die Polydispersität beträgt etwa 15 %. Aus dem Strukturfaktor ergibt sich ein mittlerer Abstand der Mizellen von 45 – 48 nm.

Anhand der Radien und Gitterkonstanten ist es möglich, einen Volumenbruch der Mizellkerne ϕ_{SAXS} zu berechnen. Dies geschieht nach folgender Beziehung:

$$\phi_{\text{SAXS}} = \frac{n \cdot V_{\text{Kern}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{n \cdot \left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)}{a^3} ; n_{\text{FCC}} = 4 \quad (64)$$

Stimmt dieser Volumenbruch ϕ_{SAXS} mit dem über die Dichten aus der Einwaage bestimmten Anteil an Polystyrol ϕ_{PS} überein so zeigt dies, dass die Mizellen isotrop in der Probe verteilt vorliegen.

Tab. 4 Vergleich der Volumenbrüche ϕ_{SAXS} und ϕ_{PS}

Probe	ϕ_{SAXS}	ϕ_{PS}^*
SI25PI22	0,053	0,051
SI30PI50	0,059	0,056
SI30PI85	0,063	0,056

* vgl. Tab. 2

Die Übereinstimmung ist für die ersten beiden Proben sehr gut, wenn man die Genauigkeit der Fits betrachtet und die Tatsache, dass die Polydispersität der Kerne und die Verzerrung des Gitters in Glg. (64) außer Acht gelassen wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Blends nicht entmischen. Die deutliche Abweichung für den Blend SI 30 PI85 lässt dagegen bereits eine Tendenz zur Separation erkennen.

Die letzte Information, die aus den vorliegenden Röntgenmessungen erhalten werden kann, ist die Aggregationszahl der Mizellen. Unter der Annahme, dass die Dichte des Mizellkerns der des reinen Polystyrols entspricht ("strong segregation limit"), erhält man aus dem Radius des Kerns die Zahl der Blockcopolymer Ketten pro Aggregat n_{agg} nach folgender Gleichung:

$$n_{\text{agg}} = \frac{m_{\text{PS}}}{M_{\text{S}}} N_{\text{L}} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{PS}}}{M_{\text{S}}} \cdot R^3 \quad (65)$$

Für die hier vorliegenden Mizellen mit einem Radius von etwa 10nm erhält man daraus eine Aggregationszahl $n_{\text{agg}} \approx 200$.

IV.1.4 Diffusion der Mizellen (FRS)

Die Untersuchung der Selbstdiffusion der Mizellen wurden für alle in Tab. 2 aufgeführten Proben mittels FRS durchgeführt. Dabei wurden für jeden Blend Messungen bei verschiedenen Winkeln zwischen 2° und 80° durchgeführt. Es wurden drei unterschiedliche Temperaturen gewählt: 40°C , 95°C und 120°C . Die höchste Temperatur liegt also oberhalb der Glasstemperatur des Kerns ($T_g(\text{PS}) \approx 100^\circ\text{C}$), sodass die Kerne physikalisch nicht mehr fixiert sind. Bei 40°C sind die Kerne dagegen glasig erstarrt.

IV.1.4.1 Temperaturabhängigkeit der FRS - Signale

Die meisten Signale zeigen einen monotonen Abfall der Streuintensität (Abweichungen siehe Kap. IV.1.6). Es ist jedoch ein Unterschied zwischen den Signalen bei 40°C und den beiden höheren Temperaturen zu beobachten.

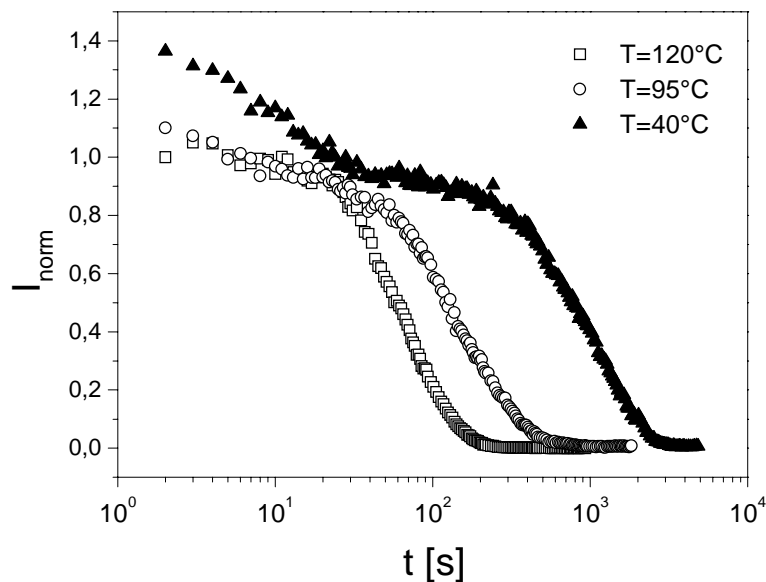


Abb. 30 Normierte FRS - Signale (SI10PI50, $\Theta \approx 30^\circ$)

Abb. 30 zeigt beispielhaft anhand der Probe SI10PI50 wie sich die Signalform mit der Temperatur verändert. Im Gegensatz zu den durch Glg. (45) gut zu beschreibenden Kurven für 95°C und 120°C ist bei der Messung bei 40°C eindeutig ein zweiter Prozess zu erkennen.

Dies ist für die meisten anderen Proben ähnlich zu beobachten. Bei den Blends mit sehr geringen Konzentrationen bzw. der kurzkettigen und daher weniger viskosen Matrix PI22K ist dieser Prozess jedoch weniger häufig bis gar nicht zu sehen.

Die Analyse der Messungen bei 40°C wurde mittels einer biexponentiellen Fitfunktion

$$I(t) = \left[A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]^2 + C \quad (66)$$

durchgeführt.

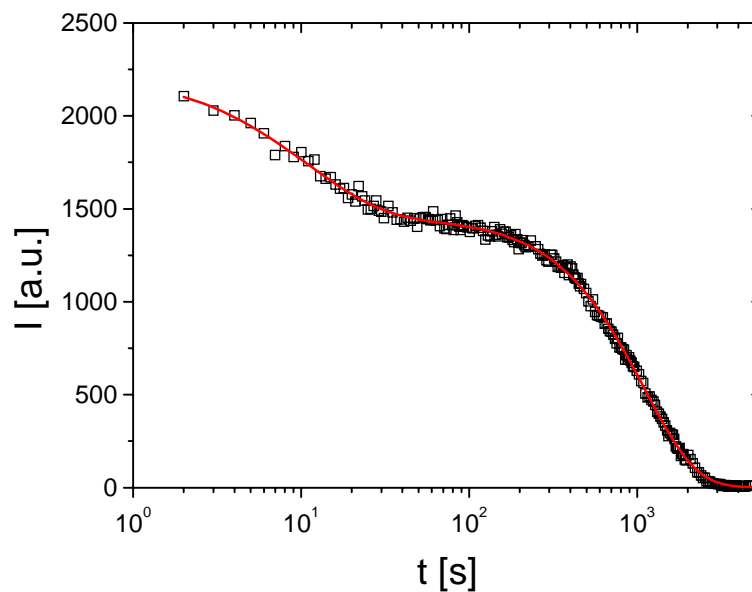


Abb. 31 Biexponentieller Fit an eine Messung bei $T = 40^\circ\text{C}$ (SI10PI50, $\Theta \approx 30^\circ$)

Die Winkelabhängigkeit der nach Glg. (45) bzw. Glg. (66) erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 gibt Aufschluss über die Art der Bewegung. Für einen diffusiven Translations - Prozess, der dem 2. Fick'schen Gesetz gehorcht, ergibt sich nach Glg. (43) eine zu q^{-2} proportionale Abklingkonstante. Zur Überprüfung dieser Abhängigkeit wird $1/\tau$ gegen q^2 aufgetragen. Die folgende Abbildung zeigt eine solche Auftragung für die bereits in Abb. 30 verwendete Probe SI10PI50 bei $T = 40^\circ\text{C}$.

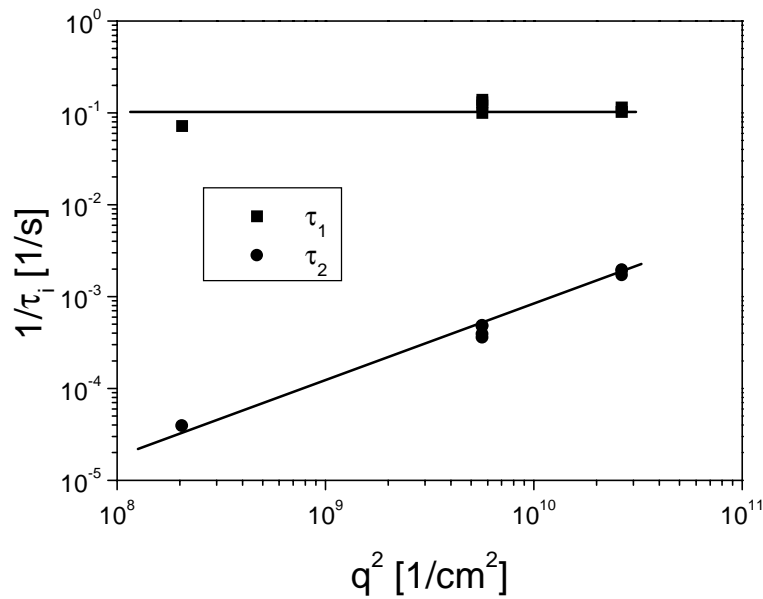


Abb. 32 q - Abhängigkeit der Abklingkonstanten τ_i der beiden Prozesse bei niedrigen Temperaturen

Man erkennt deutlich die Unterschiede in der q - Abhängigkeit. Beim langsameren Vorgang mit der Abklingkonstante τ_2 beobachtet man einen Anstieg mit q^2 , der in einer linearen Auftragung auch die nach Glg. (43) geforderte Ursprungsgerade ergibt. Es handelt sich somit also um Fick'sche Diffusion; als Steigung der Geraden erhält man den Diffusionskoeffizienten D_{trans} . Der schnelle Prozess jedoch hat eine von q unabhängige Abklingkonstante τ_1 . Dies deutet darauf hin, dass es sich in diesem Fall nicht um Translation sondern um lokale Rotationsdiffusion handelt, da er unabhängig vom Gitterabstand ist. Auch hier kann aus der charakteristischen Zeit τ_1 ein rotatorischer Diffusionskoeffizient berechnet werden.

$$\frac{1}{\tau_1} = 6D_{\text{rot}} \quad (67)$$

Rotation ist in der FRS zu beobachten, wenn in ein und der selben Mizelle nur Farbstoff Moleküle mit bestimmter Orientierung gebleicht werden [84]. Dies kann nur der Fall sein, wenn die Zeit für eine volle Umdrehung deutlich größer als die Bleichdauer ist. Der biexponentielle Signalverlauf tritt daher bei höheren Temperaturen und kleinen Konzentrationen nicht mehr auf, weil die Rotation zu schnell ist. Um dies zu überprüfen, wurde für die Probe SI05PI50 eine Messreihe mit kleineren Temperaturintervallen durchgeführt. Dabei wurden Winkel und Bleichdauer konstant gehalten.

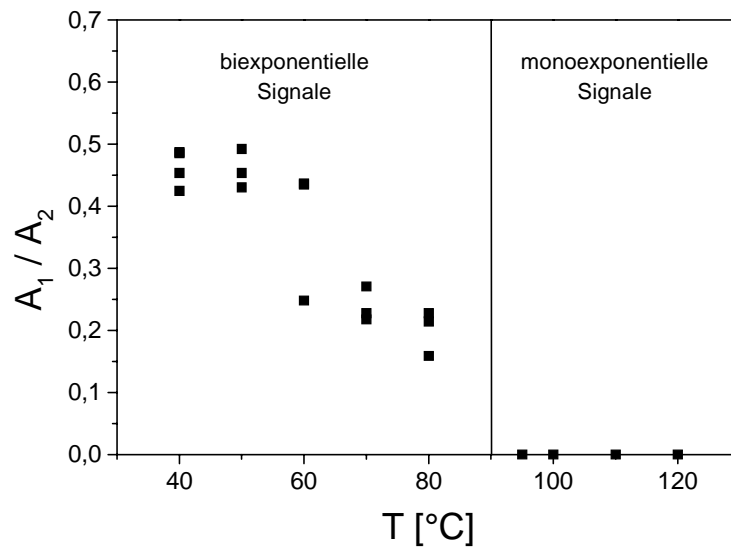


Abb. 33 Amplitudenverhältnisse von Rotation (A_1) und Translation (A_2) in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. 33 ist das Amplitudenverhältnis A_1 / A_2 gegen die Temperatur aufgetragen. Wie schon zuvor festgestellt werden konnte zeigen die Signale bei den höheren Temperaturen einen monoexponentiellen Verlauf (120 °C – 95 °C). Für diese spezielle Probe traten die biexponentiellen Signale ab einer Temperatur von 80 °C auf. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Anteil der Rotation am Gesamtsignal immer mehr zu, bis etwa ein Verhältnis 1:1 erreicht ist. Frühere FRS - Untersuchungen, bei denen Rotation beobachtet wurde, zeigten einen Anteil von bis zu 60 % der Amplitude der Rotation am Gesamtsignal [73]. Dies ist nach Simulationen für ein Bleichen von etwa 50 % der Orientierungen zu erwarten [87]. Die Zunahme der relativen Amplitude mit steigender Temperatur bei gleicher Bleichdauer spricht dafür, dass das Verschwinden des Prozesses bei hohen Temperaturen mit der Geschwindigkeit der Rotation zusammenhängt. Die Temperaturabhängigkeit der bestimmten Diffusionskoeffizienten, die in Abb. 34 gezeigt ist, unterstützt die Hypothese.

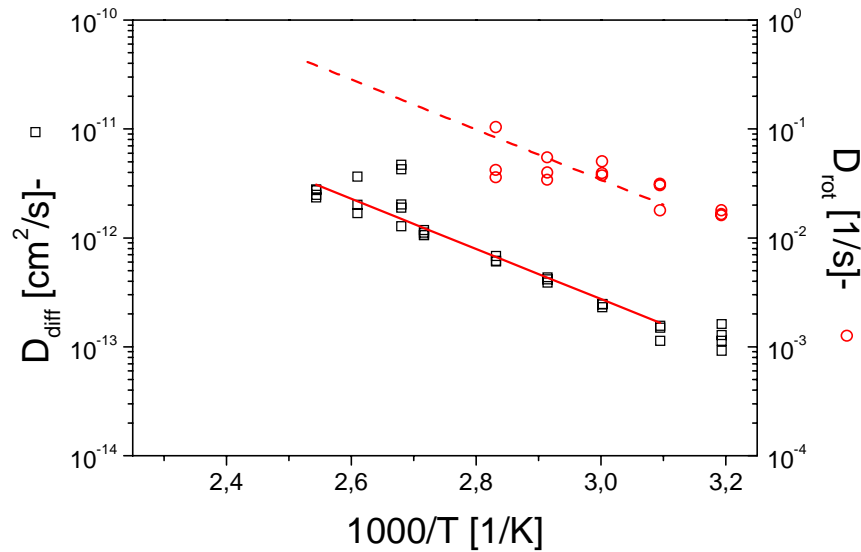


Abb. 34 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_{diff} (\square - linke Achse) und D_{rot} (\circ - rechte Achse)

Man erkennt die Beschleunigung beider Prozesse mit steigender Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Rotation ist dabei der der Translation sehr ähnlich. Die in Abb. 34 eingezeichnete durchgezogene Linie zeigt einen exponentiellen Fit an die translatorischen Diffusionskoeffizienten gemäß:

$$D_{diff} = K \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (68)$$

Der Parameter A kann nach der Theorie aktivierter Prozesse von Arrhenius [88] als Aktivierungsenergie gedeutet werden, worauf aber hier nicht näher eingegangen wird. Nimmt man nun für D_{rot} die gleiche Steigung an (gestrichelte Linie in Abb. 34), so kann man D_{rot} und damit auch τ_1 für die hohen Temperaturen extrapolieren. Die so erhaltenen zu erwartenden Abklingzeiten liegen unterhalb einer Sekunde. Da die ersten Messwerte wegen der manuellen Betätigung von Shutter und Abschwächer erst nach einigen Sekunden erhalten werden können, ist eine solch schnelle Rotation nicht beobachtbar. Die Rotation wäre auch nicht mehr beobachtbar, wenn die Mizellen während des Bleichens eine vollständige Umdrehung durchführen würden. In diesem Fall fände keine Selektion von Orientierungen statt. Diese Erklärung kann man hier jedoch aufgrund der sehr kurzen Bleichdauer ausschließen.

IV.1.4.2 Rotationsradien

Aus den Diffusionskoeffizienten für die Rotation D_{rot} können in Analogie zur Translation entsprechende Radien ermittelt werden. Für rotierende Partikel gilt die Debye Gleichung (69).

$$D_{\text{rot}} = \frac{kT}{8\pi\eta R_{\text{rot}}^3} \quad (69)$$

Sie ist der Stokes–Einstein - Beziehung (6) sehr ähnlich und liefert ebenfalls einen Äquivalentradius, der nicht notwendigerweise mit den realen Dimensionen übereinstimmen muss, da Glg. (69) streng nur für kompakte Kugeln gilt. Die aus den Messungen bei 40°C erhaltenen Rotations - Diffusionskoeffizienten ergeben folgende Radien R_{rot} :

Tab. 5 Relaxationszeiten des lokalen Prozesses τ_{rot} und die daraus mittels Glg. (67) und (69) berechneten Rotationsradien R_{rot}

Matrix	Probenname	τ_{rot} [s]	R_{rot} [nm]
PI85K	SI 02 PI85	28,9	19,2
	SI 05 PI85	16,0	15,7
	SI 10 PI85	12,1	14,3
	SI 20 PI85	20,9	17,2
	SI 30 PI85	31,0	19,6
	SI 40 PI85	40,6	21,5
Mittel		26,15	18,2

Matrix	Probenname	τ_{rot} [s]	R_{rot} [nm]
PI50K	SI 05 PI50	5,9	17,3
	SI 10 PI50	9,7	20,2
	SI 20 PI50	5,5	16,9
	SI 30 PI50	17,0	24,6
	SI 40 PI50	14,0	23,1
Mittel		10,4	20,4

Matrix	Probenname	τ_{rot} [s]	R_{rot} [nm]
PI22K	SI 20 PI22	1,3	33,9
	SI 25 PI22	1,8	37,5
	SI 35 PI22	30,0	95,7*
Mittel (ohne 35 %)		1,6	35,7

*wurde bei der Bildung des Mittels nicht berücksichtigt

Die erhaltenen Radien zeigen kaum eine Abhängigkeit von der Konzentration (Ausnahme SI 35 PI22). Da zur Bestimmung der Relaxationszeiten teilweise nur sehr wenige Datenpunkte zur Verfügung standen, liegen die beobachteten Schwankungen durchaus im Rahmen des zu erwartenden Fehlers. Daher werden im folgenden die in Tab. 5 angegebenen Mittelwerte diskutiert. Einzige Ausnahme stellt die konzentrierteste Probe in der kurzkettigen Matrix PI22k dar. Hier ist ein drastischer Anstieg des Radius R_{rot} zu beobachten. Dass sich die Konzentration nicht auf den Radius auswirkt, ist dadurch zu erklären, dass die Rotation lokal stattfindet. Die Verringerung des Abstands zwischen den Mizellen, die mit einer Konzentrationserhöhung verbunden ist, sollte erst dann eine Rolle spielen, wenn die Mizellen in Kontakt kommen. Aus den SAXS Messungen wurde jeweils für die 30 %igen Blends ein mittlerer Abstand von ca. 47 nm ermittelt (Kap. IV.1.3, Tab. 3). Wenn man davon ausgeht, dass die erhaltenen Radien die tatsächliche Größe der Mizellen wiedergeben, sollte eine Berührung ab einem Abstand von $d = 2 R_{\text{rot}}$ stattfinden. Betrachtet man nun die erhaltenen Radien, so stellt man fest, dass für PI50k und PI85k bei einer Konzentration noch kein Überlapp der Mizellen zu erwarten ist. Lediglich für die Blends in Matrix PI22k ist der Abstand der Mizellen geringer als der doppelte Rotationsradius. Durch die mit dem Kontakt

auftretenden Wechselwirkungen ist somit auch die drastische Zunahme von R_{rot} für den 35%igen Blend zu verstehen.

Die mittleren Radien R_{rot} variieren mit dem Molekulargewicht der verwendeten Matrix. Je kürzer die Matrix ist, desto größer ist der ermittelte Radius. Dies entspricht der Vorstellung, dass die Mizellcorona von Homopolymeren kleinerer Molmasse stärker gequollen wird. Der Unterschied zwischen den höhermolekularen Homopolymeren PI50k und PI85k ist dabei nicht sehr groß. Sie liegen jeweils innerhalb des geschätzten Fehlerintervalls von ca. 15 %.

Auch quantitativ liegen die Radien in der zu erwartenden Größenordnung. Mittels Röntgenstreuung wurde der Kernradius bestimmt. Die SAXS Messungen geben zwar keine Informationen über die Dicke der Corona, es ist jedoch möglich über den Kernradius und die Zusammensetzung des Blockcopolymer unter Berücksichtigung der Dichten den minimalen Radius einer Mizelle (ungequollene Corona) zu berechnen. Nimmt man an, dass die Corona lediglich aus dem PI - Block des Copolymers besteht und die konstante Dichte einer PI - Schmelze hat, so erhält man einen Gesamtradius nach:

$$R_{\text{ges}} = R_{\text{Kern}} \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{M_{\text{PI}} \cdot \rho_{\text{PS}}}{M_{\text{PS}} \cdot \rho_{\text{PI}}}} \quad (70)$$

Für den ermittelten Kernradius von 10 nm erhält man so einen minimalen Radius von etwa 17,5nm. Die erhaltenen Rotationsradien liegen für alle Homopolymere über diesem minimalen Radius. Der Radius für die Matrix PI85k kommt dem Schätzwert jedoch schon sehr nahe, sodass man für dieses Homopolymer annehmen kann, dass kaum Matrix in die Corona eindringt (dry - brush). Das Anwachsen des Radius für die kürzeren Matrix Polymere kann daher durch eindringen von Matrix Ketten in die Corona erklärt werden.

Schätzt man die Dicke der Mizellcorona anhand der ungestörten Dimension einer entsprechenden Polyisopren - Kette ab [89], erhält man einen ungefähren Mizellradius von 30nm. Im Vergleich mit dieser Abschätzung ist lediglich der Radius in der Matrix PI22k größer. Hier liegt die Kette leicht gestreckt vor. Für die längeren Matrixpolymere PI50k und PI85k sind die Ketten dagegen im Vergleich zum Gauß - Knäuel gestaucht. Für planare Bürsten wird vorausgesagt, dass bei Systemen, bei denen aus entropischen Gründen kein Polymer in die Bürste eindringt, die Höhe der Bürste durch den Osmotische Druck der freien Ketten kleiner wird [90]. Dies ist auch für die Mizellen der Fall , wie man hier erkennen kann.

IV.1.4.3 Einfluss der Konzentration auf die Translations - Diffusion

Aus der Winkelabhängigkeit für den langsameren Prozess ergab sich eine Skalierung mit q^2 , die charakteristisch für die Fick'sche Diffusion ist. Der Diffusionskoeffizient wurde für die verschiedenen Proben aus der q - Abhängigkeit der erhaltenen Relaxationszeiten τ_2 nach Glg.(43) ermittelt.

Tab. 6 Selbstdiffusionskoeffizienten aus FRS Messungen bei $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

Matrix	Probe	ϕ_{SI}	$D_S [\text{cm}^2 / \text{s}]$
PI85k	SI 02 PI85	0,025	$6,26 \cdot 10^{-13}$
	SI 05 PI85	0,053	$5,71 \cdot 10^{-13}$
	SI 15 PI85	0,142	$5,85 \cdot 10^{-13}$
	SI 20 PI85	0,203	$2,90 \cdot 10^{-13}$
	SI 30 PI85	0,303	$1,40 \cdot 10^{-13}$
	SI 40 PI85	0,411	$8,56 \cdot 10^{-14}$
	SI 50 PI85	0,519	$4,07 \cdot 10^{-14}$
PI50k	SI 02 PI50	0,025	$1,23 \cdot 10^{-12}$
	SI 05 PI50	0,046	$1,17 \cdot 10^{-12}$
	SI 10 PI50	0,125	$7,60 \cdot 10^{-13}$
	SI 20 PI50	0,226	$5,10 \cdot 10^{-13}$
	SI 30 PI50	0,304	$2,50 \cdot 10^{-13}$
	SI 40 PI50	0,408	$9,01 \cdot 10^{-14}$
PI22k	SI 02 PI22	0,018	$2,74 \cdot 10^{-11}$
	SI 05 PI22	0,040	$2,62 \cdot 10^{-11}$
	SI 15 PI22	0,140	$8,85 \cdot 10^{-12}$
	SI 20 PI22	0,203	$3,37 \cdot 10^{-12}$
	SI 25 PI22	0,275	$7,54 \cdot 10^{-13}$
	SI 35 PI22	0,352	$1,57 \cdot 10^{-14*}$

* komplementäres Gitter (vgl. Kap. III.3.1.4 und IV.1.6)

Hier kann man im Gegensatz zu den in Kap. IV.1.4.2 beschriebenen Rotationsradien sehr wohl eine Konzentrationsabhängigkeit feststellen. Die Diffusionskoeffizienten der jeweils niedrigsten und der jeweils höchsten Konzentration unterscheiden sich um mindestens eine Dekade. Die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration ist dabei für die drei Matrix Polymere sehr unterschiedlich. Der Absolutwert des Diffusionskoeffizienten ist natürlich auch stark von der Viskosität der Matrix abhängig. Um die Unterschiede der Konzentrationsabhängigkeit für die verschiedenen Matrices zu verdeutlichen, wurden in Abb.35 die Diffusionskoeffizienten mit den entsprechenden Matrix - Viskositäten η_{matrix} multipliziert.

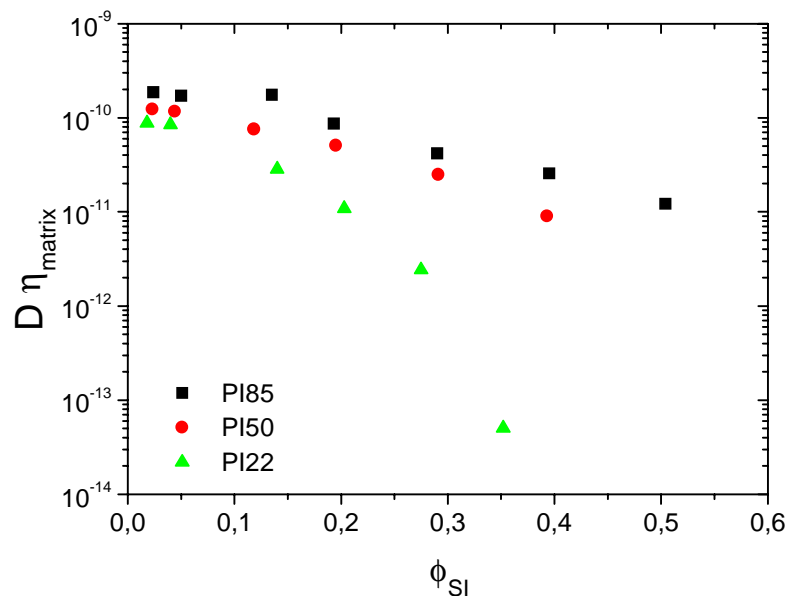
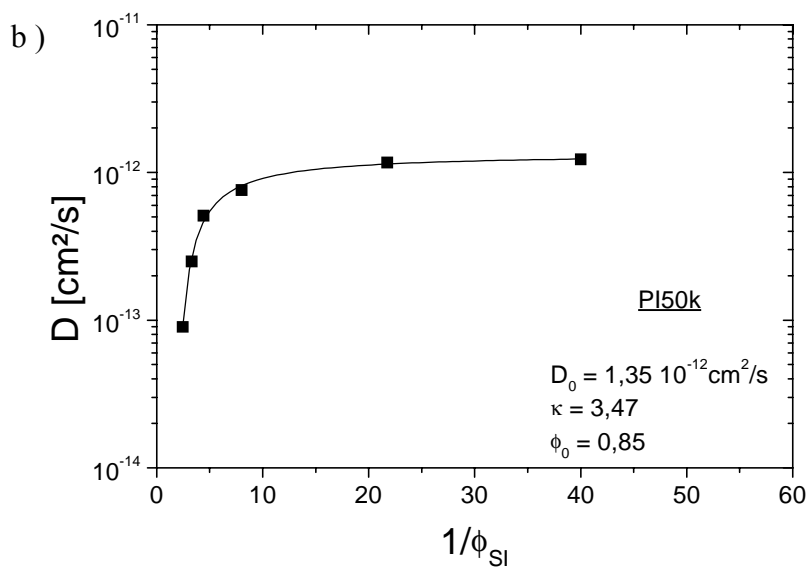
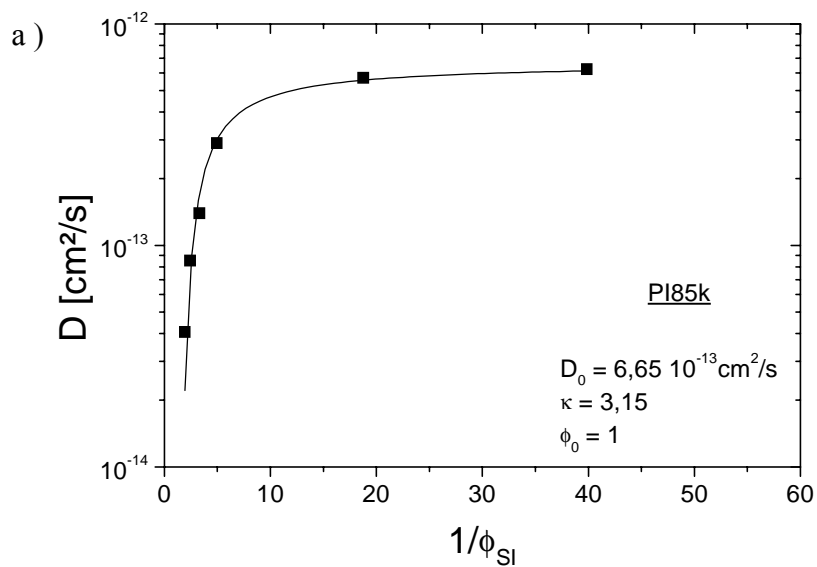


Abb.35 Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D für die verschiedenen Matrixpolymere, reskaliert mit der Matrix - Viskosität η_{matrix} ($T = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Nach Glg. (6) ist der für $\phi \rightarrow 0$ extrapolierte Wert ($D \cdot \eta_{\text{matrix}}$) dem hydrodynamischen Radius invers proportional. Dieser Wert nimmt mit wachsendem Molekulargewicht des Homopolymers zu (vgl. Tab. 7). Daraus ergibt sich in der Reihe PI22k, PI50k, PI85k ein abnehmender Mizellradius. Dies entspricht den für die Rotation gefundenen Ergebnissen. In Abb.35 wird zudem deutlich, dass die Blends in der Matrix PI22k eine sehr viel stärkere Abhängigkeit von der Blockcopolymer - Konzentration zeigen als in den längerkettigen Homopolymeren. Nachdem sich bei den niedrigen Konzentrationen kaum etwas ändert, verlangsamt sich die Diffusion mit zunehmendem Anteil an Blockcopolymer immer stärker. Dieses Abknicken ist auch für die Matrix PI50k, deren Molekulargewicht etwa dem der

Mizell - Arme entspricht, im Ansatz zu erkennen. Es setzt jedoch viel später ein als für die kurzkettige Matrix PI22k. Im Falle des längsten Homopolymers PI85k ist die Verlangsamung am wenigsten ausgeprägt. Dies ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass die Größe der Mizellen mit abnehmender Molmasse der Matrix zunimmt, d.h. der effektive Volumenbruch der Mizellen durch Quellung erhöht wird.

Eine quantitative Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusions - Koeffizienten liefert die Theorie des freien Volumens (siehe Kap. II.2.1 , [48],[49]). Um den beschriebenen Quellungs - Effekt der Matrix zu quantifizieren, wurden die ermittelten Daten anhand der Doolittle Gleichung (13) analysiert.



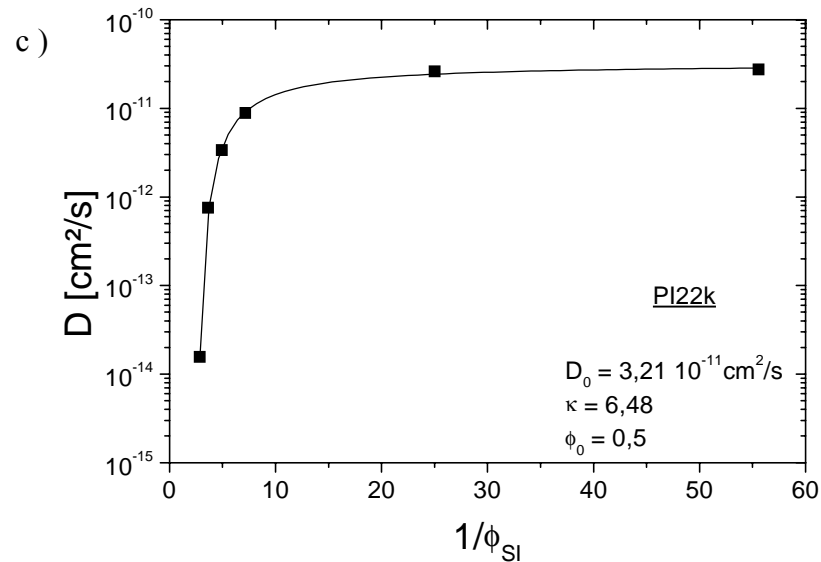


Abb. 36 Fits nach der Theorie des freien Volumens (Glg. (13)) : a) PI85k , b) PI50k, c) PI22k

In Abb. 36 ist zu erkennen, dass sich die Diffusionskoeffizienten gut durch die Theorie des freien Volumens beschreiben lassen. Die folgende Tabelle fasst die Fit - Ergebnisse zusammen.

Tab. 7 Ergebnisse der Fits nach der Theorie des freien Volumens

	D_0 [cm^2 / s]	R_h [nm]*	ϕ_0	κ
PI22k	$3,21 \cdot 10^{-11}$	26	0,50	6,48
PI50k	$1,35 \cdot 10^{-12}$	20	0,85	3,46
PI85k	$6,65 \cdot 10^{-13}$	14	1	3,14

*aus D_0 über Glg. (6)

Die Tabelle enthält neben den erhaltenen Fitparametern auch den nach der Stokes - Einstein Beziehung (6) berechneten hydrodynamischen Radius R_h der Mizellen. Dieser nimmt, wie bereits nach Abb.35 erwartet, mit abnehmendem Molekulargewicht der Matrix zu. Darüber hinaus stimmen die aus der Diffusion erhaltenen Radien R_h aus Tab. 7 erstaunlich gut mit den Radien aus der Rotation R_{rot} (Tab. 5) überein, was die Annahme, dass es sich bei dem schnellen Prozess tatsächlich um Rotation handelt, bestätigt. Da die hydrodynamischen Radien gut mit der erwarteten Größenordnung der Mizellen übereinstimmen, kann man

folgern, dass die Mizellen als kompakte sphärische Partikel diffundieren. Es werden keine Auswirkungen von Verhakungen mit der Matrix ($M > M_e$) auf die Brown'sche Bewegung beobachtet.

Auch anhand von ϕ_0 kann man die Quellung der Mizellen erkennen. Die in den Abbildungen und für die Fits verwendeten Volumenbrüche beziehen sich immer auf den Anteil des Blockcopolymers unter Berücksichtigung der Dichten der Polymere. Dringt jedoch Matrix in die Corona ein, so enthält das diffundierende Partikel nicht nur den Isoprenanteil des Blockcopolymers. Der eigentliche Volumenanteil der Mizellen ist also größer als die angegebenen Werte ϕ_{SI} . Die Abnahme der Konzentrationen ϕ_0 , bei der die Dynamik zum Stillstand kommt, entspricht somit einer Zunahme der Quellung mit abnehmendem Matrix Molekulargewicht. Auffällig ist auch, dass ϕ_0 für die Matrix Polymere PI85k und PI50k größer ist als der für harte Kugeln erhaltene Wert $\phi_{0,HS} = 0,65$. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Mizellen sich bei hohen Konzentrationen deformieren, und so eine Bewegung auch bei höheren Konzentrationen möglich ist. Für die Matrix PI22k liegt die Erstarrungskonzentration niedriger als für harte Kugeln. Obwohl das wet - brush System noch besser deformierbar sein sollte (s.u.), liegt hier der Erstarrungspunkt bereits bei $\phi_0 = 0,5$. Dies macht deutlich, dass hier die entropische Kraft der Quellung eine starke Deformation verhindert bzw. die Deformierbarkeit kompensiert.

Auch anhand des dritten Parameters κ ist eine Aussage über die Deformierbarkeit möglich. Man sieht einen systematischen Anstieg von κ mit kürzer werdenden Matrix - Ketten. Wie in Kap. II.2.1 beschrieben, ist dieser Wert ein Maß für die Deformierbarkeit der Partikel. Die Zunahme zeigt also, dass in Blends mit kurzkettigem Homopolymer die Mizellen leichter deformierbar sind als in Blends mit höhermolekularer Matrix. Im Vergleich mit Harten Kugeln, für die sowohl theoretisch als auch experimentell der Wert $\kappa_{HS} = 1,6$ gefunden wurde [49],[50] sind die Mizellen alle als weiche Kugeln zu betrachten.

Um das Maß der Quellung bzw. der Deformation noch genauer zu betrachten, werden die Messergebnisse im folgenden mit dem Verhalten Harter Kugeln verglichen. Abb. 37 zeigt die normierten Diffusionskoeffizienten D / D_0 inklusive der Fits. Zusätzlich zeigt der Graph die für harte Kugeln erwartete Kurve.

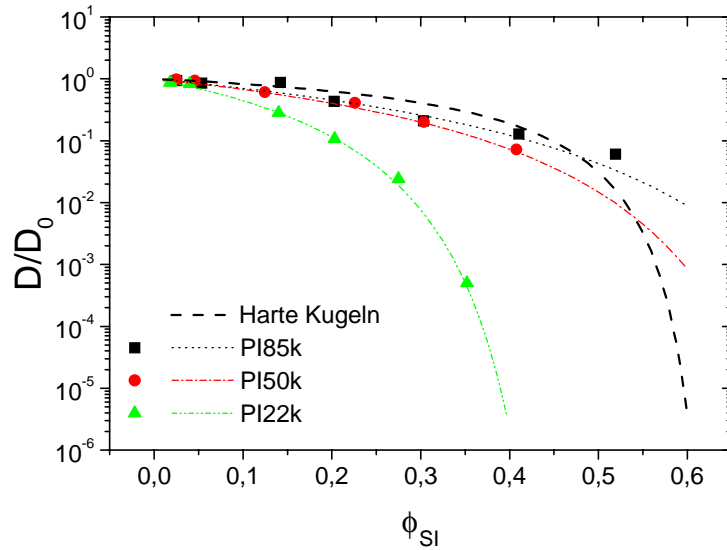


Abb. 37 Normierte Diffusionskoeffizienten im Vergleich mit harten Kugeln

Anhand dieses Graphen wird nochmals verdeutlicht, was bereits anhand von ϕ_0 diskutiert wurde. Die extrapolierten Doolittle - Fits schneiden für PI50k und PI85k den Kurvenverlauf für harte Kugeln. Für die Matrix PI85k existiert zudem ein Messpunkt, der oberhalb dieser Kurve liegt. Dies ist nur möglich, wenn die Mizellen deformierbar sind. Der Grad der Quellung kann im Vergleich mit dem Harte - Kugel - System auch abgeschätzt werden. Dazu werden durch Vergleich der normierten Diffusionskoeffizienten von Mizellen und harten Kugeln analog der folgenden Gleichung für verschiedene Harte - Kugel - Volumenbrüche ϕ_{HS} die entsprechenden Blockcopolymer Konzentrationen ϕ_{SI} bestimmt.

$$\frac{D}{D_0} = \exp \underbrace{\left(-\frac{\kappa}{\frac{1}{\phi_{SI}} - \frac{1}{\phi_0}} \right)}_{\text{Mizellen}} = \exp \underbrace{\left(-\frac{1,6}{\frac{1}{\phi_{HS}} - \frac{1}{0,65}} \right)}_{\text{Harte Kugeln}} \quad (71)$$

Tab. 8 enthält die so ermittelten effektiven Volumenbrüche und die daraus berechneten Quellungsgrade f_{quellung}

$$f_{\text{quellung}} = \frac{\phi_{HS}}{\phi_{SI}} \quad (72)$$

für die verschiedenen Matrixpolymere bei einigen willkürlich gewählten Volumenbrüchen ϕ_{HS} .

Tab. 8 Über Glg. (71) bestimmte Volumenbrüche ϕ_{SI} und Quellungsgrade $f_{quellung}$ (Glg.(72))

Matrix	ϕ_{HS}	0,26	0,31	0,40	0,45
PI85k	ϕ_{SI} ($f_{quellung}$)	0,18 (1,4)	0,23 (1,3)	0,35 (1,15)	0,43 (1,05)
PI50k		0,16 (1,6)	0,21 (1,5)	0,31 (1,3)	0,38 (1,2)
PI22k		0,09 (2,9)	0,11 (2,8)	0,17 (2,35)	0,21 (2,14)

Auch hier sieht man, was schon zuvor anhand der Abb.35, den Radien und für ϕ_0 diskutiert wurde: die stärkere Quellung in Blends mit der kurzkettigen Matrix. Was aber in der Grafik nicht auf den ersten Blick zu erkennen ist, ist die doch erhebliche Konzentrationsabhängigkeit der Quellung, die für alle drei Systeme erkennbar ist. Mit zunehmender Blockcopolymer Konzentration dringt immer weniger Matrix in die Corona ein. Dies scheint zudem für alle Matrix Polymere gleichermaßen zu geschehen, denn vergleicht man die relative Abnahme der Quellung, so sinkt sie in allen Fällen im Konzentrationsbereich $0,26 < \phi_{HS} < 0,45$ um etwa $\frac{1}{4}$ unabhängig von der Matrix. Dies kann durch unterschiedliche Mechanismen erklärt werden. Zum einen ist es möglich, dass der Radius der sphärischen Mizellen mit wachsender Konzentration abnimmt, da aufgrund der zunehmenden Wechselwirkung der Partikel Matrixketten aus der Corona herausgedrückt werden. Andererseits ist es auch möglich, dass diese Wechselwirkungen zu einer Deformation der Mizellen führen, sodass sie eine raumerfüllendere Form als Kugeln einnehmen. Die größere Raumerfüllung kann auch durch Überlappen von Mizellen erreicht werden. Eine Aussage über die tatsächliche Ursache für die Konzentrationsabhängigkeit der Quellung ist anhand der hier vorgestellten Daten nicht möglich. Auch theoretische Überlegungen und Computer Simulationen, die sich mit dieser Problematik beschäftigen, erweisen sich als sehr schwierig [91].

IV.1.5 Rheologie der Blends

Mittels der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) wurden die Relaxationsprozesse bei Beanspruchung der verschiedenen Blends durch eine oszillierende Scherung beobachtet. Dazu wurde für jeden Blend eine Masterkurve im Frequenzbereich 10^{-3} rad / s bis 10^{15} rad / s gemessen. Dies entspricht Messungen im Temperaturbereich von 120 °C bis -75 °C.

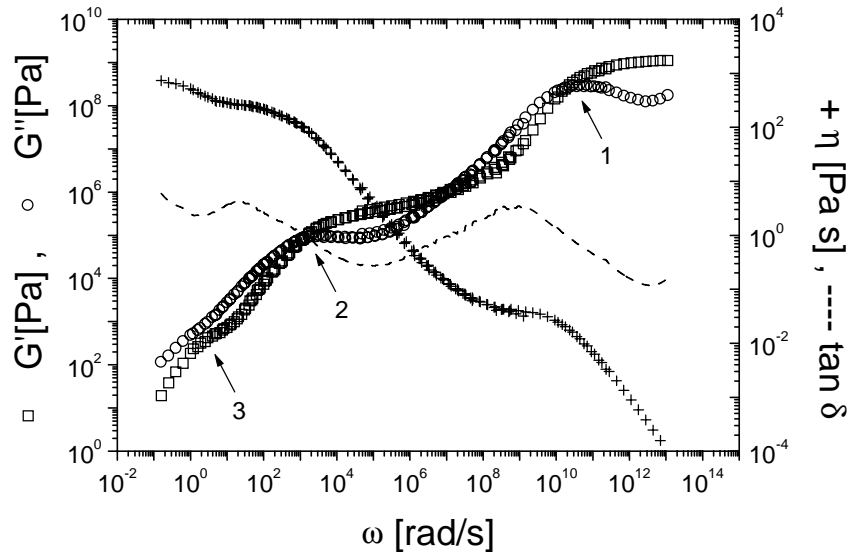


Abb. 38 Charakteristische Masterkurve (30 % SI in PI50k)

In Abb. 38 ist eine für die Blends charakteristische Masterkurve dargestellt. Sie weist alle in Kap. II.3.3 beschriebenen Merkmale der Masterkurve einer polymeren Probe auf (Glasbereich, elastisches Plateau, Fließbereich). Im Gegensatz zu einem reinen Homopolymer (Kap. II.3.3, Abb. 14) tritt bei den Messungen der Blends eine zusätzliche Relaxation bei kleinen Frequenzen auf. Neben der Segmentrelaxation (1) am Glasübergang und der Kettenrelaxation (2) am Ende des elastischen Plateaus findet der Übergang in den Fließbereich erst mit einer dritten Relaxation (3) statt. Dieser Prozess wird als Strukturrelaxation bezeichnet und entspricht der Relaxation durch Bewegung der Mizellen [9]. Diese zusätzliche Mode äußert sich in einer zusätzlichen Stufe in Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') sowie in einer weiteren Erhöhung der Viskosität (η). Für die Relaxation der Ketten wären eigentlich zwei Moden zu erwarten, da im Blend sowohl Homopolymerketten als auch die Coronaketten relaxieren können. Vergleicht man jedoch die Kurven der Blends mit der reinen Matrix und dem reinen Blockcopolymer (Abb. 39), ist es ersichtlich, warum man für die höhermolekularen Matrix Polymere nur einen Prozess sieht.

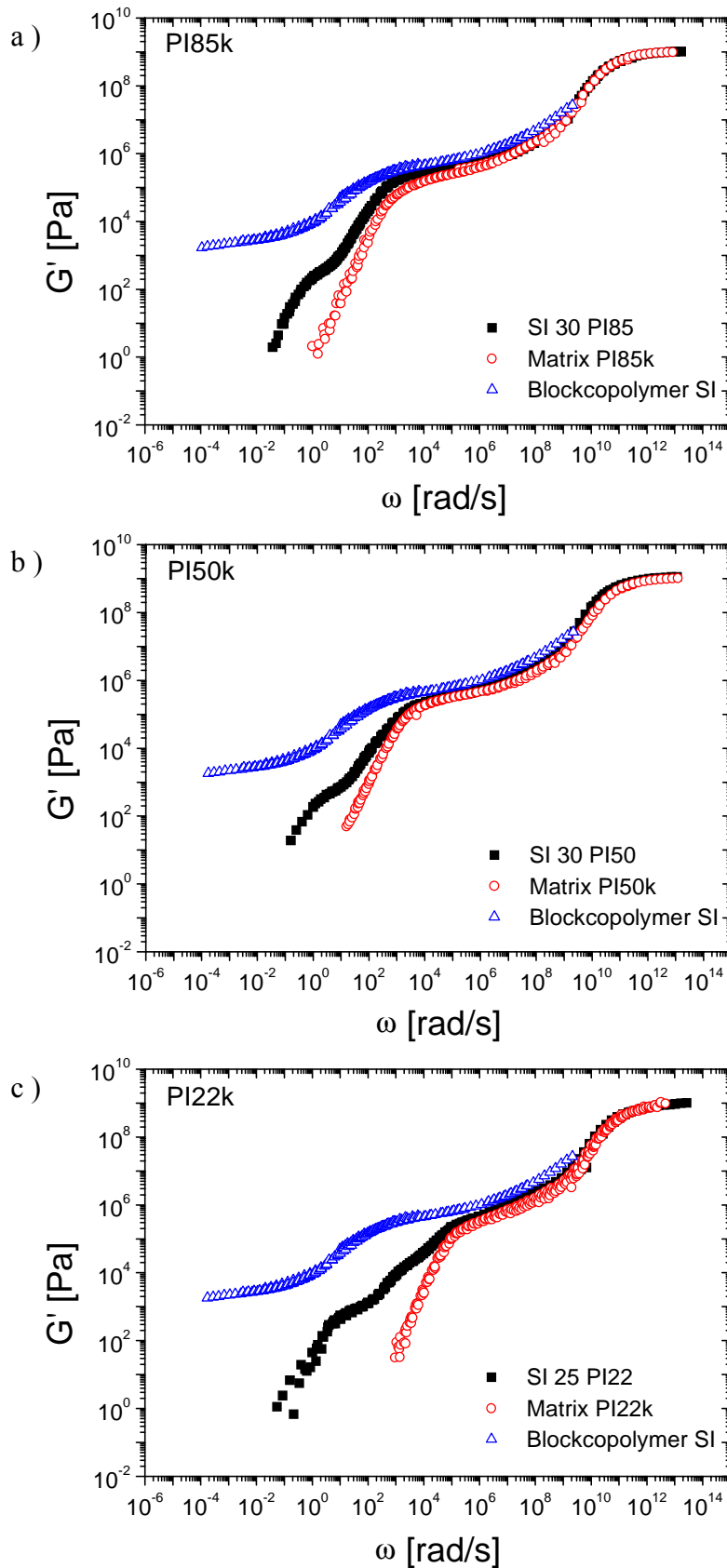
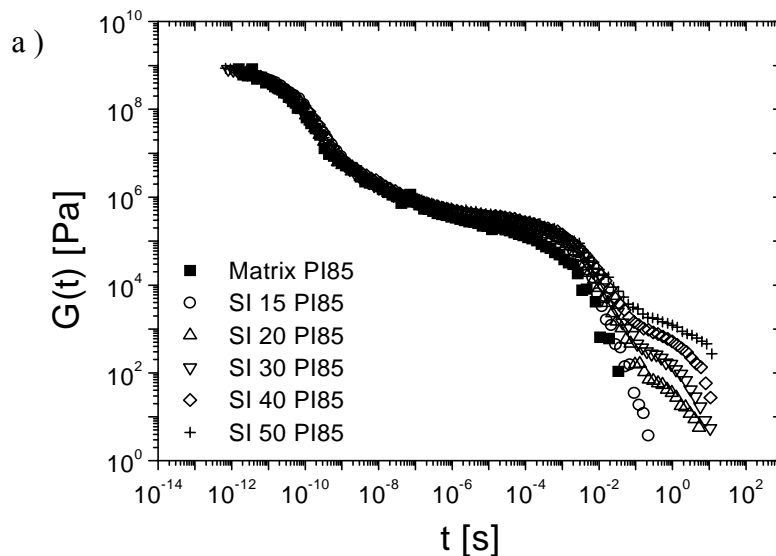


Abb. 39 Vergleiche des Speichermoduls G' der 30%igen Blends in den verschiedenen Matrixpolymeren mit G' des jeweiligen Homopolymers und des Blockcopolymer: a) PI85k, b) PI50k, c) PI22k

Die Frequenzen, bei denen die Kettenrelaxation der Matrix der Homopolymere PI85k (Abb. 39a) und PI50k (Abb. 39b) auftreten, liegen sehr nah bei der Frequenz der Armrelaxation des reinen Blockcopolymers. Es ist daher nicht möglich, diese Relaxationen zu separieren. Der mittlere Prozess (Abb. 38 (2)) kann anhand dieser Vergleiche auch eindeutig als Kettenrelaxation identifiziert werden. Für die kurzkettige Matrix (Abb. 39c) sind nun die Kettenrelaxation der Matrix und des PI - Blocks des Copolymers so weit separiert, dass sie als zwei Stufen zu erkennen sind. Anhand des Graphen sind die Prozesse auch eindeutig zuzuordnen. Die erste Stufe bei höheren Frequenzen wird durch die Relaxation der kürzeren Matrixketten hervorgerufen. Die längeren Mizell - Arme relaxieren langsamer, also bei niedrigeren Frequenzen.

IV.1.5.1 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten werden die Masterkurven ($G'(\omega)$ und $G''(\omega)$) in den Relaxationsmodul $G(t)$ umgewandelt. Dies geschieht mittels der in Kap. III.3.2.3 beschriebenen Methode nach Ninomiya und Ferry [61],[80].



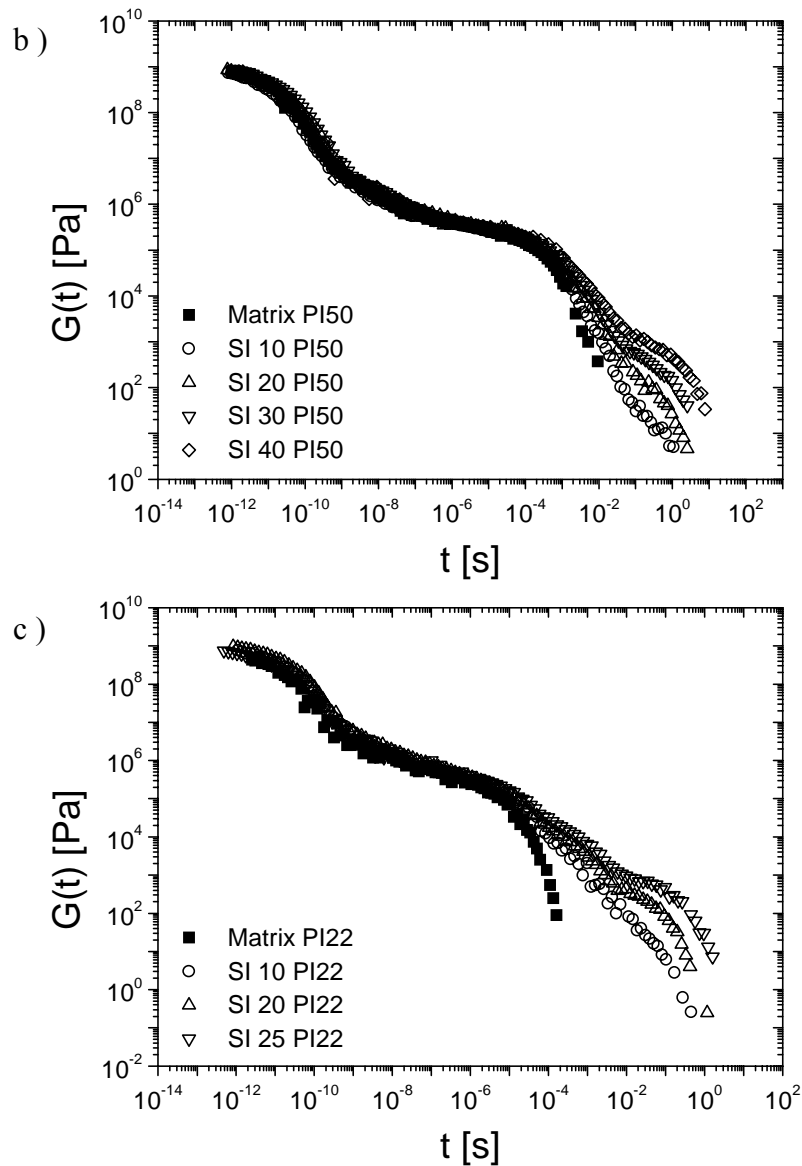


Abb. 40 Konzentrationsabhängigkeit des Relaxationsmoduls $G(t)$: a) PI85k, b) PI50k, c) PI22k

In diesem direkten Vergleich der unterschiedlichen Konzentrationen erkennt man, dass die Erhöhung des Blockcopolymer Gehalts der Blends die langsameren Relaxationen stärker beeinflusst als die Prozesse bei kleinen Zeiten. Der Glasübergangsbereich wird durch die Zugabe des Blockcopolymer nicht verändert und bleibt für die verschiedenen Blends gleich. Auch die Kettenrelaxation verändert sich nicht maßgeblich. Die erste Veränderung ist für die Armrelaxation in der kurzkettigen Matrix zu erkennen. Hier äußert sich der Verstärkungseffekt des Copolymer in einer leichten Erhöhung des Moduls. Die stärksten Unterschiede zwischen den Kurven sind im Bereich der Strukturrelaxation zu erkennen. Das

Ansteigen von G mit der Konzentration ist hier deutlich ausgeprägter als bei kleineren Zeiten und auch die Relaxationszeit verschiebt sich zu längeren Zeiten.

Die Relaxationszeiten τ_i der verschiedenen Prozesse wurden nach dem verallgemeinerten Maxwellmodell (vgl. Kap. II.3.2) ermittelt. Es konnte zum Fitten der Kurven jedoch nicht die Summe einfacher Exponentialfunktionen verwendet werden. Eine gute Übereinstimmung konnte nur durch gestreckte Exponentialfunktionen erreicht werden.

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{\beta_i}\right) \quad \beta_i < 1 \quad (73)$$

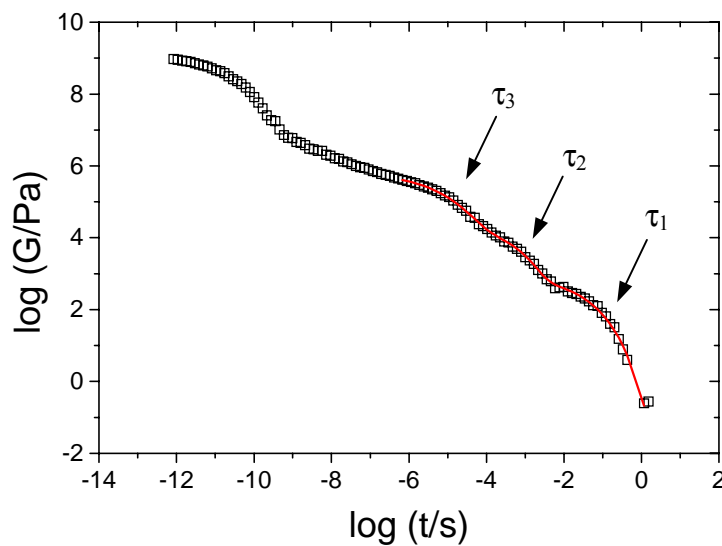


Abb. 41 Fit mit Glg. (73) ($n = 3$) an $G(t)$ für SI20 PI22 bei $T = 95^\circ\text{C}$

Dies zeigt, dass die Relaxationen keine eindeutige Relaxationszeit besitzen, wie sie in der FRS gefunden werden konnte, sondern eine Verteilung vorliegt. Diese ist zum Teil sehr breit ($0,3 < \beta < 0,6$). Eine mögliche Ursache hierfür kann in der Messanordnung liegen. In der verwendeten Platte - Platte - Geometrie (vgl. Kap. III.3.2.2) ist die Beanspruchung in der Probe von der Position abhängig: in der Mitte wird die Probe weniger beansprucht als am äußeren Rand. Anhand der ermittelten Paare ($\tau_i ; \beta_i$) kann eine mittlere Relaxationszeit ermittelt werden.

$$\langle \tau_i \rangle = \frac{\tau_i}{\beta_i} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_i}\right) \quad (74)$$

Um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten, wurde auf die Bestimmung der Segment - Relaxationszeit am Glasübergang verzichtet, da diese nach Abb. 40 für alle Proben etwa gleich ist. Für die Matrix PI22k sind drei Exponentialterme notwendig ($n = 3$), da alle

zu erwartenden Relaxationen sichtbar sind. Für die Matrix Polymere PI50k und PI85k, bei denen die Kettenrelaxationen nicht unterscheidbar sind, genügt eine Kombination zweier Exponentialfunktionen ($n = 2$).

Tab. 9 Unter Verwendung des verallgemeinerten Maxwell - Modells bestimmte mittlere Relaxationszeiten τ_i

Matrix	ϕ_{SI}	τ_1 - Struktur [10^{-2} s]	τ_2 - Arme [10^{-5} s]	τ_3 - Matrix [10^{-6} s]
PI22k	0,14	2,29	3,39	4,48
	0,20	4,31	15,40	1,23
	0,28	12,90	20,00	5,01

Matrix	ϕ_{SI}	τ_1 - Struktur [s]	τ_2 - Arme [10^{-4} s]
PI50k	0,13	0,20	1,94
	0,23	0,22	3,64
	0,30	0,53	4,50
	0,41	1,15	7,08

Matrix	ϕ_{SI}	τ_1 - Struktur [s]	τ_2 - Arme [10^{-3} s]
PI85k	0,20	0,87	1,26
	0,30	1,01	0,37
	0,41	1,72	1,82
	0,52	4,47	2,06

Da nur in den Blends mit der Matrix PI22k alle zu erwartenden Relaxationen zu erkennen sind, soll anhand dieser Probe der Einfluss der Blockcopolymer Konzentration auf die verschiedenen Prozesse diskutiert werden.

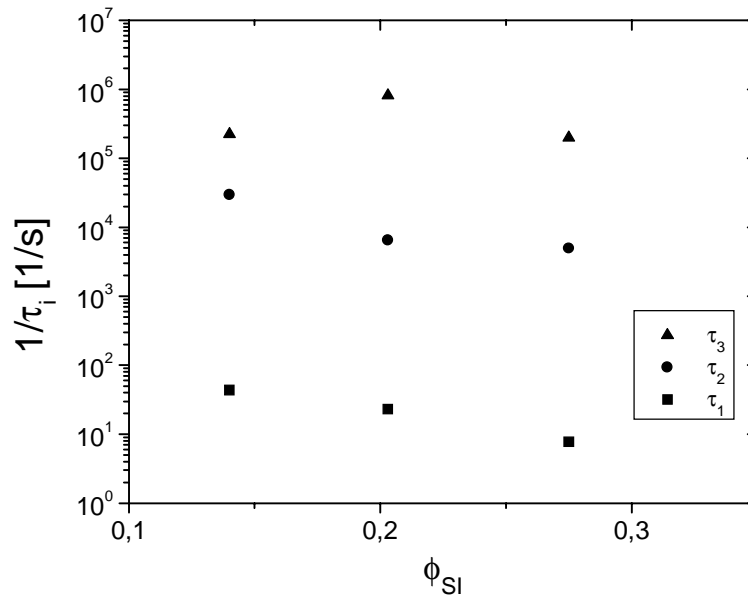


Abb. 42 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten für die Matrix PI22k

Die kürzeste Relaxationszeit τ_3 , die anhand von Abb. 39c) der Kettenrelaxation zugeordnet wurde, ist im Rahmen der Genauigkeit unabhängig von der Konzentration. Vergleicht man die Werte mit der entsprechenden Relaxationszeit, die aus der Messung der reinen Matrix erhalten wurde ($\tau = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$), so findet man eine sehr gute Übereinstimmung. Die Mobilität der Matrixketten wird also durch das Blockcopolymer nicht eingeschränkt. Die anderen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 dagegen werden mit steigender Konzentration länger, d.h. die Beweglichkeit der Mizellen und der Mizellarme wird mit sinkendem Mizellabstand behindert.

Betrachtet man nun die Relaxationszeiten der Blends mit den höhermolekularen Matrix Polymeren, stellt man auch hier für beide Relaxationszeiten eine Konzentrationsabhängigkeit fest. Auch wenn τ_2 in diesen Fällen vermutlich eine Überlagerung zweier Relaxationen (Arme und Matrix) repräsentiert, dürfte der Anstieg in τ_2 mit steigendem Volumenbruch ϕ_{SI} durch die Verlangsamung der Armrelaxation hervorgerufen werden, wenn man davon ausgeht, dass die Matrixrelaxation vom Blockcopolymer nicht beeinflusst wird. Da für τ_3 im kürzesten Homopolymer, das am stärksten in die Corona eindringt und somit am intensivsten

mit dem Blockcopolymer wechselwirkt, keine Konzentrationsabhängigkeit gefunden wurde (s.o.), ist diese Annahme berechtigt.

Um nun die Unterschiede und Ähnlichkeit in der Konzentrationsabhängigkeit von τ_1 und τ_2 besser erkennen zu können, zeigen die folgenden Graphen die inversen Relaxationszeiten $1/\tau_i$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Blockcopolymer ϕ_{SI} .

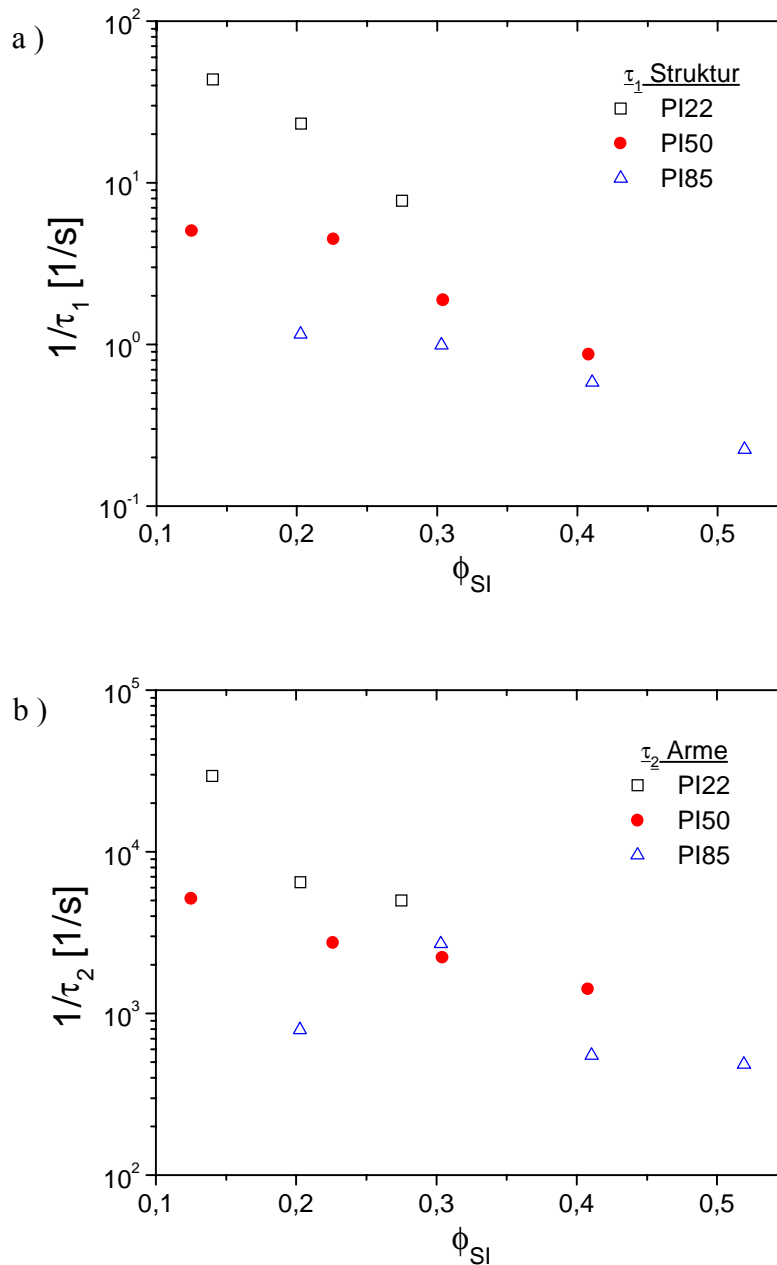
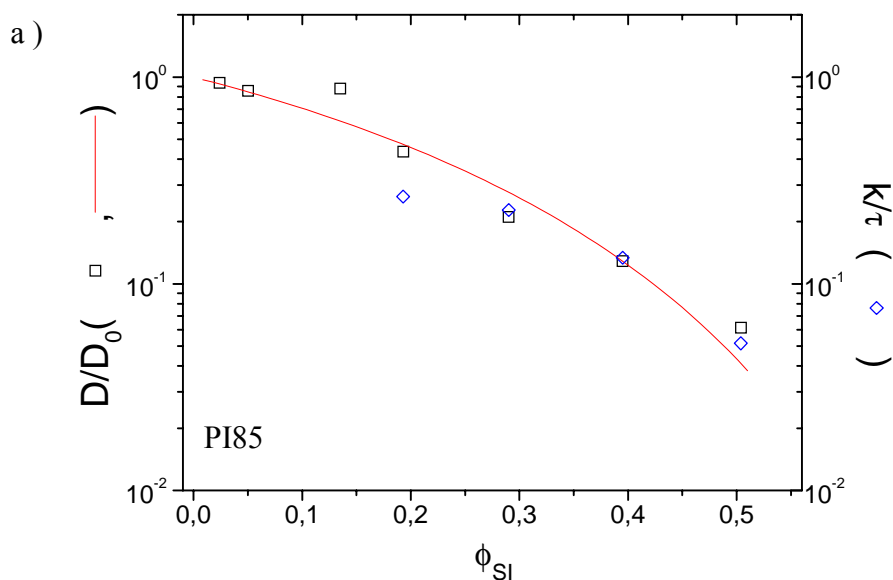


Abb. 43 Konzentrationsabhängigkeit a) der Struktur - Relaxationszeit τ_1 und b) der Arm - Relaxationszeit τ_2 in den drei Matrix Polymeren im Vergleich

Vergleicht man die Abbildungen Abb. 43a) und Abb. 43b), so erkennt man eine große Ähnlichkeit. Die Verlangsamung der Relaxationszeiten τ_2 und τ_1 mit steigender Konzentration zeigen eine vergleichbare Abhängigkeit vom Matrix Molekulargewicht. Auch hier ist zu sehen, wie es schon für die Diffusionskoeffizienten gefunden wurde, dass die Konzentrationsabhängigkeit für kürzere Matrixpolymere stärker ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Strukturrelaxationszeit ($1/\tau_1$) wird dabei, wie für die Diffusionskoeffizienten, mit steigendem Blockcopolymergehalt stärker. Im Gegensatz dazu ist für die Relaxation der Arme (τ_2) eine eher gleichmäßige Verlangsamung zu beobachten. Bei den hohen Blockcopolymer Konzentrationen wird die Armrelaxation also nicht so stark beeinflusst wie die Strukturrelaxation.

Im folgenden Abschnitt sollen nun Diffusion und Strukturrelaxation miteinander verglichen werden. Dies kann durch den Vergleich der normierten Diffusionskoeffizienten D/D_0 mit $1/\tau_1$ geschehen. Einen Fit nach der Theorie des freien Volumens, analog der Analyse der Diffusionskoeffizienten, durchzuführen ist aufgrund der geringen Zahl an Datenpunkten nicht sehr genau. Daher ist eine eindeutige Normierung der Relaxationszeiten mit einem für $\phi_{SI} \rightarrow 0$ extrapolierten Wert nicht möglich. Es wurde stattdessen versucht die Kurven $1/\tau_1(\phi_{SI})$ mittels eines per Augenmaß gewählten Faktors k mit dem Graphen $D/D_0(\phi_{SI})$ zur Deckung zu bringen.



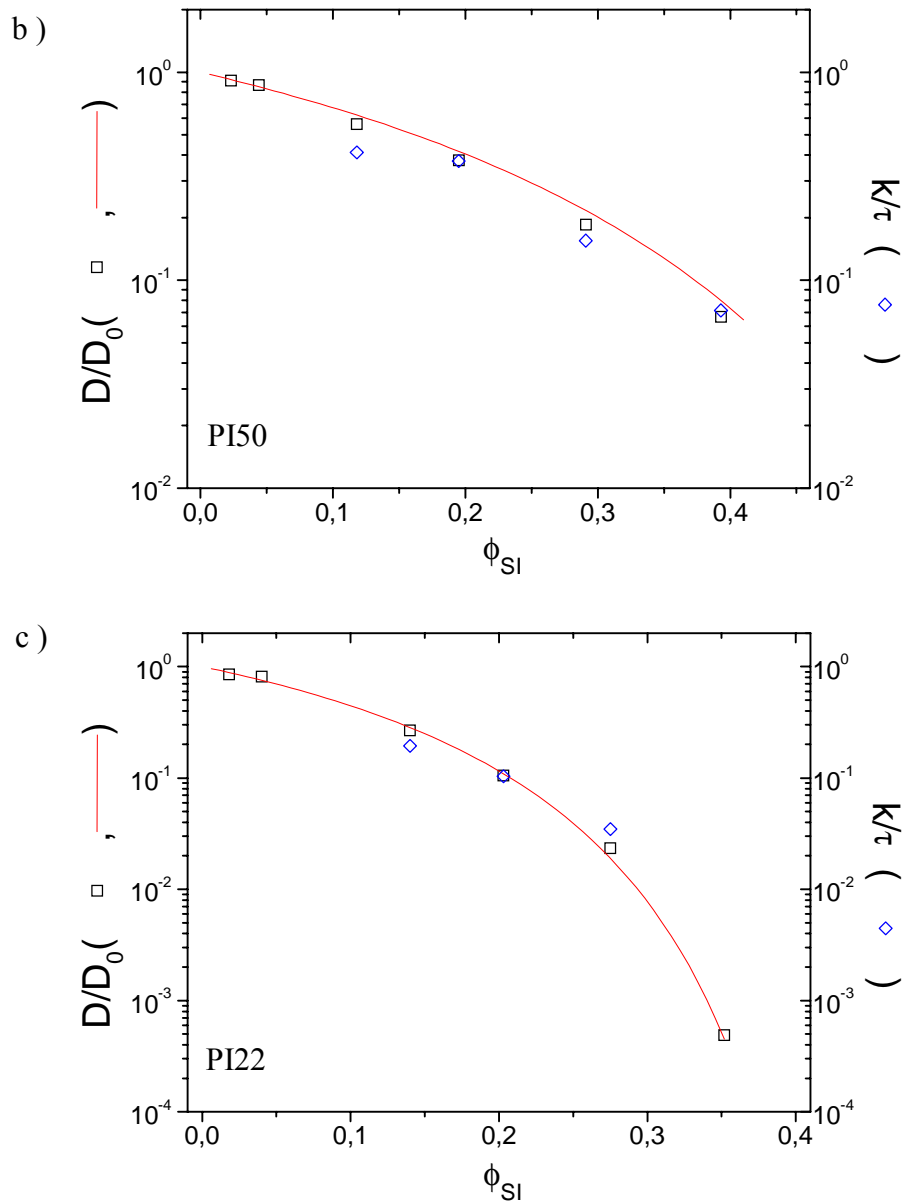


Abb. 44 Vergleich der Diffusionskoeffizienten (\square , —; FRS) mit den Strukturrelaxationszeiten (\diamond ; Rheologie): a) PI85k, b) PI50k, c) PI22k

In Abb. 44 sieht man, dass die Kehrwerte der Relaxationszeiten $1/\tau_1$ im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den normierten Diffusionskoeffizienten zur Deckung zu bringen sind. Diese Methode des Vergleichs ist allerdings sehr ungenau. Daher wurden zusätzlich zum optischen Vergleich die sogenannten Diffusionsstrecken δ berechnet. Diese entsprechen dem Weg, den eine Mizelle in der Relaxationszeit τ_1 zurücklegt (vgl. Glg.(11)).

$$\delta = \sqrt{6D\tau_1} \quad (75)$$

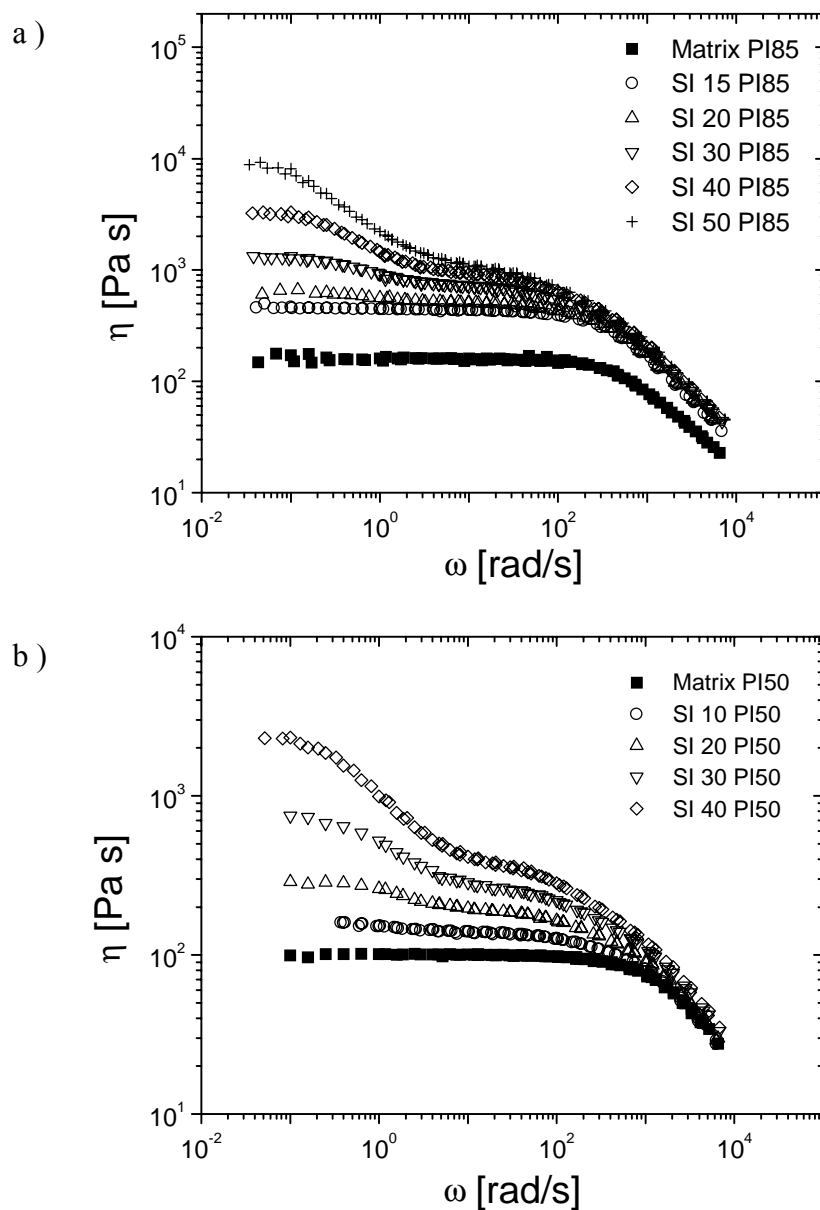
Tab. 10 Diffusionsstrecken δ [nm] aus den Strukturrelaxationszeiten τ_1

Matrix c_{SI}	PI85k	PI50k	PI22k
10 %		9,5	11,0
20 %	12,3	8,3	9,3
30 %	9,2	8,9	7,6
40 %	9,4	7,9	
50 %	10,4		
$\langle \delta \rangle$ [nm]	10,3	8,6	9,3

Die Werte innerhalb einer Konzentrationsreihe (Spalten in Tab. 10) sind im Rahmen der Genauigkeit konstant. Dies bestätigt die in Abb. 44 erhaltene Ähnlichkeit der normierten Diffusionskoeffizienten und Relaxationszeiten. Auch die daraus resultierenden Mittelwerte zeigen keine direkte Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Homopolymers. Die in der Zeit τ_1 zurückgelegte Strecke d liegt für alle Blends bei 9 - 10nm. Dies entspricht etwa dem Kernradius der Mizellen (siehe Kap.IV.1.3). Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei diesem Relaxationsprozess um eine lokale Umorganisation durch Bewegung einzelner Mizellen handelt. Dieser Schluss wurde für die Blends in der Matrix PI50k auch anhand einer anderen Vergleichsmethode gezogen [82].

IV.1.5.2 Analyse der Viskositäten

Nicht nur Verlust- und Speichermodul werden durch das Blockcopolymer beeinflusst. Auch die Viskosität des Blends wird charakteristisch durch die Zugabe des Blockcopolymer verändert. Dies macht man sich z.B. bei der Verwendung von Blockcopolymeren als Verstärker zu nutze. In Abb. 38 sieht man, dass auch in der Viskosität die verschiedenen Prozesse sichtbar sind. Hier äußert sich die Relaxation in der Ausbildung eines Plateaus in der Frequenzabhängigkeit.



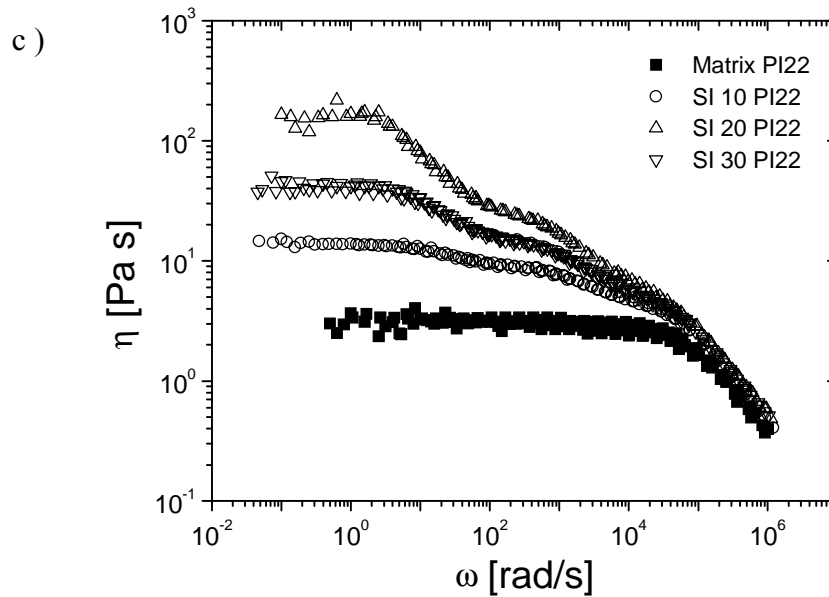


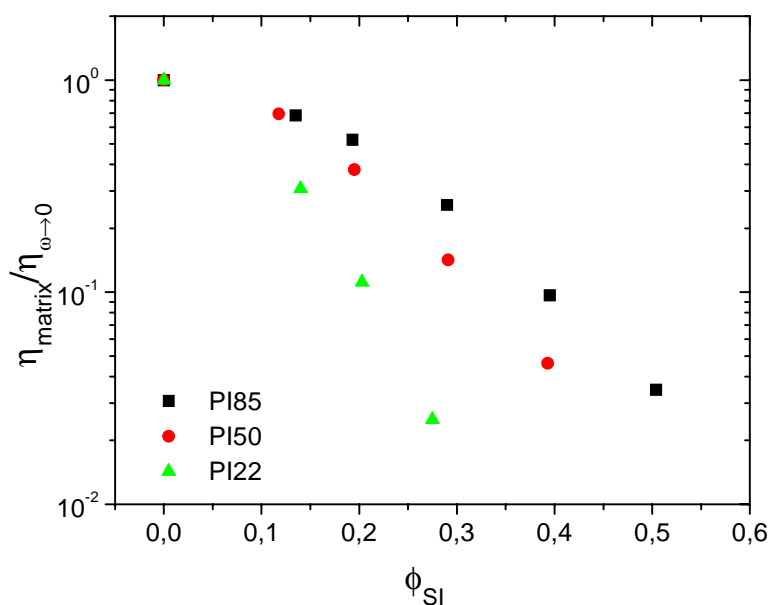
Abb. 45 Frequenzabhängigkeit der Viskosität für die verschiedenen Blends bei $T = 95^\circ\text{C}$:
 a) PI85k, b) PI50k, c) PI22k

Wie bei der Analyse des Relaxationsmoduls sieht man auch bei der Viskosität nur für die kurzkettinge Matrix drei Stufen (Abb. 45 c)). Für die Homopolymere PI50k und PI85k sind zwei Plateaus zu erkennen. Da die Plateaus nicht sehr lang sind, lassen sich für die Kettenrelaxation die Werte der Viskositäten nur sehr schwer bestimmen. Am besten ist die sogenannte Nullscherviskosität $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ der Blends zu ermitteln. Dies ist der Wert, den eine Extrapolation für $\omega \rightarrow 0$ liefert. Da für die kleinsten Frequenzen die Viskosität als annähernd konstant angesehen werden kann, wurden zur Bestimmung von $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ diese Werte der Viskosität gemittelt.

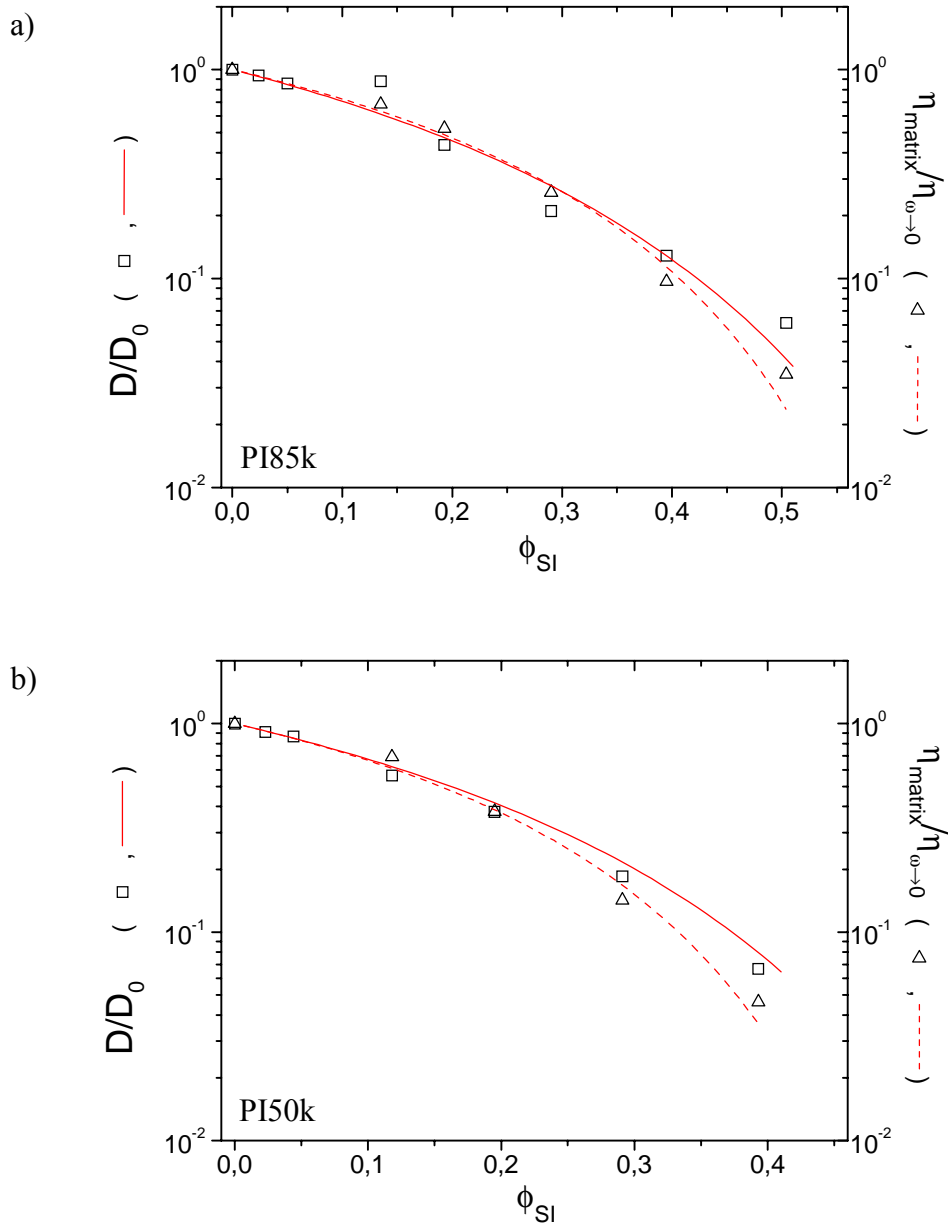
Tab. 11 Nullscherviskositäten $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ [Pa s] der Matrixpolymere und Blends bei $T = 95^\circ\text{C}$

Matrix c_{SI}	PI85k	PI50k	PI22k
0% (Matrix)	300	101	3,2
10 %	440	146	10,4
20 %	574	267	28,7
30 %	1162	711	127,4
40 %	3105	2190	
50 %	8647		

Entsprechend der Stokes Einstein Gleichung (6) sollte sich die Viskosität umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten verhalten, d.h. ein Abfall des Diffusionskoeffizienten entspricht einem Anstieg in der Viskosität. Um eine mit Abb. 37 vergleichbare Grafik zu erhalten, muss daher nicht die normierte Viskosität $\eta_{\omega \rightarrow 0} / \eta_{\text{matrix}}$ sondern deren Kehrwert aufgetragen werden.

Abb. 46 Konzentrationsabhängigkeit der normierten inversen Nullscherviskosität für die verschiedenen Homopolymere bei $T = 95^\circ\text{C}$

Zur Normierung muss hier nicht gegen unendliche Verdünnung extrapoliert werden, da die Nullscherviskosität der Probe mit $\phi_{SI} = 0$, d.h. der reinen Matrix, aus der Messung des Homopolymers ermittelt werden kann.



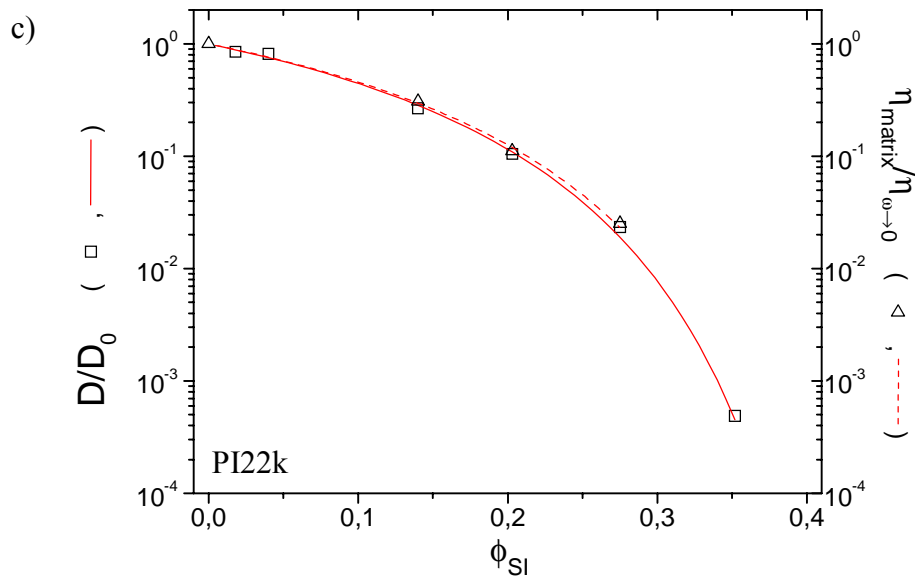


Abb. 47 Vergleich der Diffusionskoeffizienten (FRS) mit den Nullscherviskositäten (Rheologie): a) PI85k, b) PI50k, c) PI22k (Linien: Doolittle Fits)

Abb. 47 enthält neben den Messpunkten auch für die Viskosität einen Fit nach der Theorie des Freien Volumens (vgl. Glg.(13))

$$\frac{\eta_{\text{matrix}}}{\eta_{\omega \rightarrow 0}} = \exp \left(- \frac{\kappa'}{\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi'_0}} \right) \quad (76)$$

Da im Fall der Viskositäten die Normierung durch einen Messwert erfolgen kann, war hier trotz der geringeren Zahl der Messwerte ein verlässlicher Fit möglich.

Tab. 12 Ergebnisse der Fits der Nullscherviskositäten mit der Doolittle Gleichung (13)

	ϕ'_0	κ'
PI22k	0,51	6,28
PI50k	0,66	3,45
PI85k	0,81	2,83

Wie in Abb. 47 zu erkennen ist, stimmen für die kleinen Konzentrationen D / D_0 und $\eta_0 / \eta_{\text{matrix}}$ für alle Matrix Polymere gut überein. Ab einem Volumenbruch $\phi_{\text{SI}} > 0,3$ ist dagegen ein Unterschied zwischen Viskosität und Diffusion zu beobachten. Die normierte Viskosität $\eta_{\text{matrix}} / \eta_{\omega \rightarrow 0}$ fällt hier stärker ab, d.h. $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ wächst schneller, als der Diffusionskoeffizient D . Dies macht sich bei den Doolittle Fits lediglich für ϕ_0 bemerkbar. Die Viskosität zeigt das Einfrieren der Dynamik bereits bei kleineren Volumenbrüchen $\phi'_0 < \phi_0$ (vgl. Tab. 1). Die Deformierbarkeit ist dagegen für Diffusion und Viskosität innerhalb der Genauigkeit gleich ($\kappa' \approx \kappa$). Aus dem Vergleich von $D(\phi)$ und $\eta(\phi)$ lässt sich somit schließen, dass sich die Stokes - Einstein Beziehung (6), die für ideale Verdünnung gilt, nicht uneingeschränkt auf höhere Konzentrationen übertragen lässt.

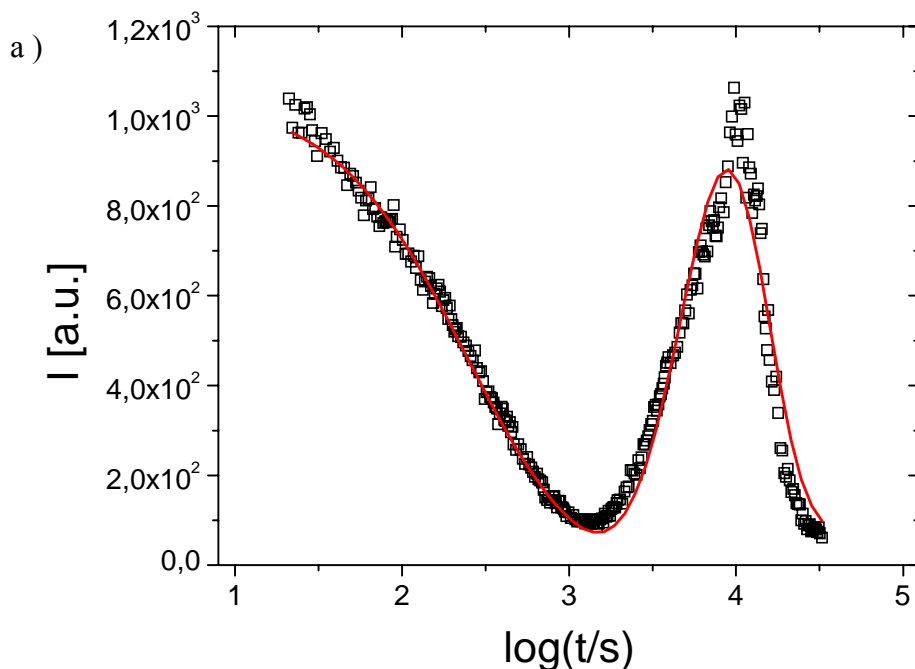
$$D(\phi) \neq \frac{kT}{6\pi\eta(\phi)R} \quad ; \phi > \phi_{\text{max}} \quad (77)$$

Diese Abweichung von einer allgemeinen Stokes - Einstein Gleichung wurde bereits von anderen Gruppen gefunden. Eine mögliche Ursache des unterschiedlichen Verhaltens von D und $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ kann darin bestehen, dass es sich bei der Viskosität um eine makroskopische Größe handelt, wogegen die Diffusion auf mikroskopischer Skala stattfindet.

IV.1.6 Phänomene bei hohen Konzentrationen

Bisher wurden die Ergebnisse aus FRS - und Rheologie - Messungen präsentiert, die unter Verwendung der bekannten Standardmethoden ausgewertet werden konnten. Für die meisten Blends führten die FRS Messungen zu exponentiell abfallenden Signalen, die anhand der Gleichungen (45) oder (66) analysiert werden konnten. Auch die Masterkurven aus der Dynamisch Mechanischen Analyse hatten in der Regel die in Kap. IV.1.5 beschriebene Form. Es traten jedoch bei den Blends mit den höchsten Konzentrationen in beiden Methoden Abweichungen vom erwarteten Verhalten auf. Diese werden im folgenden beschrieben und analysiert.

Die Besonderheit der hochkonzentrierten Blends wurde zunächst in der Forcierten Rayleigh Streuung beobachtet. Für die Proben SI 50 PI50 ($\phi_{SI} = 0,51$) und SI 35 PI22 ($\phi_{SI} = 0,35$) wurden nichtmonotone Signale gefunden (Abb. 48). Die Streuintensität sinkt zunächst wie erwartet. Anstatt jedoch auf einen konstanten Untergrund abzufallen durchläuft das Signal ein Minimum und wächst schnell wieder an. Dabei kann die Intensität sogar bis über den Anfangswert hinausgehen.



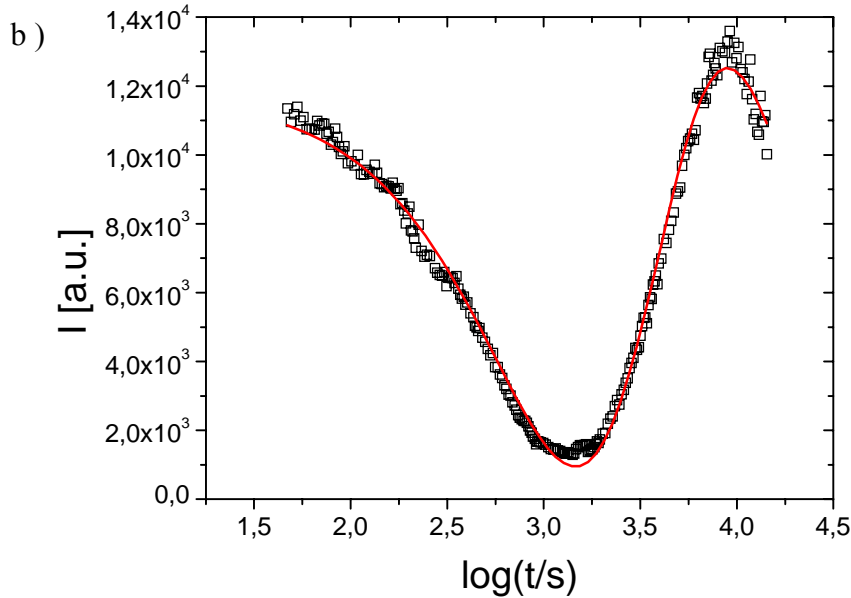


Abb. 48 Nichtmonotone Signale: a) SI 50 PI50 , $T = 95^\circ\text{C}$, $\theta = 83^\circ$; b) SI 35 PI22 , $T = 95^\circ\text{C}$, $\theta = 83^\circ$

Die in Abb. 48 enthaltenen Linien sind Fit - Kurven die nach der Theorie der Komplementären Gitter erhalten wurden. Wie in Kap. III.3.1.4 beschrieben wird ein solches Signal durch unterschiedliche Abklingkonstanten in gebleichten (τ_1) und ungebleichten (τ_2) Regionen der Probe hervorgerufen.

$$I(t) = \left(A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)^2 + C \quad (78)$$

Da für den verwendete Farbstoff ONS Nebenreaktionen bekannt sind (siehe Abb. 25), konnte bereits in früheren Untersuchungen [84] ausgeschlossen werden, dass der erneute Anstieg durch eine Folgereaktion verursacht wird. Für den alternativ verwendeten Farbstoff Fluorescein traten die gleichen nichtmonotonen Signale auf. Vergleicht man nun die zwei erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 , so stellt man fest, dass die Dynamik in den gebleichten Regionen stark verlangsamt ist. Die Amplitude ist dagegen für die gebleichten Regionen erwartungsgemäß kleiner ($A_2 < A_1$), da der gebleichte Farbstoff das Licht weniger stark absorbiert. Diese Uneinheitlichkeit in der Dynamik der gebleichten und ungebleichten Regionen kann nur an einem sonst nicht vorhandenen Einfluss der Bestrahlung liegen. Ein mögliches Szenario ist die photoinduzierte Ordnung der Mizellen, die sich zuvor aufgrund der

ohnehin sehr langsamen Dynamik in einem metastabilen Zustand befinden. Dies wurde bereits in [84] ausführlich diskutiert.

Wie zu Beginn des Kapitels angedeutet wurde, verhalten sich die hochkonzentrierten Proben auch in der Rheologie anders als die übrigen Blends. In den Masterkurven wurde für beide Proben, die ungewöhnliche FRS - Signale zeigen, für kleine Frequenzen kein Fließbereich gefunden. Stattdessen bildet sich bei diesen Blends ein Plateau aus.

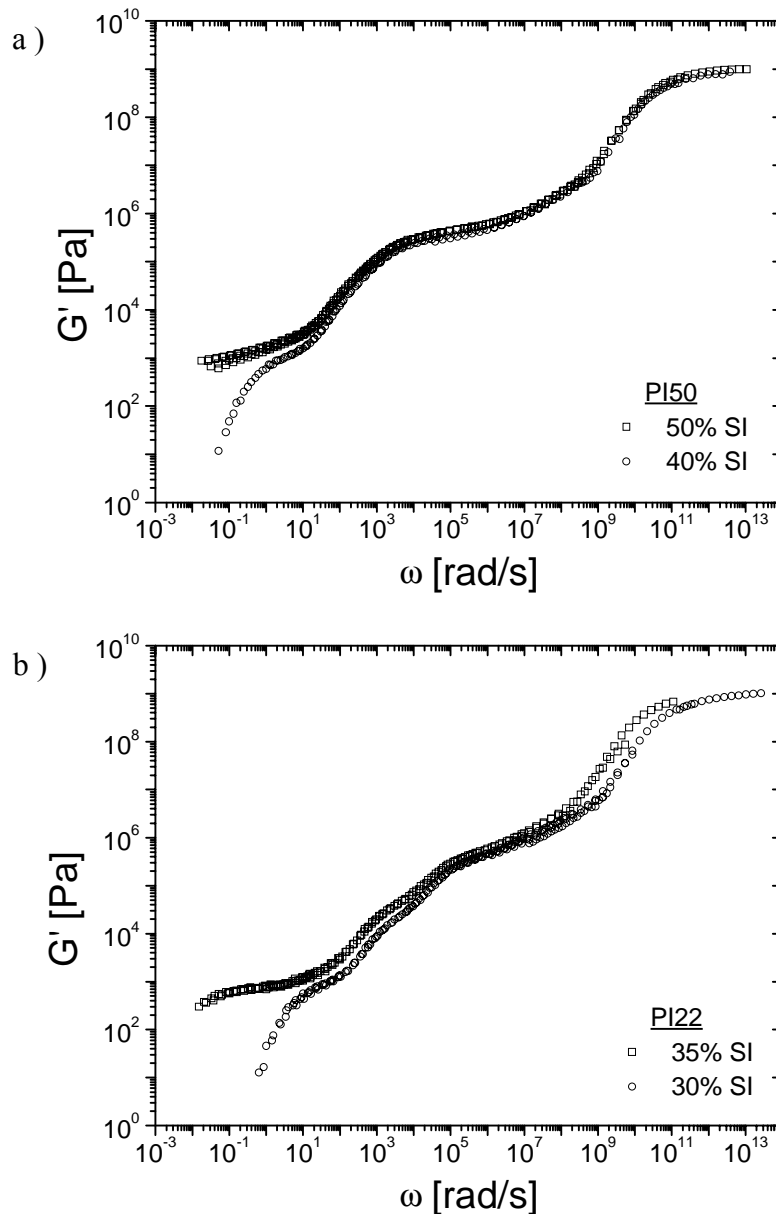


Abb. 49 Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' für die Proben der zwei jeweils höchsten Konzentrationen in a) PI50k und b) PI22k

Es ist aufgrund des begrenzten Messbereiches nicht möglich festzustellen, ob nicht bei noch kleineren Frequenzen doch ein Fließen beobachtet würde. In Abb. 49 b) ist im Ansatz ein Abknicken des Speichermoduls zu sehen. Es ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass die Relaxation, im Vergleich zu den Veränderungen der Relaxationszeit im übrigen Konzentrationsbereich, sehr stark verlangsamt wurde.

Betrachtet man das Auftreten der eben beschriebenen Phänomene in Abhängigkeit von der Matrix, so kann hier ein Zusammenhang zu den bisherigen Ergebnissen hergestellt werden. Für die kurzketzige Matrix PI22k wird bereits bei einer Blockcopolymer Konzentration $\phi_{SI} = 0,35$ in der FRS ein komplementäres Gitter sowie ein Plateau in der Rheologie beobachtet. Für die mittlere Matrix PI50k findet man diese Besonderheiten erst bei höherem Volumenbruch $\phi_{SI} = 0,51$. Erhöht man das Molekulargewicht weiter findet man für die Matrix PI85k bis zu einer Konzentration von 50 % Blockcopolymer keine Veränderung des Verhaltens bei den hohen Konzentrationen, d.h. die kritische Konzentration ist hier noch nicht erreicht. Dies ist ein weiteres Indiz für die bereits mehrfach erwähnte Abhängigkeit der Quellung der Mizellcorona vom Molekulargewicht des Homopolymers (vgl. Kap. II.1.2, Kap. IV.1.4.3). Die Mizellen sind in der kurzen Matrix größer und nehmen daher einen größeren effektiven Volumenanteil ein als der Konzentration des reinen Blockcopolymers entspricht. Für das Referenzsystem der harten Kugeln ist bekannt, dass sie im Konzentrationsbereich $\phi = 0,5 - 0,54$ kristallisieren [46]. Für polydisperse Kugeln ($\Delta R / R > 10\%$) ist die Kristallisation unterdrückt. Der Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand findet hier bei etwas höheren Konzentrationen $\phi = 0,6 - 0,64$ in Form eines Glasübergangs statt [92]. Bestimmt man aus den in Kap. IV.1.4.3 ermittelten Quellungsgraden gemäß Glg. (72) den $\phi = 0,6$ entsprechenden Blockcopolymer Gehalt für die verschiedenen Matrixpolymere, erhält man für PI22k etwa eine Konzentration von 30 % und für PI50k ca. 50 %. Die sich ungewöhnlich verhaltenden Proben liegen oberhalb der Grenzen. Somit ist es wahrscheinlich, dass es sich auch hier um einen Flüssig - fest Phasenübergang handelt, was auch die in diesem Kapitel und [84] beschriebene Erklärung des komplementären Gitters bestätigt.

IV.2 Einfluss des Blocklängenverhältnisses

In Kap. IV.1 wurden die Auswirkungen verschiedener Homopolymere auf die dynamischen Eigenschaften von Blockcopolymer - Homopolymer Blends anhand eines Blockcopolymers untersucht. In diesem Abschnitt wird nun die Zusammensetzung des Blockcopolymers als weiterer Parameter variiert. Auch für diese Untersuchungen wurden wiederum Homopolymere mit zwei verschiedenen Molekulargewichten verwendet.

IV.2.1 Polymere und Proben

Der Einfluss des Blocklängenverhältnisses auf die Dynamik von Blockcopolymer Mizellen wurde anhand zweier Polystyrol - Polybutadien - Blockcopolymere untersucht, die jeweils mit zwei verschiedenen Matrix Polymeren gemischt wurden. Der Wechsel des Systems bezüglich des Corona - Monomers von Isopren zu Butadien wurde vorgenommen, da auch für die in Kap. V behandelte Neutronenstreuung Butadien statt Isopren verwendet wurde. Dies wurde notwendig, da kein, für die SANS Messungen notwendiges, deuteriertes Isopren für die Schalenkontrast Messungen vorhanden war. Butadien und Isopren unterscheiden sich chemisch lediglich durch eine Methyl - Seitengruppe, sodass die Veränderung keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Mizellen haben sollte. Auch frühere rheologische Experimente haben gezeigt, dass sich das PS-PB System kaum vom PS - PI System unterscheidet [9]

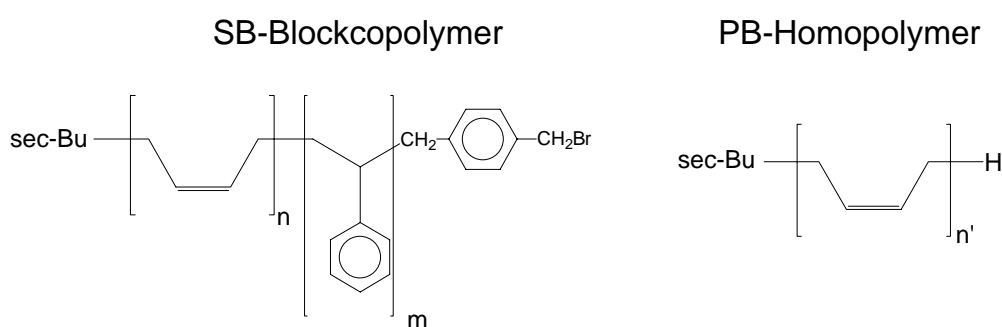


Abb. 50 Chemische Struktur der verwendeten Polymere (vgl. Abb. 28)

Die Zusammensetzung des Blockcopolymers wurde derart variiert, dass der Coronablock aus Butadien der beiden PS - PB Blockcopolymere im Rahmen der synthetischen Möglichkeiten konstant gehalten wurde, die Länge des Kernblocks dagegen verändert wurde. Auch hier wurde bei der Synthese des Blockcopolymers zur

Funktionalisierung die anionische Polymerisation mit p-Dibromxylool abgebrochen, um das photoreaktive Label ankoppeln zu können. Die zwei PB - Matrixpolymere unterscheiden sich in ihrer Molmasse wieder etwa um einen Faktor 2, wobei hier die Molekulargewichte beide geringer sind als die Molmasse des PB-Blocks der Blockcopolymer.

Die verwendeten, von A. Krökel (Arbeitsgruppe Prof. Müller) in Bayreuth synthetisierten Polymere sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 13 Verwendete Polymere

	Polymer	M_n [g / mol]	M_s [g / mol]	M_w / M_n	ONS - Markierung
Block- copolymer	SB 1	93200	16500	1,02	20%
	SB 2	81400	9200	1,02	30%
Matrix- polymere	PB 50k	56100	-	1,02	-
	PB 26k	26300	-	1,02	-

Im Vergleich zum PS-PI System aus Kap. IV.1 (Tab. 1) ist der Coronablock aus Polybutadien deutlich länger (höheres Molekulargewicht und kleinere Monomermasse). Eine direkte Vergleichbarkeit der beiden Systeme ist daher nicht unbedingt gegeben, da auch die Armlänge der Mizellen einen Einfluss auf die dynamischen Eigenschaften hat.

Die Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymer können nach Glg. (79) berechnet werden.

$$\frac{L_{PS}}{L_{PB}} = \frac{P_{PS} \cdot b_{PS}}{P_{PB} \cdot b_{PB}} = \frac{M_{PS}}{M_{PB}} \cdot \frac{M_{Butadien}}{M_{Styrol}} \cdot \frac{b_{PS}}{b_{PB}}$$

Mit Monomerlängen von $b_{PS} = 0,25$ nm für Polystyrol und $b_{PB} = 0,5$ nm erhält man folgende Werte:

Tab. 14 Blocklängenverhältnisse

Blockcopolymer	L_{PS} / L_{PB}
SB 1	0,056
SB 2	0,033

Für das PS-PI-Blockcopolymer erhält man analog ein Blocklängenverhältnis $L_{PS}/L_{PI} = 0,087$, d.h. einen größeren Styrolanteil.

Auch aus diesen Polymeren wurden, analog zur Probenpräparation der PS-PI/PI-Blends (Kap. IV.1.2), über Solvent Casting aus Cyclohexan Proben verschiedener Konzentrationen hergestellt ($5\% < c_{SB} < 50\%$).

Tab. 15 Blockcopolymer Homopolymer Blends

SB 1	Probenname	c_{SB} [gew%]	ϕ_{SB}	ϕ_{PS}
PB50k	SB1 5 PB50	4,1	0,040	0,006
	SB1 10 PB50	9,6	0,093	0,014
	SB1 20 PB50	19,2	0,188	0,029
	SB1 25 PB50	25,3	0,248	0,038
	SB1 40 PB50	40,2	0,395	0,061
PB26k	SB1 5 PB26	5,0	0,049	0,008
	SB1 10 PB26	9,7	0,095	0,015
	SB1 20 PB26	19,6	0,191	0,030
	SB1 30 PB26	28,9	0,283	0,044
	SB1 40 PB26	38,7	0,381	0,059
	SB1 50 PB26	49,3	0,486	0,075

SB 2	Probenname	c_{SB} [gew%]	ϕ_{SB}	ϕ_{PS}
PB50k	SB2 5 PB50	3,6	0,035	0,003
	SB2 10 PB50	9,6	0,095	0,009
	SB2 20 PB50	19,8	0,196	0,019
	SB2 30 PB50	30,0	0,296	0,029
	SB2 40 PB50	39,6	0,391	0,038
PB26k	SB2 5 PB26	5,4	0,053	0,005
	SB2 10 PB26	9,1	0,089	0,009
	SB2 20 PB26	21,4	0,211	0,021
	SB2 30 PB26	29,9	0,296	0,029
	SB2 40 PB26	39,6	0,392	0,038
	SB2 50 PB26	49,6	0,491	0,048

IV.2.2 Struktur der Blends (SAXS)

Wie für die Blends des PS-PI- Blockcopolymers wurde auch für das zweite System mittels Röntgenstreuung eine Untersuchung der Struktur vorgenommen. Es wurden Messungen von jeweils drei Konzentrationen zwischen 10 und 30 gew% der Blockcopolymeren in den zwei verschiedenen Homopolymeren durchgeführt. Wie zuvor wurde an die Messdaten ein Kugelformfaktor in Kombination mit einem Strukturfaktor angepasst (vgl. Kap. IV.1.3)

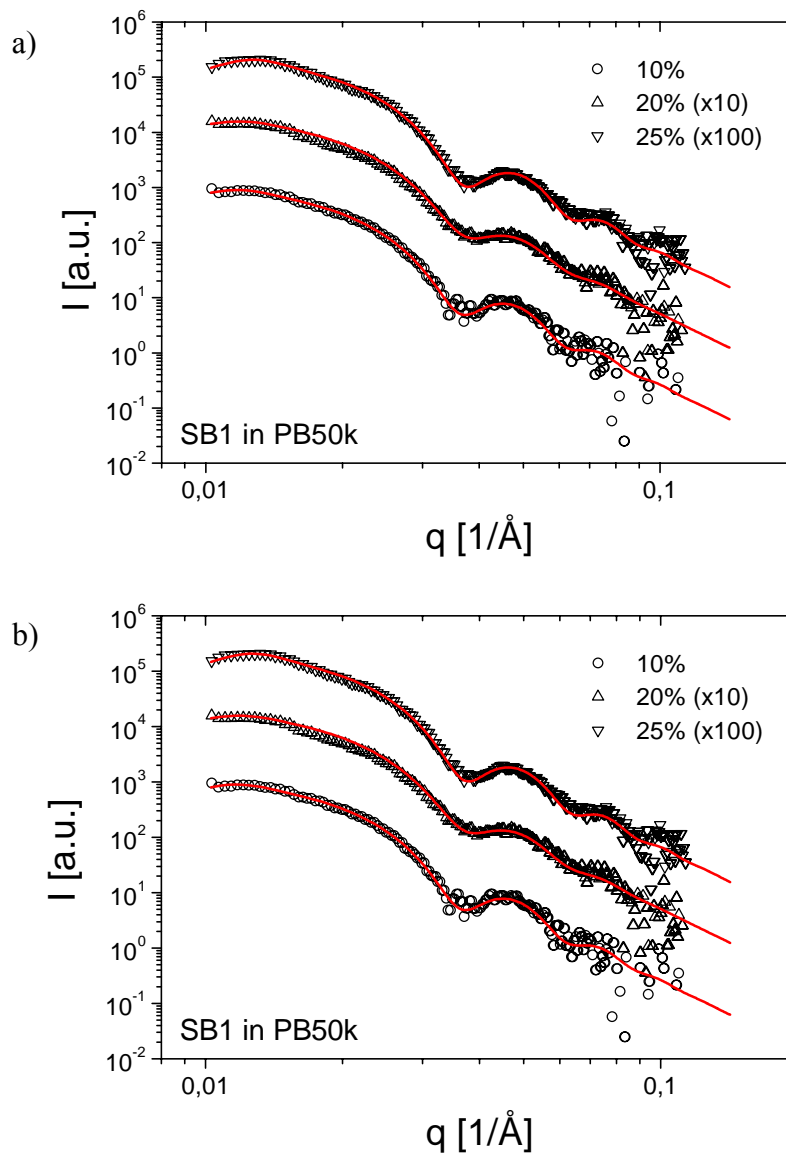


Abb. 51 Röntgenstreuungsmessungen für die beiden Blockcopolymere a) SB1 und b) SB2 in der höhermolekularen Matrix PB 50k (zur besseren Übersicht wurden die Messkurven der höheren Konzentrationen mit einem konstanten Faktor multipliziert)

Wie Abb. 51 zeigt, ist auch für diese Blends die Beschreibung durch einen Kugelformfaktor gut möglich. Auch diese Blockcopolymerere aggregieren zu sphärischen Mizellen. Die Anpassung des Strukturfaktors ist für die gezeigten Messungen nicht mit sehr hoher Genauigkeit möglich. Für das Blockcopolymer SB1 ist der Struktur – „Peak“ auch bei den Blends mit der höchsten Konzentration nicht sehr ausgeprägt. Für die kleinsten Konzentrationen ist er nur noch andeutungsweise zu erkennen. Für das Polymer SB2 kommt zudem hinzu, dass der Strukturfaktor am Rand des q - Bereiches der Messungen liegt. Tab. 16 enthält die Ergebnisse der SAXS – Analyse für die Matrix PB50k.

Tab. 16 Aus den Röntgenstreudaten bestimmte Strukturparameter für die Blends mit PB50k

Probe	Formfaktor		Strukturfaktor (FCC-Gitter)		
	R [nm]	$\Delta R / R$	a [nm]	$\Delta a/a$	$d^{1)}$ [nm]
SB1 10 PB50	12,0	0,11	110	0,29	77,8
SB1 20 PB50	11,5	0,14	92	0,31	65,1
SB1 25 PB50	11,8	0,10	85	0,35	60,1
SB2 10 PB50	11,0	0,07	105	0,30	74,2
SB2 20 PB50	10,1	0,10	88	0,26	62,2
SB2 30 PB50	9,8	0,13	78	0,23	55,2

1) nach Glg. (32)

Die Kernradien der Mizellen aus sowohl SB1 als auch SB2 liegen mit 12 nm und 10 nm in der gleichen Größenordnung wie auch für das PS-PI System (vgl. Kap. IV.1.3, Tab. 3). Dass die Mizellkerne des Blockcopolymeres mit dem kürzeren PS – Block kleiner sind, ist zu erwarten. Neben der Länge des Kernblocks hat jedoch auch die Länge des Corona – Blocks einen Einfluss auf die Mizellgröße. Dies erkennt man an der Tatsache, dass das PS-PI-Blockcopolymer und das Blockcopolymer SB2 mit dem im Vergleich deutlich kürzeren PS – Block einen identischen Kernradius haben. Die Messungen zeigen auch, dass die Aggregation im betrachteten Bereich unabhängig von der Konzentration ist. Auffällig ist lediglich der 10 %ige Blend des Blockcopolymeres SB2 mit dem kleineren PS-Gehalt. Hier ist im Vergleich zu den höheren Konzentrationen und dem anderen Blockcopolymer ein Anwachsen des Radius zu erkennen. Dies zeigt sich bereits rein visuell in Abb. 51b) anhand

der Lage des ersten Minimums, dass zu kleineren q verschoben ist. Dies kann auf den geringen Polystyrolgehalt der Probe zurückgeführt werden. Aufgrund des kurzen Styrol Blocks besteht der 10 %ige Blend bereits zu nur noch etwas weniger als 1 % aus Polystyrol. Wahrscheinlich ist die Segregation der Polymere in diesem Bereich nicht mehr stark genug, um das Eindringen von Homopolymer in den Kern zu unterbinden, sodass der Radius größer wird.

Die Blends mit der kürzeren Matrix PB26k (Abb. 52) zeigen in der Röntgenstreuung analoges Verhalten.

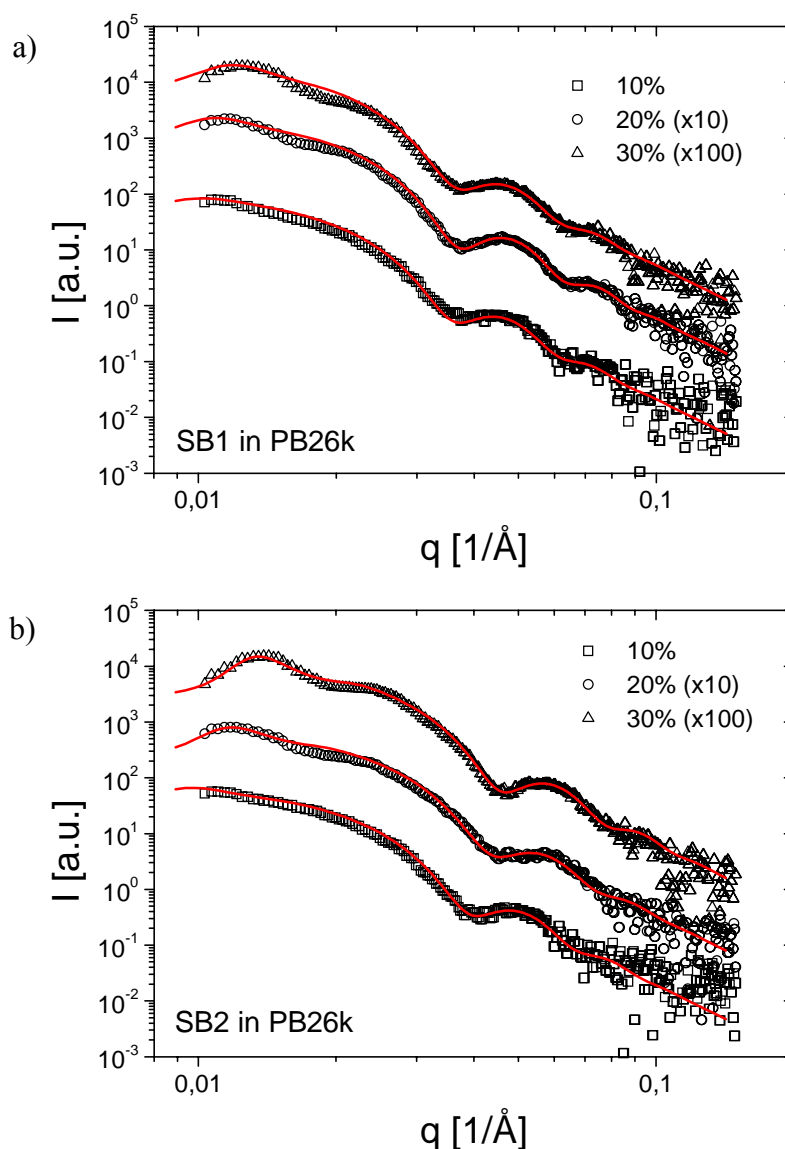


Abb. 52 Röntgenstreuungsmessungen für die beiden Blockcopolymere a) SB1 und b) SB2 in der kurzkettingen Matrix PB 26k (zur besseren Übersicht wurden die Messkurven der höheren Konzentrationen mit einem konstanten Faktor multipliziert)

Tab. 17 Aus den Röntgenstreudaten bestimmte Strukturparameter für die Blends mit PB26k

Probe	Formfaktor		Strukturfaktor (FCC-Gitter)		
	R [nm]	$\Delta R / R$	a [nm]	$\Delta a/a$	$d^{1)}$ [nm]
SB1 10 PB26	12,0	0,13	95	0,40	67,2
SB1 20 PB26	11,8	0,11	93	0,33	65,8
SB1 30 PB26	11,8	0,13	85	0,32	60,1
SB2 10 PB26	11,0	0,13	105	0,35	74,2
SB2 20 PB26	9,8	0,13	88	0,29	62,2
SB2 30 PB26	9,5	0,11	78	0,25	55,2

1) nach Glg. (32)

Wenn man die Resultate für beide Matrix-Polymere vergleicht (Tab. 16 und Tab. 17), ergibt sich auch hier eine Unabhängigkeit des Kernradius vom Molekulargewicht des Homopolymers, wie sie auch in Kap. IV.1.3 gefunden wurde.

Um die Homogenität der Blends zu überprüfen, wird die gleiche Methode gewählt wie in Kap. IV.1.3. Anhand Glg. (64) wird aus den bestimmten Radien und Gitterkonstanten der Volumenbruch ϕ_{SAXS} berechnet und mit den Volumenbrüchen ϕ_{PS} aus den Einwaagen verglichen.

Tab. 18 Vergleich der Volumenbrüche des Polystyrols aus Röntgenstreuung (ϕ_{SAXS}) und Einwaage (ϕ_{PS})

	Probe	$\phi_{\text{SAXS}}^{1)}$	$\phi_{\text{PS}}^{2)}$
	PB 50k	SB1 10 PB50	0,022
SB1 20 PB50		0,033	0,029
SB1 25 PB50		0,044	0,038
SB2 10 PB50		0,019	0,009
SB2 20 PB50		0,025	0,019
SB2 30 PB50		0,033	0,029

	Probe	$\phi_{\text{SAXS}}^{1)}$	$\phi_{\text{PS}}^{2)}$
PB 26k	SB1 10 PB26	0,034	0,015
	SB1 20 PB26	0,034	0,030
	SB1 30 PB26	0,045	0,044
	SB2 10 PB26	0,019	0,009
	SB2 20 PB26	0,023	0,021
	SB2 30 PB26	0,030	0,029

1) nach Glg. (64)

2) vgl. Tab. 15

Berücksichtigt man die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Strukturparameter aus den oben bereits genannten Gründen, so ist die Übereinstimmung zwischen ϕ_{SAXS} und ϕ_{PS} sehr gut. Gerade bei den Blends in PB26k mit 30 % Blockcopolymer, bei denen der Strukturpeak am deutlichsten und somit am besten anzunähern ist, sind die Werte nahezu identisch. Bei den Blends in der Matrix PB50k erkennt man für den PS-Volumenbruch aus der Röntgenanalyse einen Trend zu einer Abweichung nach oben, d.h. eine Tendenz zur Aggregation der Mizellen. Dass die Abweichungen bei den kleineren Konzentrationen zunehmen, ist jedoch durch Aggregation nicht zu erklären, da die Neigung zum Entmischen mit abnehmender Partikelkonzentration ab- und nicht zunimmt. Es ist also davon auszugehen, dass diese Abweichungen aus einer Ungenauigkeit in der Gitterkonstante a resultieren. Neben der abnehmenden Deutlichkeit des Strukturfaktors, die die Bestimmung des Parameters erschwert, stößt bei solch ungeordneten Strukturen auch das parakristalline Modell an seine Grenzen. Daher kann trotz der Abweichungen davon ausgegangen werden, dass die Mizellen homogen in der Probe verteilt sind.

Vergleicht man die Ergebnisse der Strukturuntersuchung für die zwei unterschiedlichen Blockcopolymere, so erkennt man, dass die Mizellkerne für beide Blockcopolymere nahezu gleich groß sind ($\Delta R_{\text{Kern}} = 2\text{nm}$). Durch die doch leicht unterschiedlichen Molekulargewichte der Butadien-Blöcke wird der Unterschied im Gesamtradius etwas größer sein. Nimmt man wiederum an, dass die Mizellschale ausschließlich aus Butadien des Copolymers unter Beibehaltung der Bulkdicke gebildet wird (vgl. Kap. IV.1.4.2), so erhält man nach Glg. (70) ungequollene Gesamtradien von ca. 30 nm für SB1 und ca. 25 nm für SB2. Ein Unterschied von 5nm sollte auch in den dynamischen Untersuchungen detektierbar sein. Betrachtet man

dagegen die Aggregationszahl, die nach Glg. (64) über die Dichte aus dem Kernradius berechnet wurde, so erhält man für beide Blockcopolymere aufgrund der unterschiedlichen Blocklängen des Polystyrols im Rahmen des Fehlers identische Armzahlen von etwa $n_{\text{agg}} = 275$ für die Mizellen. Ein weiterer Parameter, der nach theoretischen Betrachtungen [32] einen Einfluss auf das Verhalten von Bürsten hat, ist die Pfropf - Dichte σ_{arm} der Arme auf der Kernoberfläche A. Sie beeinflusst hauptsächlich die Struktur der Corona und kann aus dem Kernradius und der Aggregationszahl berechnet werden.

$$\sigma_{\text{arm}} = \frac{n_{\text{agg}}}{A_{\text{Kern}}} = \frac{n_{\text{agg}}}{4\pi R_{\text{Kern}}^2} \quad (79)$$

Da bei gleicher Aggregationszahl der Kernradius für SB1 und SB2 unterschiedlich ist, ist auch σ_{arm} ein Parameter, in dem sich die Mizellen der beiden verwendeten Blockcopolymere unterscheiden. Die folgende Tabelle fasst nun noch einmal alle Mizellparameter für beide Blockcopolymere zusammen:

Tab. 19 Strukturparameter der Mizellen aus SB1 und SB2

	R_{Kern} [nm]	R_{Mizelle}^* [nm]	n_{agg}	σ_{arm} [1/nm ²]
SB1	12	30	275	0,15
SB2	10	25	275	0,22

*berechnet nach Glg. (70), Annahme: $\rho_{\text{Corona}} = \rho_{\text{PB, Schmelze}}$

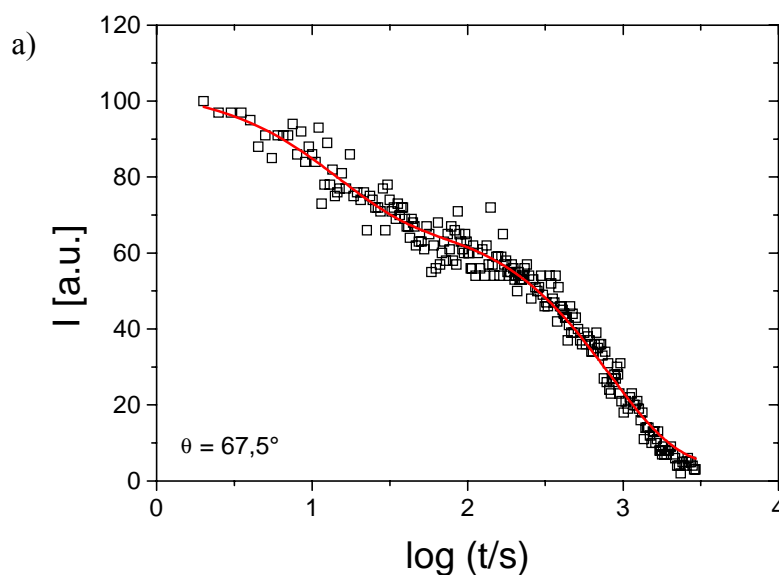
IV.2.3 Diffusion der Mizellen (FRS)

Auch der Einfluss des Blocklängenverhältnisses auf die Dynamik der Mizellen wurde wie beim ersten System sowohl durch Diffusionsmessungen mittels FRS als auch durch rheologische Experimente untersucht. Das folgende Kapitel beschreibt zunächst die Ergebnisse der FRS-Messungen. Als Messtemperatur wurde für diese Untersuchungen $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt.

IV.2.3.1 Diffusion in der Matrix PB50k

In Kap. IV.1 wurden die Auswirkungen verschiedener Homopolymere auf die Dynamik von Mizellen betrachtet. In diesem Abschnitt liegt der Schwerpunkt der Betrachtungen auf den Einfluss der Copolymer-Zusammensetzung. Aus diesem Grund werden die Matrixpolymere zunächst getrennt betrachtet. Die erste Matrix PB50k ist mit einer Molmasse von $M_n = 56100 \text{ g/mol}$ nur etwas kürzer als die Butadienblöcke der Blockcopolymeren (dry-brush).

Im Gegensatz zu den FRS - Experimenten an den PS - PI - Blends ergaben sich bereits bei der Betrachtung der einzelnen Messungen Abweichungen vom erwarteten Verhalten. Die folgende Abbildung zeigt Signale der kleinsten Konzentration von 5% bei drei verschiedenen Winkeln.



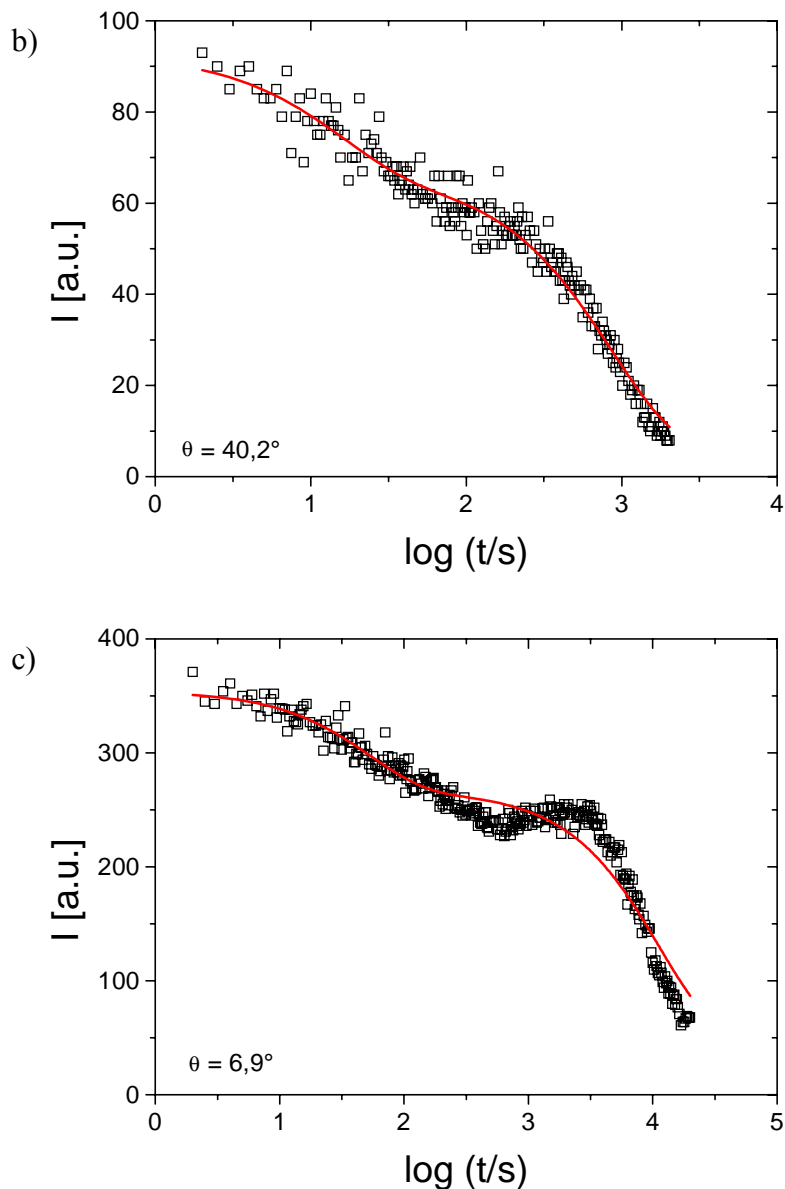


Abb. 53 SBI 5 PB50: repräsentative FRS-Signale bei drei verschiedenen Winkeln: a) $\theta = 67,5^\circ$, b) $\theta = 40,2^\circ$, c) $\theta = 6,9^\circ$ mit biexponentiellen Fits (Linien) nach Glg. (66)

Die Graphen in Abb. 53 zeigen neben den reinen Messdaten auch die ersten Fits mit der in Kap. IV.1.4 verwendeten biexponentiellen Fitfunktion (66) (Linien). Man erkennt für die Messungen bei den größeren Winkeln (Abb. 53a) bzw. Abb. 53b) eine gute Übereinstimmung. Betrachtet man dagegen Abb. 53c) so findet man deutliche Abweichungen zwischen Fit und Messpunkten. Bei diesen kleinen Winkeln lassen sich die Daten nicht mehr durch einen biexponentiellen Abfall beschreiben. Die gemessene Intensität fällt nicht monoton ab, sondern durchläuft ein Maximum, wie es für das PS-PI-System nur bei den

höchsten Konzentrationen auftrat (vgl. Kap. IV.1.6). Das Maximum ist zwar nicht so deutlich wie z.B. in Abb. 48, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass auch dieses Signal durch ein "komplementäres Gitter" (III.3.1.4) zu beschreiben ist.

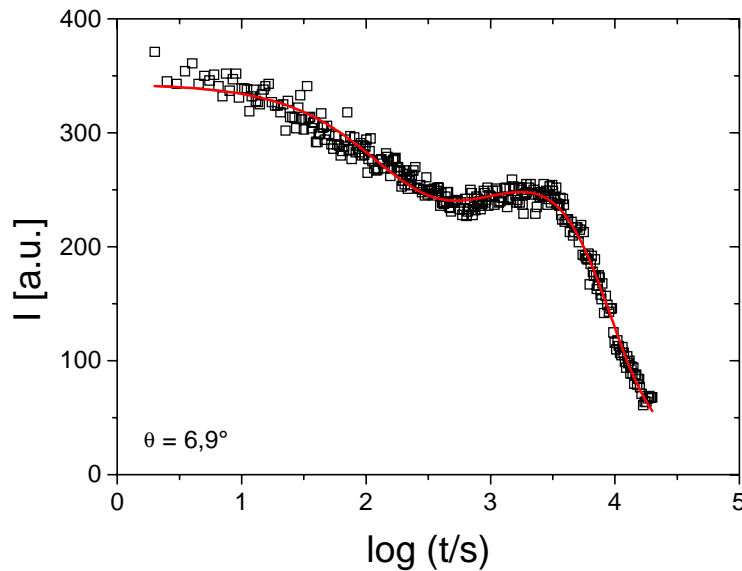


Abb. 54 SB1 5 PB50: Fit der Messung bei kleinem Winkel mit einer Fitfunktion nach der Theorie des "komplementären Gitters", Glg. (81)

Da die Signale bei größeren Winkeln biexponentiell abfallen, wurde für diesen Fit eine Funktion aus drei Exponentialtermen verwendet.

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (80)$$

Wie die Linie in Abb. 54 zeigt, ist diese Funktion zur Anpassung der Messpunkte gut geeignet. Das Fitergebnis zeigt jedoch, dass das Auftreten des dritten Prozesses nicht den gleichen Ursprung hat wie für die Blends in Kap. IV.1.6. Bei diesen Messungen erhielt man für den Exponentialterm mit negativem Vorzeichen eine größere Relaxationszeit τ . Im hier vorliegenden Fall ist die Relaxationszeit τ_3 jedoch kleiner als τ_2 , d.h. die Partikel in den gebleichten Regionen bewegen sich schneller als die Partikel in den ungebleichten. Dass die Ursache des Prozesses nicht wie in Kap. IV.1.6 vermutet eine durch das Laserlicht verursachte Strukturänderung ist, wird auch dadurch wahrscheinlich, dass die nicht monotonen Signale, wenn auch nur bei den kleinen Winkeln, bereits bei der kleinsten Konzentration von 5 gew% auftreten. Bei diesem geringen Mizellgehalt ist so gut wie keine

Strukturformation vorhanden, wie auch die SAXS Messungen gezeigt haben. Und auch Entmischung der Blends, die zu einer intensiveren Wechselwirkung zwischen den Mizellen führt, wurde in der Strukturanalyse nicht gefunden. Beobachtet man die Signalform in Abhängigkeit von der Konzentration, so zeigt sich, dass die Maxima bei den kleinsten Winkeln immer deutlicher werden.

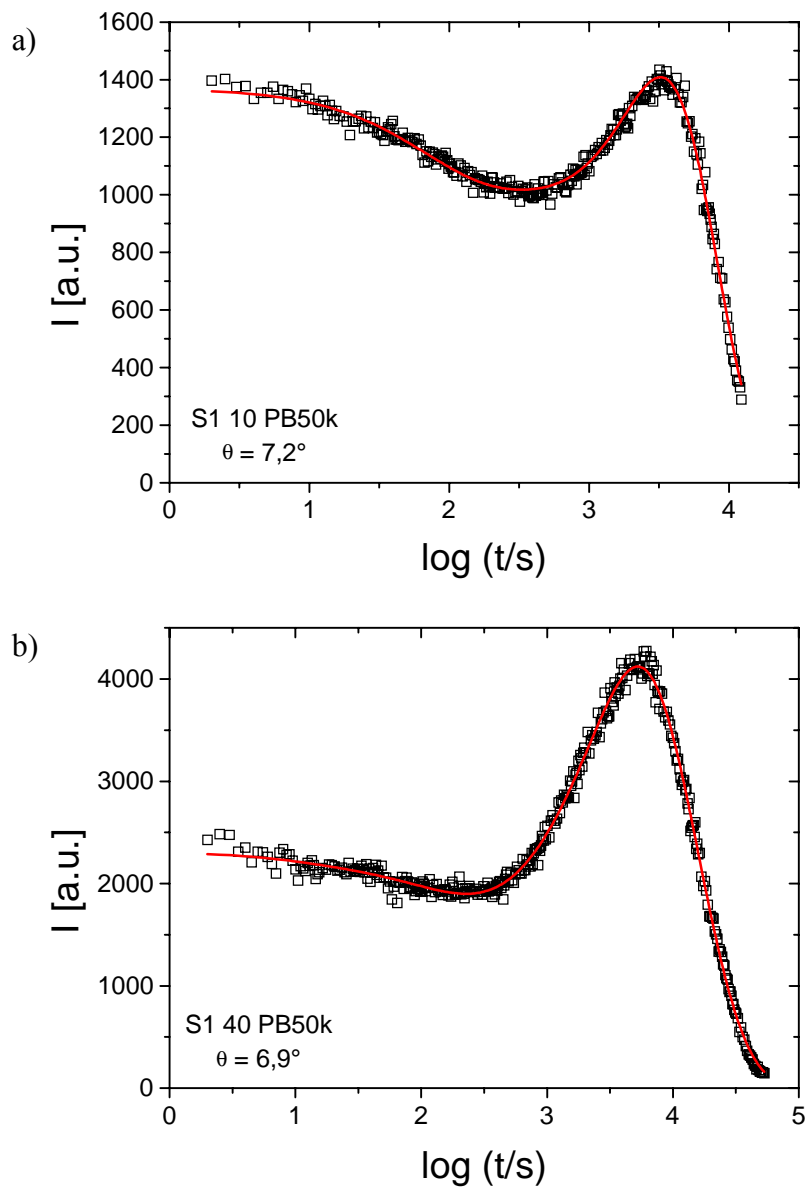


Abb. 55 Konzentrationsabhängigkeit der Signalform bei kleinen Winkeln: a) 10% und b) 40% Blockcopolymer (vgl. auch mit Abb. 54)

Bei dem Blend mit der höchsten Konzentration (40 gew%) zeigt sich eine Abweichung vom biexponentiellen Verhalten bereits bei größeren Winkeln.

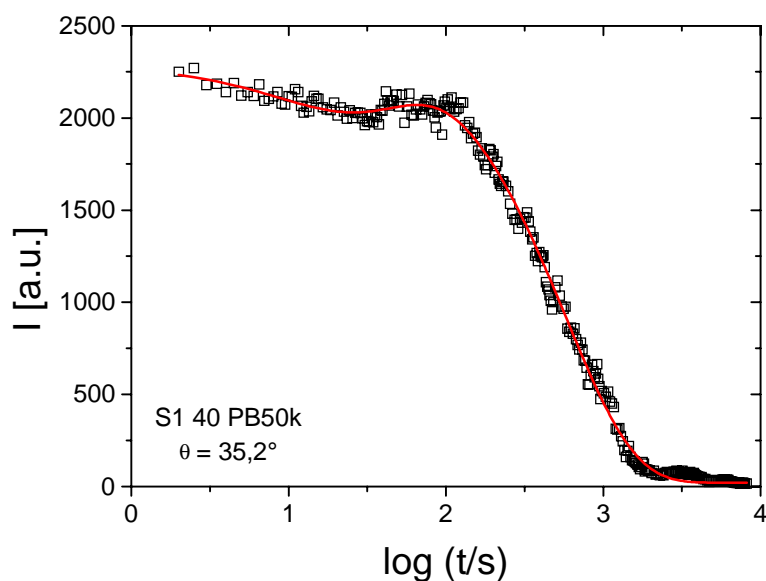


Abb. 56 Nichtmonotone Signale in der FRS bereits bei großen Winkeln (SB1 40 PB50)

Das hier am Beispiel des Blockcopolymer SB1 gezeigte Verhalten tritt ähnlich auch für das andere Blockcopolymer SB2 auf. Das komplementäre Gitter trat bei den Blends, die das Copolymer mit dem kürzeren PS-Block enthalten, jedoch wesentlich früher bereits bei mittleren bis großen Winkeln auf. Bei einem Blockcopolymergehalt von 10% musste hier bei Winkeln von ca. 30° die Fitfunktion (81) verwendet werden, was für SB1 erst bei einer Konzentration von 40% notwendig wurde. Für die Probe SB2 40 PB50 liefert Glg. (81) sogar bereits bei den größten Winkeln (ca. 65°) bessere Ergebnisse als ein biexponentieller Fit nach Glg. (66).

Um einen Anhaltspunkt für den Ursprung der Prozesse, besonders des dritten, zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der Relaxationszeiten τ_i vom Streuwinkel betrachtet. Um diffusive Prozesse direkt erkennen zu können wurden die inversen Relaxationszeiten $1/\tau_i$ gegen q^2 aufgetragen (vgl. Glg.(43)). Abb. 57 zeigt diese Auftragungen exemplarisch für den Blend SB2 30 PB50.

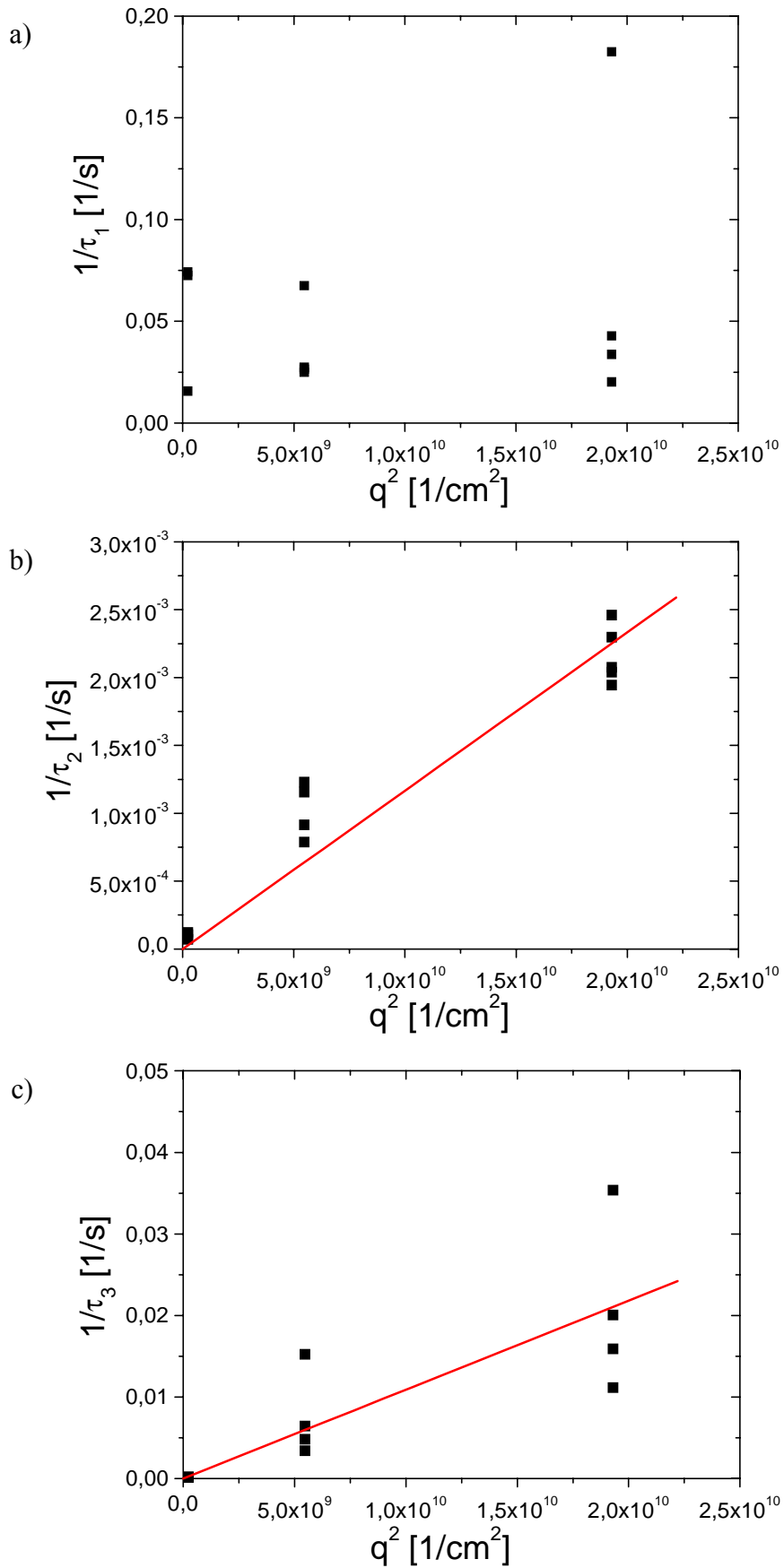


Abb. 57 Winkelabhängigkeit der drei nach Glg.(81) erhaltenen Relaxationszeiten am Beispiel der Probe SB2 30 PB50, a) τ_1 , b) τ_2 , c) τ_3 .

Die q -Abhängigkeit zeigt, dass der schnellste Prozess (τ_1 , Abb. 57a) wiederum eine vom Streuwinkel unabhängige Abklingzeit hat. Es handelt sich also wie zuvor (Kap. IV.1.4.2) um Rotation der Mizellen. Wie bei den Messungen der PS-PI-Blends ist die Abklingkonstante des zweiten Prozesses τ_2 dagegen proportional zu q^{-2} (Abb. 57b). Hierbei handelt es sich demnach um die Diffusion der Mizellen. Von besonderem Interesse ist die Winkelabhängigkeit von τ_3 , da daraus Hinweise auf den Ursprung des Prozesses erhalten werden können. Abb. 57c) zeigt, dass auch dieser Prozess translativen Charakter hat. Denn auch hier ist die Abklingkonstante proportional q^{-2} . Vergleicht man die Graphen der beiden Translationsprozesse in Abb. 57b) und c) so stellt man fest, dass die Diffusion aus den gebleichten in die ungebleichten Regionen (τ_3) etwa um eine Dekade schneller ist, als der der Mizelldiffusion zugeordnete Prozess (τ_2).

Um weitere Anhaltspunkte für den Ursprung der ungewöhnlichen Signale und damit des dritten schnelleren Diffusionsprozesses zu erhalten ist auch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_3 von Interesse.

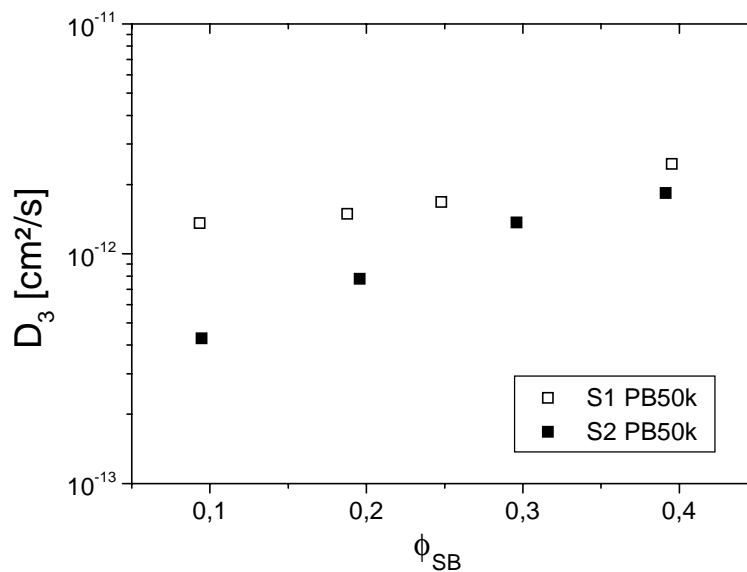


Abb. 58 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_3 , des translativen Prozesses von den gebleichten in die ungebleichten Bereiche.

Tab. 20 Diffusionskoeffizienten D_3 [cm^2/s] des translativen Prozesses aus den gebleichten in die ungebleichten Regionen

D_3 [cm^2/s]	10%	20%	30%	40%
SB1	$1,36 \cdot 10^{-12}$	$1,49 \cdot 10^{-12}$	$1,68 \cdot 10^{-12}$	$2,46 \cdot 10^{-12}$
SB2	$4,29 \cdot 10^{-13}$	$7,77 \cdot 10^{-13}$	$1,37 \cdot 10^{-12}$	$1,80 \cdot 10^{-12}$

Abb. 58 zeigt die je nach Möglichkeit aus der Winkelabhängigkeit (hohe Konzentrationen) oder nach Glg. (43) aus τ_3 berechneten (bei kleineren Konzentrationen kompl. Gitter nur bei einem Winkel) Diffusionskoeffizienten D_3 als Funktion des Volumenbruchs ϕ_{SB} des Blockcopolymers. Man erkennt in dem Graphen, dass sich die Diffusionskoeffizienten eher ungewöhnlich verhalten. Rein intuitiv erwartet man, dass die Dynamik mit steigender Partikelkonzentration langsamer wird. Hier geschieht dies jedoch nicht. Die Diffusionskoeffizienten verändern sich nicht sehr stark, es ist jedoch eher ein Trend zu größeren Werten, d.h. eine Beschleunigung des Prozesses bei höherem Blockcopolymergehalt zu erkennen. Man kann anhand der vorliegenden Daten nicht definitiv sagen, um was für einen Vorgang in der Probe es sich handelt. Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit kann man jedoch ausschließen, dass es sich um eine wie auch immer beschleunigte Diffusion der Mizellen handelt. Für diesen Fall müsste eine Verlangsamung mit steigender Mizellkonzentration eintreten, die hier, wie in Abb. 58 eindeutig gezeigt, nicht vorliegt. Eine Möglichkeit wäre das Auftreten von Einzelkettendiffusion zwischen den Mizellen. Es ist vorstellbar, dass durch die Lichtabsorption, die eine Energieaufnahme darstellt, eine teilweise Auflösung der Mizellen hervorgerufen wird. Der Effekt wird umso stärker, je mehr Licht absorbiert wird, also mit steigender Farbstoff- und damit Mizellkonzentration. Aus anderen Untersuchungen [104] geht hervor, dass Polybutadienkettens einer Molmasse von ca. 10^5 g/mol bei 100°C in der Schmelze einen Diffusionskoeffizienten von etwa 10^{-10} cm^2/s besitzen. Zieht man jedoch in Betracht, dass die Ketten hauptsächlich in Mizellen vorliegen und, bevor sie frei diffundieren können, zunächst den Mizellverband verlassen müssen, sind die gefundenen Werte von ca. 10^{-12} cm^2/s durchaus plausibel. Untersuchungen von Kramer et al. [22] ergaben auch einen Unterschied von ca. zwei Dekaden zwischen Diffusion der Einzelketten und dem sogenannten „activated hopping“. Dies ist jedoch lediglich eine Vermutung und anhand der Daten nicht eindeutig zu belegen.

Aus der q -Abhängigkeit der zweiten Relaxationszeit wurden die Diffusionskoeffizienten für die Mizelldiffusion D_2 ermittelt.

Tab. 21 Diffusionskoeffizienten der Mizelldiffusion in PB50k

D_2 [cm ² /s]	5%	10%	20%	30%	40%
SB1	$2,32 \cdot 10^{-13}$	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$2,12 \cdot 10^{-13}$	$2,03 \cdot 10^{-13}$	$7,33 \cdot 10^{-14}$
SB2	$1,97 \cdot 10^{-13}$	$1,87 \cdot 10^{-13}$	$1,37 \cdot 10^{-13}$	$9,90 \cdot 10^{-14}$	$1,01 \cdot 10^{-13}$

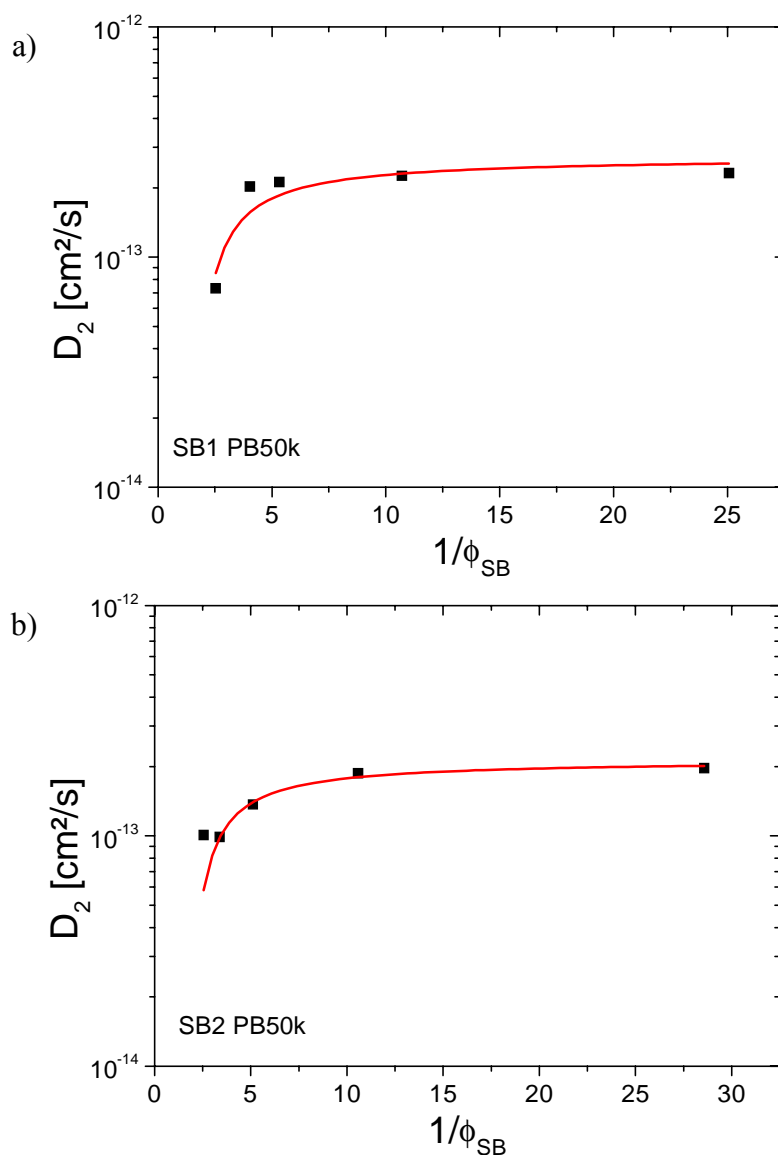


Abb. 59 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_2 der Mizelldiffusion vom Blockcopolymergehalt a) SB1, b) SB2

In Abb. 59 zeigt sich wieder das für Partikeldiffusion zu erwartende Bild. Die Dynamik wird mit steigender Konzentration langsamer, wenn auch nicht sehr stark. Die eingezeichneten Linien sind wiederum Fits nach der Theorie des Freien Volumens (Doolittle Gleichung (13)). Die zugehörigen Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 22 Doolittle Parameter in PB50k

	D_0 [cm ² /s]	R_h^* [nm]	ϕ_0	κ
SB1	$2,59 \cdot 10^{-13}$	10,4	0,90	1,6
SB2	$2,14 \cdot 10^{-13}$	12,6	0,75	1,6

* aus D_0 über Stokes Einstein (6)

Man erkennt sowohl in Abb. 59 als auch anhand der Werte für D_0 , ϕ_0 , und κ , dass sich die beiden Polymere nicht sehr stark unterscheiden. Das Blocklängenverhältnis hat hier also keinen starken Einfluss auf die Dynamik der Mizellen. Dabei ist auch zu beachten, dass die Fits, besonders im Hinblick auf ϕ_0 , nicht sehr stabil sind, da Messpunkte in der Nähe dieser Konzentration fehlen. Dennoch ist ein großer Unterschied zwischen diesem System und den zuvor untersuchten PS-PI-Mizellen zu erkennen. Dieser wird bei der Betrachtung der nach der Stokes Einstein Beziehung (6) aus den extrapolierten Diffusionskoeffizienten bestimmten hydrodynamischen Radien R_h deutlich. In Kap IV.1.4.3 erhielt man hydrodynamische Radien, die in der geschätzten Größenordnung der Gesamtradien der Mizellen lagen. Im Gegensatz dazu sind für die PS-PB-Mizellen die Werte für R_h viel kleiner als die zu erwartenden Radien (siehe Tab. 19). Die Stokes Einstein Beziehung (6) kann demnach für dieses System nicht gelten, da die wahre Größe sphärischer Partikel die untere Grenze von R_h darstellt und auftretende Wechselwirkungen lediglich zu einer scheinbaren Vergrößerung führen. Der kleinere Radius zeigt, dass die effektive Viskosität kleiner ist als die gemessene Schmelzviskosität der Matrix. Die Ungültigkeit der Stokes Einstein Gleichung wurde auch für die im weitesten Sinne vergleichbare Tracerdiffusion sphärischer Kolloide in Polymerlösungen beobachtet [93]. Die Interpretation der in Tab. 22 aufgeführten Radien ist damit sehr schwierig, da nicht eindeutig geklärt werden kann, wie die Abweichung von Glg. (6) zu Stande kommt. Der Vergleich der Systeme aus IV.1 und IV.2 legt die Vermutung

nahe, dass die Ursache im Verhältnis Kern- zu Coronablock zu finden ist, da dies der signifikanteste Unterschied zwischen den Mizellen ist.

Auch der Parameter κ ist für weiche Teilchen ungewöhnlich, denn der Wert von 1,6, der für beide Blockcopolymerer gefunden wurde, entspricht dem harter Kugeln [49],[50]. Für die SI-Mizellen (Kap. IV.1.4.3) waren die Werte auch für die langkettigen Matrixpolymere deutlich größer, die Partikel also weicher, da die Corona deformierbar ist. Der Kern dagegen ist ein starres Gebilde und durchaus mit einer harten Kugel zu vergleichen.

Als letztes bleibt nun die Betrachtung des schnellsten Prozesses, der wiederum aufgrund der q-unabhängigen Abklingkonstanten τ (siehe Abb. 57) der Rotation der Mizellen zugeordnet wurde.

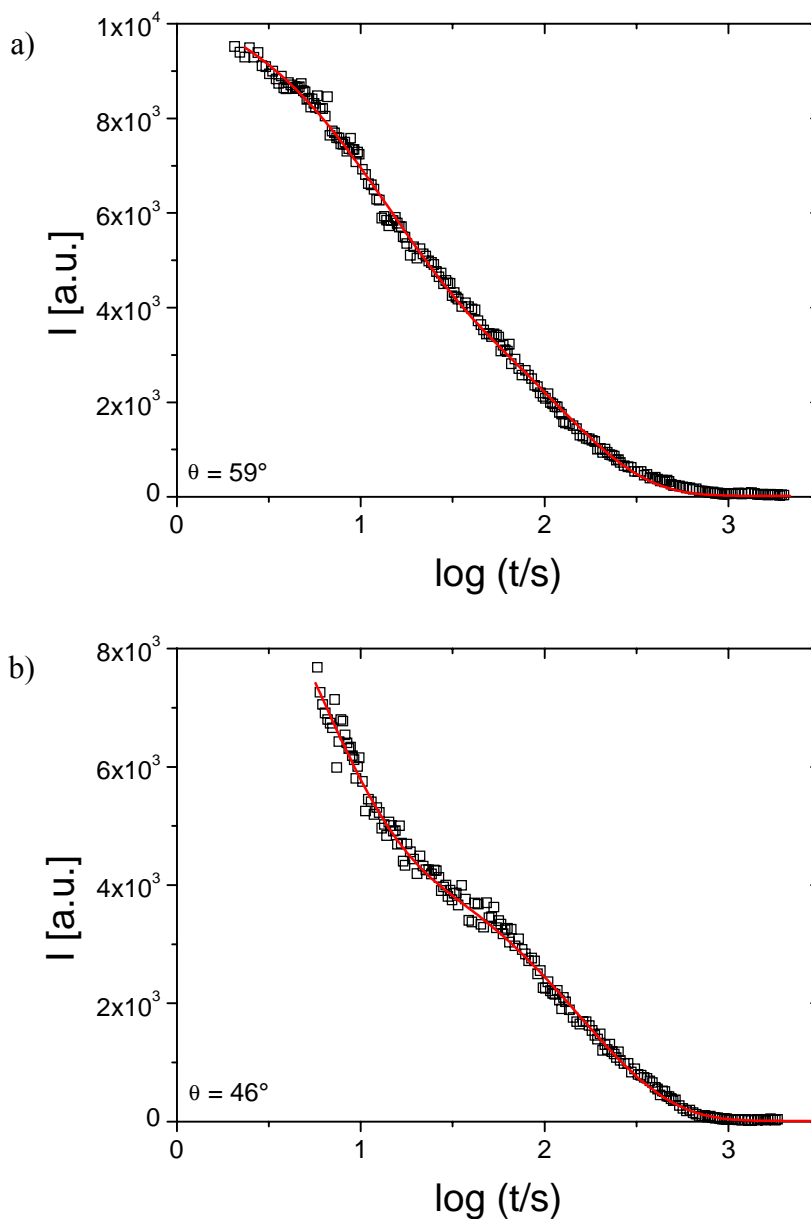
Tab. 23 Abklingkonstanten τ_1 und Rotationsradien (über Glg.(69)) in PB50k

		5%	10%	20%	30%	40%
SB1	τ_1 [s]	37,3	37,3	25,6	28,8	151,6
	R_{rot} [nm]	33,8	33,8	29,8	31,0	53,9
SB2	τ_1 [s]	15,1	21,6	27,5	27,7	12,5
	R_{rot} [nm]	25,0	28,1	30,5	30,5	23,5

Für diesen Prozess zeigt sich ein anderes Bild. Aus den wiederum in guter Näherung von der Konzentration unabhängigen Abklingzeiten der Rotation τ_1 erhält man nach Glg. (69) weitaus größere Radien. Die Rotationsradien entsprechen mit 32 nm für SB1 und 27 nm für SB2, wie für die PS-PI-Mizellen, in etwa der geschätzten Mizellgröße (Tab. 19). Die Debye Gleichung (69) scheint somit im Gegensatz zu Stokes-Einstein gültig zu sein.

IV.2.3.2 Diffusion in der Matrix PB26k

Das zweite verwendete Polybutadien Homopolymer PB26k ist mit einer Molmasse von $M_n = 26300$ g/mol wieder wesentlich kürzer als der Coronablock (wet-brush). Auch in der kurzen Matrix traten bei kleineren Winkeln Signale auf, die sich nur durch ein komplementäres Gitter nach Glg. (81) beschreiben lassen. Die Abweichungen vom erwarteten exponentiellen Abfall waren jedoch weit weniger gravierend als es in der langkettigen Matrix PB50k (Kap. IV.2.3.1) der Fall war. Abb. 60 zeigt Messungen der Probe SB2 40 PB26, also der höchsten Konzentration, bei drei verschiedenen Messwinkeln.



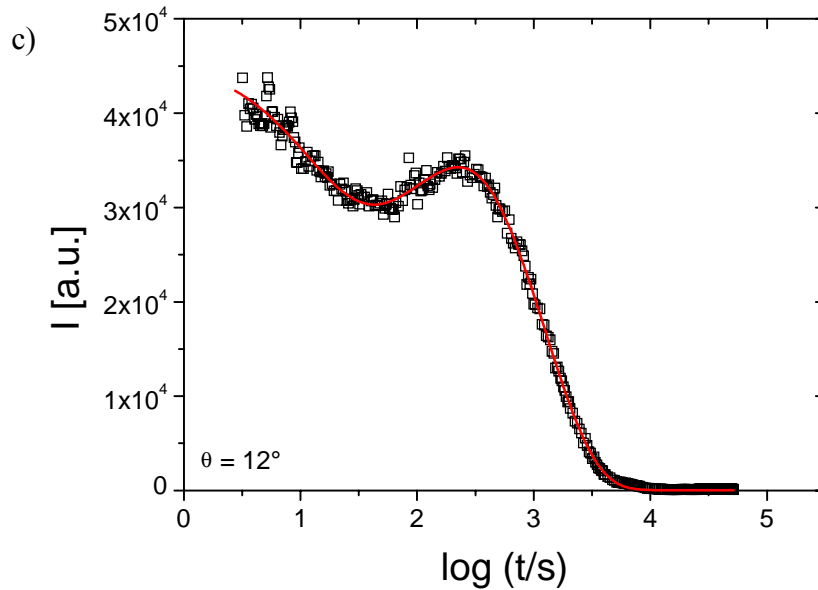


Abb. 60 Signalformen bei unterschiedlichen Messwinkeln für SB2 40 PB26: a) $\theta = 59^\circ$, b) $q = 46^\circ$, c) $q = 12^\circ$

Neben den Rohdaten sind auch die jeweiligen Fitkurven abgebildet. Bei den größeren Winkeln wurde die "normale" biexponentielle Funktion (66) verwendet, mit der sich die Daten gut beschreiben lassen, wie die Graphen in Abb. 60a) und b) zeigen. Für den kleinsten Winkel (Abb. 60c)) ist ein solcher Fit aufgrund des Maximums nicht geeignet. Der Graph zeigt den Fit nach Glg. (81). Auch hier ist eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten festzustellen. Ein ähnliches Bild erhält man für die Blends mit geringerem Blockcopolymergehalt. Lediglich bei den kleinsten Winkeln treten mehr oder weniger ausgeprägte Maxima auf, sodass die Verwendung von Glg. (81) notwendig wird. Die Messungen der kleinsten Konzentration (5% SB) lassen sich sogar im gesamten betrachteten q -Bereich durch Glg. (66) beschreiben. Dies ist für beide Blockcopolymere der Fall.

Die aus dem komplementären Gitter erhaltenen Abklingkonstanten für den dritten Prozess (negatives Vorzeichen) sind, wie in Kap. IV.2.3.1, kleiner als die Werte für den zweiten Prozess (positives Vorzeichen). Da die nichtmonotonen Signale jedoch nicht so häufig auftreten wie in der Matrix PB50k und auch jeweils nur bei einem einzigen Winkel, ist es nicht möglich, aus den Daten neue Erkenntnisse über den Ursprung des Prozesses zu gewinnen. Aus diesem Grund wird er im Folgenden nicht weiter analysiert.

Auch im kurzketigen Homopolymer werden die zwei verbleibenden Relaxationen anhand der Winkelabhängigkeit der Abklingkonstanten τ_1 und τ_2 (Abb. 61) der Rotation und der Translation der Mizellen zugeordnet.

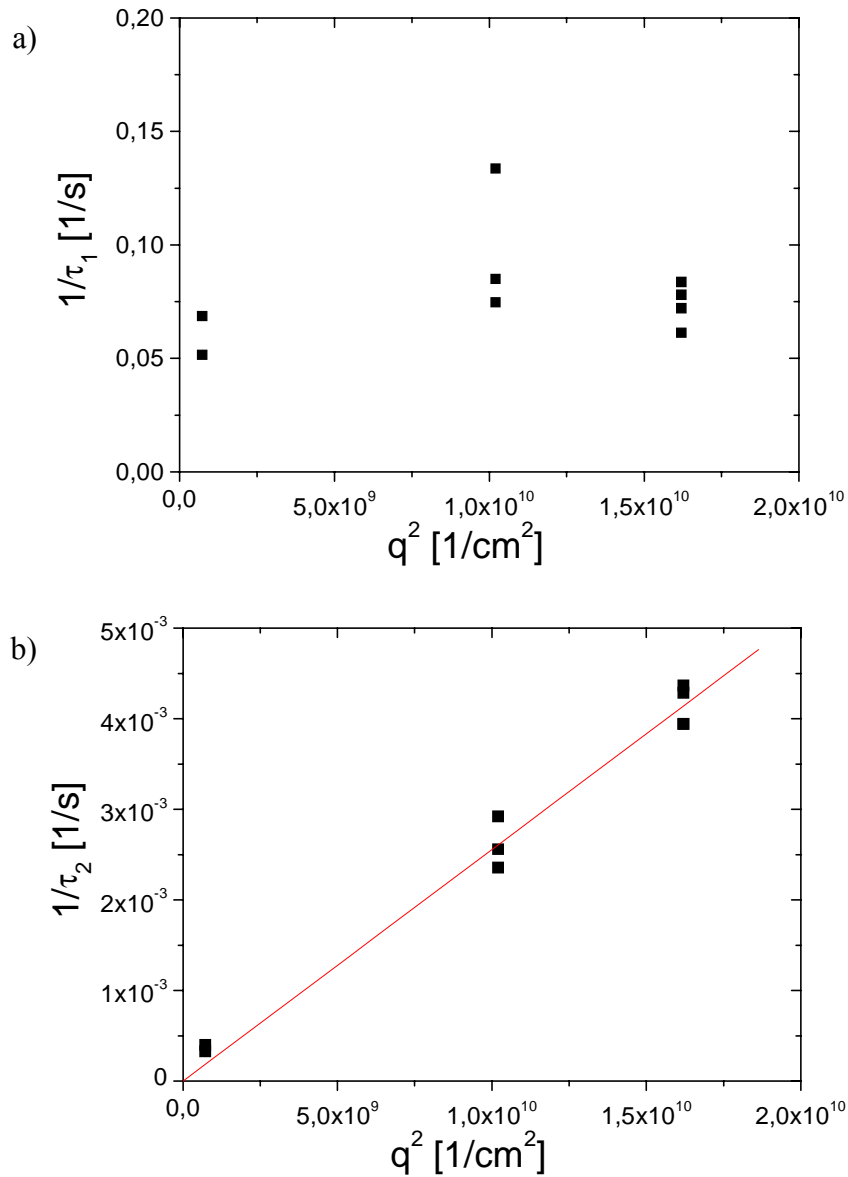
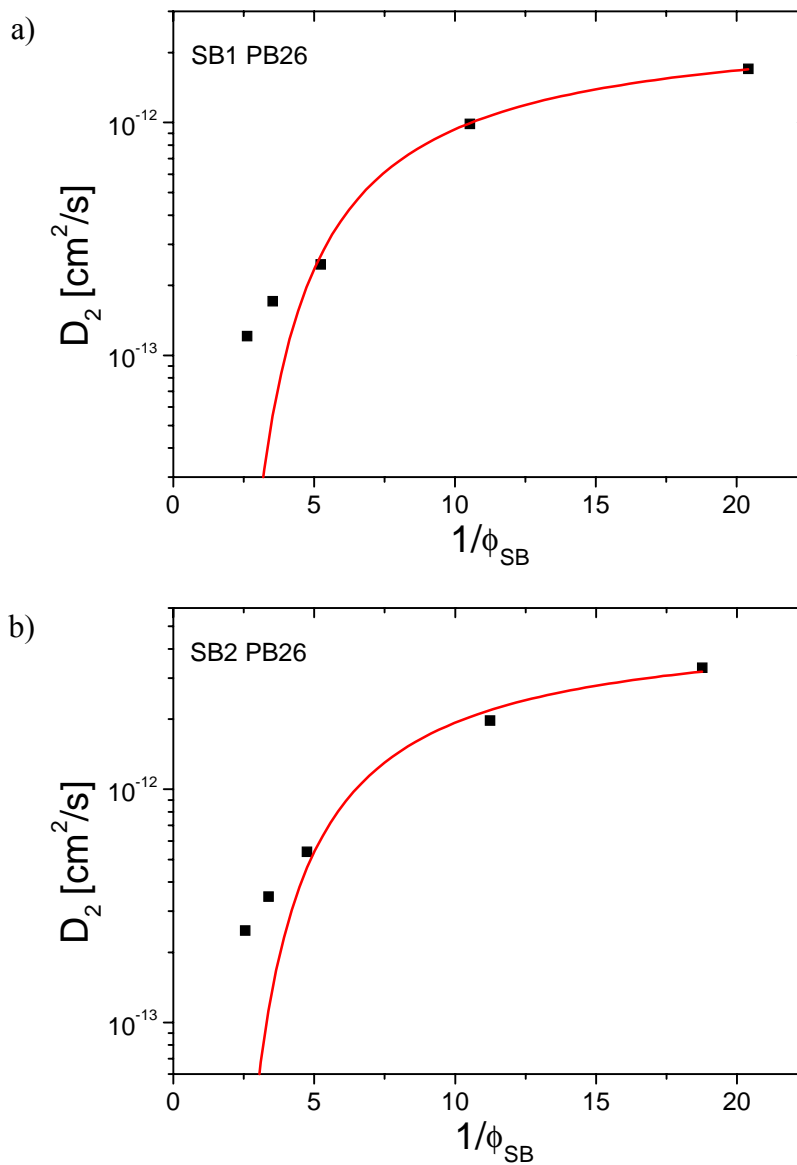


Abb. 61 Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten am Beispiel der Probe SB2 40 PB26, a) τ_1 , b) τ_2

Die folgende Tabelle enthält die aus der q -Abhängigkeit bestimmten Diffusionskoeffizienten D_2 der untersuchten Blends.

Tab. 24 Diffusionskoeffizienten der Translation D_2 in der Matrix PB26k

D_2 [cm ² /s]	5%	10%	20%	30%	40%
SB1	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$9,86 \cdot 10^{-13}$	$2,46 \cdot 10^{-13}$	$1,15 \cdot 10^{-13}$	$1,21 \cdot 10^{-13}$
SB2	$3,34 \cdot 10^{-12}$	$1,97 \cdot 10^{-12}$	$5,40 \cdot 10^{-13}$	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$2,48 \cdot 10^{-13}$

Abb. 62 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_2 in PB26k: a) SB1, b) SB2

Vergleicht man die Abhängigkeit der Mizelldiffusion vom Blockcopolymergehalt in der Matrix PB26k (Abb. 62) mit der in der längerkettigen Matrix PB50k (Abb. 59), so erkennt man, in Analogie zu IV.1.4.3, auch für die Styrol-Butadien-Polymere eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit für das kürzere Homopolymer. Die Diffusionskoeffizienten variieren in PB26k über etwa eine Dekade. In PB50k wurde dagegen im gleichen Konzentrationsbereich (5 gew% - 40 gew%) die Diffusion nur um ca. einen Faktor 2 langsamer. Es besteht also auch für das PS-PB-System ein Größenunterschied der Mizellen für wet- und dry-brush.

Für die Blends der SB-Blockcopolymeren in PB26k zeigen sich jedoch ebenso wie für PB50k deutliche Unterschiede zum PS-PI-System. Betrachtet man die Fits nach der Theorie des freien Volumens (13) (Linien) in Abb. 62, so sieht man, dass die Messpunkte bei den höheren Konzentrationen (kleine $1/\phi_{SB}$) deutlich von der theoretischen Kurve abweichen. Der nach der Theorie für Kolloide erwartete steile Abfall des Diffusionskoeffizienten im Bereich des/eines Flüssig-Fest-Übergangs ist für die Mizellen mit den längeren Armen nicht zu beobachten.

Tab. 25 Doolittle Parameter in PB26k

	D_0 [cm ² /s]	R_h ¹⁾ [nm]	ϕ_0 ²⁾	κ
SB1	$2,83 \cdot 10^{-12}$	27,1	1	9,9
SB2	$5,36 \cdot 10^{-12}$	14,3	1	9,2

1) aus D_0 über Stokes Einstein (6)

2) $0 < \phi_0 < 1$

Die zu den Linien in Abb. 62 gehörigen Parameter sind in Tab. 25 zusammengefasst. Für beide Blockcopolymeren sind κ und ϕ_0 wie auch in PB50k identisch. Dabei ist bezüglich ϕ_0 anzumerken, dass der Wert $\phi_0 = 1$ die Obergrenze für diesen Parameter ist. Da es sich um einen Volumenbruch handelt, sind Werte oberhalb 1 physikalisch nicht sinnvoll. Dass der physikalisch sinnvolle Höchstwert nicht ausreicht, um die Abflachung bei hohem Blockcopolymergehalt in Abb. 62 zu beschreiben, deutet darauf hin, dass es für dieses System keinen Flüssig-Fest-Übergang gibt. Bezieht man den Parameter κ in die Überlegungen mit ein, so kann man vermuten, dass dies auf eine Deformation der Mizellen zurückzuführen sein könnte. Dieser Parameter ist ein Maß für die Deformierbarkeit und liegt für beide

Blockcopolymeren mit $\kappa \approx 9-10$ sehr hoch. Für PB50k wurde noch der Wert für harte Kugeln ($\kappa = 1,6$) gefunden, und auch der Wert von $\kappa = 6,5$ für das wet-brush-System SI / PI22k ist deutlich geringer. Es liegt daher nahe zu vermuten, dass der Quellungsgrad der Mizellen und damit ihr Volumenanteil stark konzentrationsabhängig ist. Eine solche Verringerung der Quellung bei höheren Konzentrationen wurde bereits in Kap. IV.1.4.3 gefunden (siehe Tab. 8). Trotzdem konnte jedoch der Flüssig-Fest-Übergang direkt beobachtet werden (Kap. IV.1.6). Für die SI-Mizellen ist die Auswirkung der Deformierbarkeit nicht so stark, dass sie ein Einfrieren der Dynamik verhindern kann. Es ist wahrscheinlich, dass dies wiederum eine Auswirkung der Armlänge ist, denn die Corona stellt im Gegensatz zum harten PS-Kern den deformierbaren Teil der Mizelle dar. Ist die Corona-Schicht dicker, so ist auch die Möglichkeit für die Variation der Quellung besser.

Trotz der eben beschriebenen Indizien für eine starke Quellung der Corona, die auch aufgrund des Längenverhältnisses von Coronablock und Matrix zu erwarten ist, wird diese nicht in den hydrodynamischen Radien deutlich. Wie auch in der langkettigen Matrix PB50k bleiben die hydrodynamischen Radien R_h unter dem abgeschätzten ungequollenen Mizellradius (Tab. 19), obwohl eine Vergrößerung gegenüber PB50k festzustellen ist. Die Stokes Einstein Beziehung (6) gilt somit auch in der wet-brush Matrix nicht.

Zum Abschluss bleibt wiederum die Analyse der q-unabhängigen Abklingkonstanten τ_1 , der Rotation.

Tab. 26 Abklingkonstanten τ_1 und Rotationsradien (nach Glg. (69)) in PB26k

		5%	10%	20%	30%	40%
SB1	τ_1 [s]	10,6	10,1	10,6	12,8	13,54
	R_{rot} [nm]	67,8	66,7	67,8	72,18	73,56
SB2	τ_1 [s]	12,6	14,9	11,5	19,1	13,5
	R_{rot} [nm]	71,8	75,9	69,7	82,5	73,5

Wie in Kap. IV.2.3.1 sind auch hier die nach Glg. (69) berechneten Rotationsradien deutlich größer als die hydrodynamischen Radien (Tab. 25). Geht man davon aus, dass dieser Radius den tatsächlichen Dimensionen der gequollenen Mizelle sehr nahe kommt, so ist an diesen Daten das Ausmaß der Quellung am besten zu erkennen. Im Vergleich zu den

Radien in PB50k sind die Mizellen in PB26k mehr als doppelt so groß. Bemerkenswert ist auch, dass hier die SB2-Mizellen den größeren Radius zeigen. In PB50k war deren Radius noch etwas kleiner, was aufgrund des kürzeren Polymers nicht erstaunte. Die Auswirkung der Quellung ist hier also im Vergleich stärker als für SB1.

IV.2.4 Rheologie der Blends

Die Dynamisch Mechanische Analyse für die PS-PB / PB Blends wurde aufgrund der niedrigeren Glasübergangstemperatur im Temperaturbereich zwischen 120 °C und -100 °C durchgeführt. Die aus den Messungen erhaltenen Masterkurven erstrecken sich damit bei der Referenztemperatur von 90°C über einen Frequenzbereich von 10^{-3} rad/s bis 10^{15} rad/s.

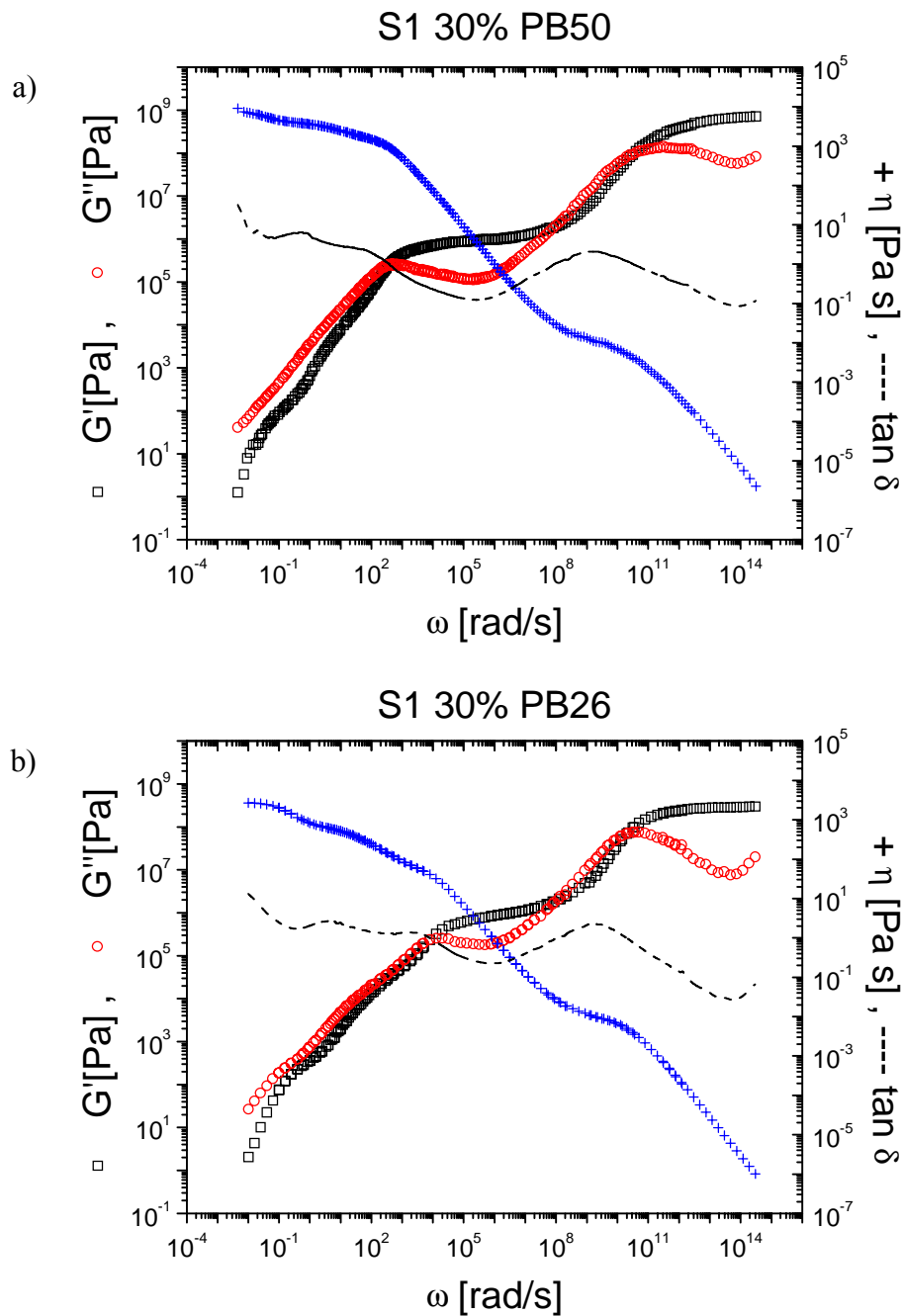
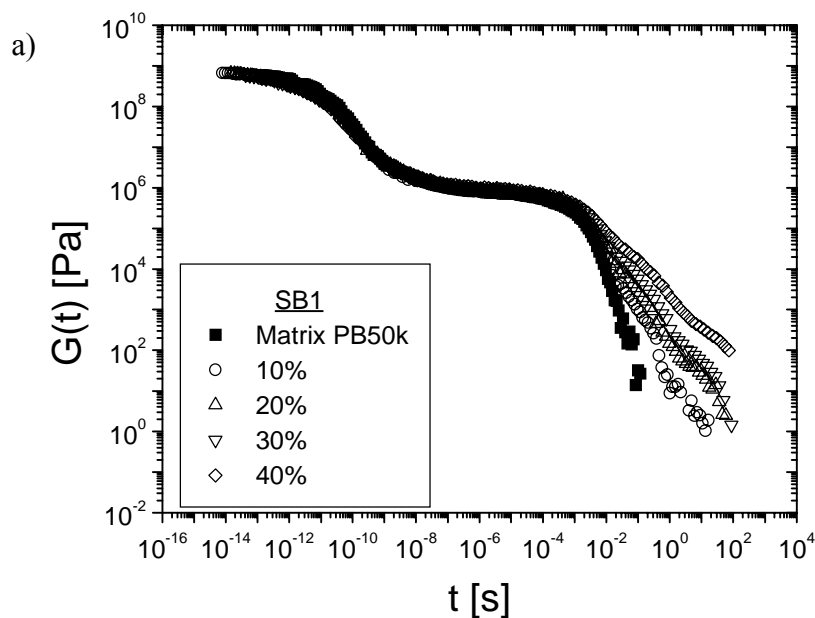


Abb. 63 Masterkurven bei $T_{ref} = 90^{\circ}\text{C}$ für 30 % SB1 in a) PB50k und b) PB26k

Die Form der Masterkurven entspricht dem für PS-PI / PI22k gefundenen Verlauf. Man erkennt neben dem Glasübergang (hohe Frequenzen) in beiden Matrix-Polymeren drei Stufen in den Moduln G' und G'' sowie in der Viskosität η . Diese können wie auch für das PS-PI-wet-brush System in Kap. IV.1.5 mit abnehmender Frequenz der Segmentrelaxation der Matrix, der Segmentrelaxation der Arme sowie der Strukturrelaxation zugeordnet werden.

IV.2.4.1 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten

Wie zuvor werden mittels des verallgemeinerten Maxwellmodells (73) (Kap. II.3.2) aus den Relaxationsmoduln $G(t)$ (berechnet aus den Masterkurven, vgl. Kap. III.3.2.3) die Relaxationszeiten τ_i ($i=1-3$) bestimmt. Dazu sind, wie in Kap. IV.1.5.1 beschrieben, gestreckte Exponentialterme notwendig. Bei den im Folgenden angegebenen Relaxationszeiten handelt es sich um die nach Glg. (74) berechneten Mittelwerte. Abb. 64 zeigt exemplarisch für beide Blockcopolymeren die Relaxationsmoduln $G(t)$ für verschiedene Konzentrationen von SB1 in beiden Homopolymeren (a) PB50k, b) PB26k).



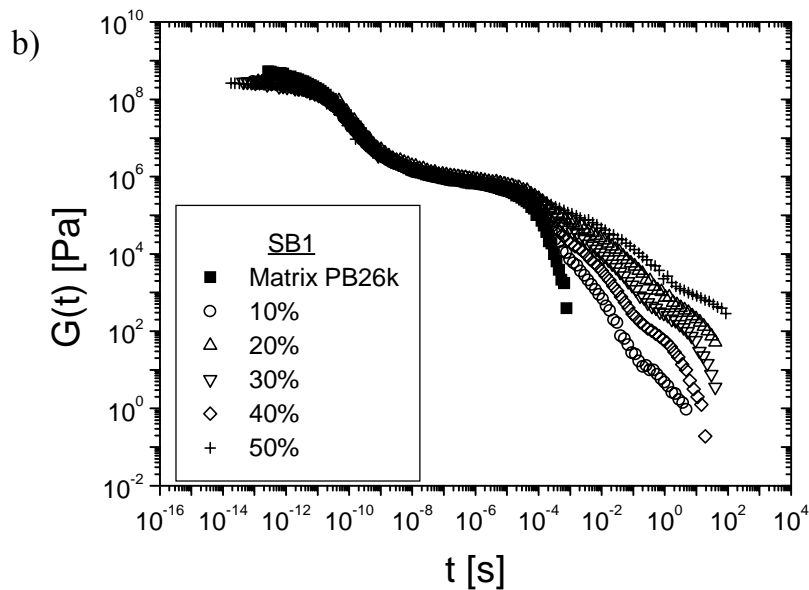


Abb. 64 Konzentrationsabhängigkeit des Relaxationsmoduls am Beispiel SB1: a) PB 50k, b) PB26k

Zunächst erkennt man in den Graphen, die neben den Daten für die Blends zum Vergleich auch die Kurve für die jeweilige Matrix enthalten, dass die zuvor getroffene Zuordnung der Prozesse gerechtfertigt ist. Bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit erhält man ein zu Kap. IV.1.5.1 vergleichbares Bild. Zu Kap. IV.1 besteht jedoch auch ein entscheidender Unterschied. Wie in Kap. IV.1.6 beschrieben, findet man für das PS-PI-System bei hohen Konzentrationen einen Flüssig-Fest-Übergang, der sich in den Moduln durch die Ausbildung eines Plateaus bei kleinen Frequenzen ω zeigt (vgl. Abb. 49). Ein solches Plateau ist für die oben gezeigten Relaxationsmoduln nicht zu erkennen. In PB50k wurden nur Blends bis 40 gew% betrachtet, die für PI50k beobachtete Grenze von ca. 50 gew% (Kap. IV.1.6) also noch nicht überschritten. In der wet-brush Matrix PI22k dagegen zeigte sich das Plateau in Kap. IV.1.6 bereits bei 35%. Für PB26k sollte der Flüssig-Fest Übergang also unter der Voraussetzung eines zu Kap. IV.1 analogen Verhaltens bei einer Blockcopolymerkonzentration von 50 gew% bereits eingetreten sein. In Abb. 64b) ist jedoch kein Plateau zu erkennen. Für das PS-PB-System mit dem deutlich längeren Corona-Block findet der Flüssig-Fest-Übergang somit falls überhaupt viel später statt, als für die SI/PI-Blends in Kap. IV.1.

Tab. 27 Über Glg. (73) bestimmte Relaxationszeiten für die SB/PB-Blends

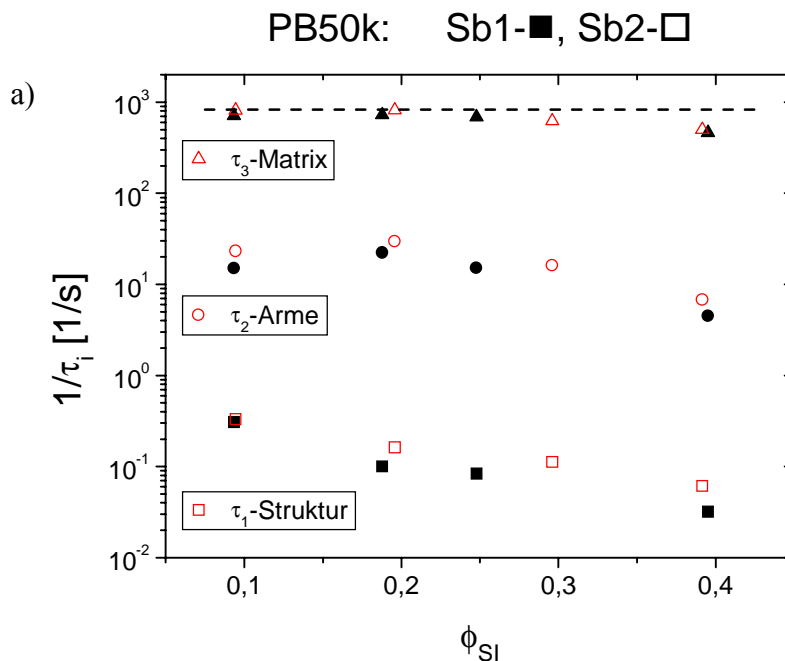
SB1 PB50k	τ_1 -Struktur [s]	τ_2 -Arme [s]	τ_3 -Matrix [s]
Matrix	-	-	$1,21 \cdot 10^{-3}$
10%	3,23	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
20%	9,96	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
30%	11,96	$6,63 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
40%	31,32	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$

SB1 PB26k	τ_1 -Struktur [s]	τ_2 -Arme [s]	τ_3 -Matrix [s]
Matrix	-	-	$4,18 \cdot 10^{-5}$
10%	0,87	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$
20%	1,31	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$
30%	3,69	$5,36 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$
40%	8,57	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
50%	75,62	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-5}$

SB2 PB50k	τ_1 -Struktur [s]	τ_2 -Arme [s]	τ_3 -Matrix [s]
Matrix	-	-	$1,21 \cdot 10^{-3}$
10%	3,01	$4,29 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
20%	6,13	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
30%	8,89	$6,22 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
40%	16,33	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$

SB2 PB26k	τ_1 -Struktur [s]	τ_2 -Arme [s]	τ_3 -Matrix [s]
Matrix	-	-	$4,18 \cdot 10^{-5}$
10%	0,51	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$
20%	1,17	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$
30%	4,37	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-5}$
40%	11,02	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$
50%	18,94	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$

In Abb. 65 sind jeweils die Relaxationszeiten τ_1 bis τ_3 in einer Matrix konzentrationsabhängig für beide Blockcopolymere aufgetragen. Vergleicht man im jeweiligen Graphen die gefüllten Symbole (SB1) mit den entsprechenden offenen Symbolen (SB2), so stellt man fest, dass sowohl im dry-brush (PB50k) als auch im wet-brush System (PB26k) für alle Relaxationszeiten kein Unterschied zwischen den beiden Blockcopolymeren zu erkennen ist.



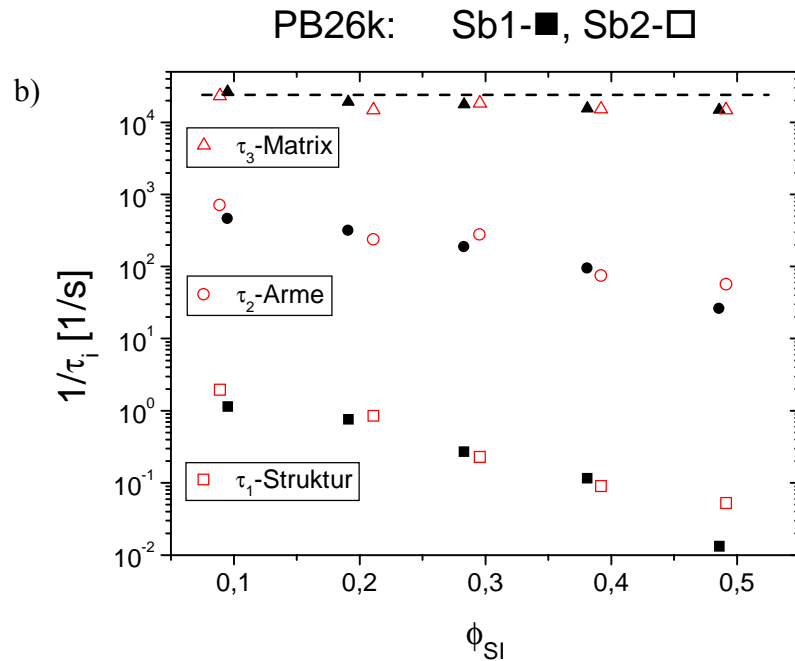


Abb. 65 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten in a) PB50k, b) PB26k (gefüllte Symbole: SB1, offene Symbole : SB2, Linen: Segmentrelaxation des jeweiligen Matrixpolymers)

Wie für das PS-PI-System ist die Matrixrelaxation (τ_3) nahezu konzentrationsunabhängig. Zudem stimmt die Relaxationszeit in den Blends und im reinen Homopolymer gut überein. Leichte Abweichungen deuten sich lediglich bei den höheren Konzentrationen an. Die beiden anderen Relaxationszeiten τ_2 und τ_1 zeigen dagegen eine deutliche Verlangsamung für die Armrelaxation und die Strukturrelaxation mit steigender Blockcopolymerkonzentration. Dabei ist zu bemerken, dass diese Konzentrationsabhängigkeit für beide Prozesse etwa gleich stark ist, die Abnahme von $1/\tau$ verläuft in der logarithmischen Auftragung in beiden Fällen annähernd parallel. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch fest, dass sich die relative Entwicklung von τ_2 und τ_1 in den zwei Matrixpolymeren unterscheidet.

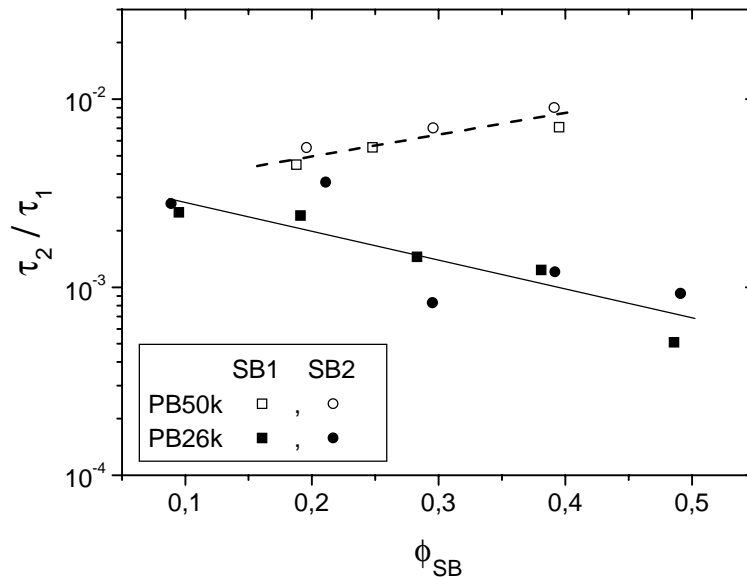
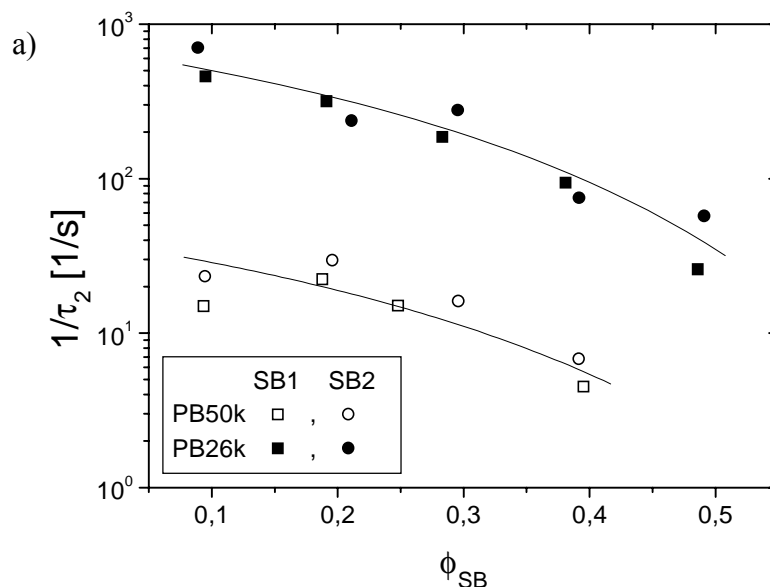


Abb. 66 Relative Entwicklung der Relaxationszeiten τ_2 (Armrelaxation) und τ_1 (Strukturrelaxation) mit der Blockcopolymerkonzentration.

An der Entwicklung des Quotienten τ_2/τ_1 (Abb. 66) erkennt man, dass sich in PB50k (offene Symbole) die Armrelaxation mit steigender Copolymerkonzentration stärker verlangsamt als die Strukturrelaxation, τ_2/τ_1 steigt an. Im wet brush System nimmt der Quotient τ_2/τ_1 dagegen mit wachsendem Blockcopolymergehalt ab, d.h. die Strukturrelaxation ist stärker Konzentrationsabhängig. Auch dieser Effekt ist wiederum unabhängig vom Blockcopolymer (Vgl. von SB1 und SB2).

Beim direkten Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der beiden Prozesse in den zwei Homopolymeren stellt man jedoch fest, dass dieses unterschiedliche Verhalten von τ_2/τ_1 lediglich auf Unterschieden in der Entwicklung der Strukturrelaxation (τ_1) beruht.



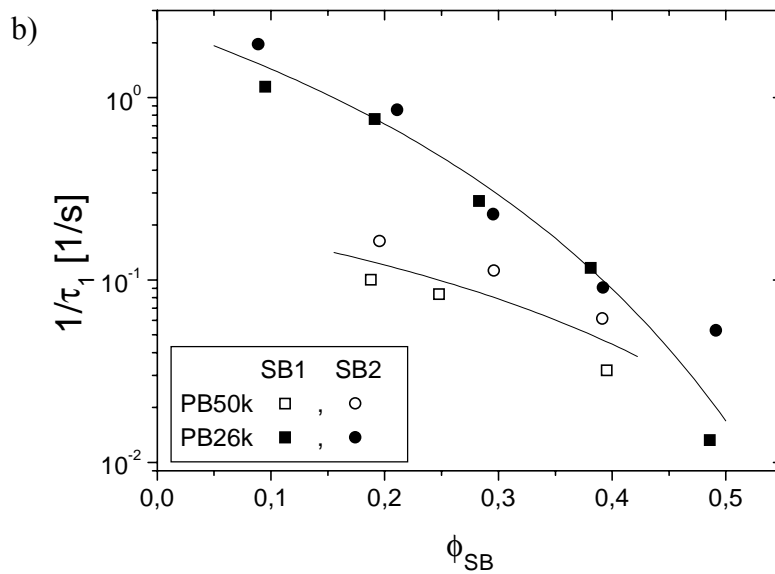


Abb. 67 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten für wet-brush (PB26k) und dry-brush (PB50k) im Vergleich: a) Armrelaxation $1/\tau_2$, b) Strukturrelaxation $1/\tau_1$ (Die gezeigten Linien sind Hilfslinien und keine Fits)

Abb. 67a) zeigt, dass sich die Konzentrationsabhängigkeit von τ_2 in den beiden Matrixpolymeren kaum unterscheidet. Die Arme werden somit durch die Matrixpolymere in gleichem Maße beeinflusst. Dies stellt wiederum einen Unterschied zu Kap. IV.1 dar, wo die Armrelaxation sich für die drei Matrixpolymere in ähnlicher Weise unterschied wie die Strukturrelaxation (vgl. Abb. 43). In Abb. 67b) dagegen erkennt man deutlich die stärkere Konzentrationsabhängigkeit der Dynamik für die kürzere Matrix PB26k, wie sie auch für die Diffusion gefunden wurde.

Dass die Strukturrelaxation einmal stärker und einmal schwächer von der Blockcopolymerkonzentration abhängt als die Armrelaxation, muss mit der unterschiedlichen Kopplung der Armbewegung (τ_2) an die Schwerpunktsdynamik (τ_1) zusammen hängen. Die schwächere Konzentrationsabhängigkeit der Strukturrelaxation im Vergleich zur Armrelaxation deutet auf eine Entkopplung der Prozesse hin, was der Auflösung des Partikelcharakters der Gesamtmizelle gleichzusetzen ist. Dies könnte durch die Ähnlichkeit der Molekulargewichte von Coronablock und Matrix verursacht werden. Der harte Kern der Mizelle befindet sich in einer nahezu homogenen Umgebung aus Corona und Matrixketten. Diese Homogenität ist für die deutlich kürzere Matrix PB26k nicht mehr gegeben. Dass dies jedoch nicht die ausschließliche Ursache für die Entkopplung sein kann, zeigt der Vergleich mit Kap. IV.1.5.1. Für vergleichbare Molmassen von Coronablock und Matrix (PI50k) wird

für die PS-PI-Mizellen eine vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit von Arm- und Strukturrelaxation gefunden. Die Länge des Coronablocks im Vergleich zum Kern muss damit ebenfalls ein entscheidender Parameter sein. Diese Bedeutung der Coronadimension für die Rheologie von Mizellen in Lösung konnte bereits von J. Buitenhuis und S. Förster [94] gezeigt werden.

IV.2.4.2 Nullscherviskositäten

Auch die Viskositäten zeigen wiederum Plateaus verschiedener Höhe bei unterschiedlichem Blockcopolymergehalt. Aus den Frequenzabhängigen Viskositäten wurden wie in Kap. IV.1.5.2 die Nullscherviskositäten $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ ermittelt.

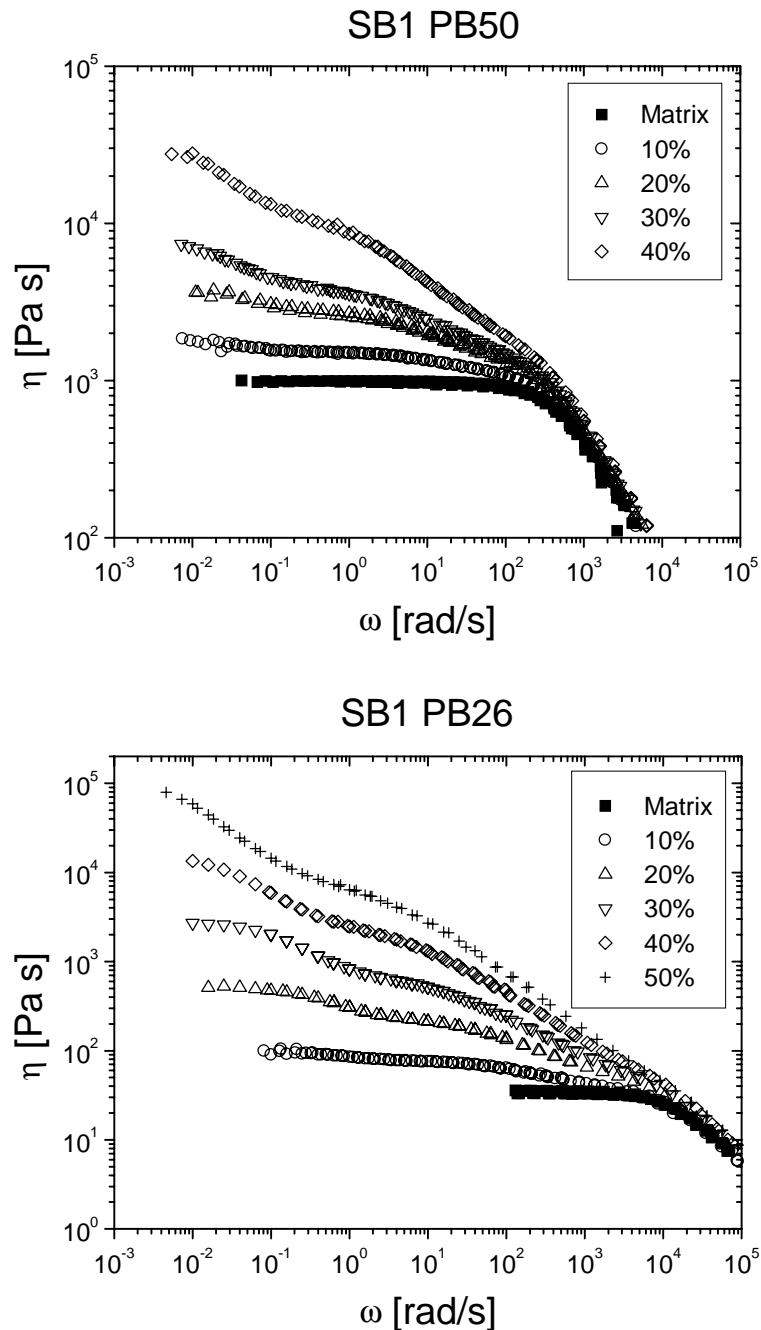


Abb. 68 Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei kleinen Frequenzen für das Blockcopolymer SB1 in a) PB50k und b) PB26k.

Tab. 28 Nullscherviskositäten $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ [Pa s] der SB/PB-Blends

PB50k	SB1	SB2
Matrix	998,7	
10%	1598,8	1616,1
20%	3251,9	3421,8
30%	5895,2	7429,0
40%	23414	18267

PB26k	SB1	SB2
Matrix	35,1	
10%	99,7	75,19
20%	514,2	564,69
30%	2830,6	3089,4
40%	22874	13656
50%	124000	47285

An den Werten ist bereits zu sehen, dass auch die Viskosität durch das Blocklängenverhältnis nicht sehr stark beeinflusst wird. Dies wird noch deutlicher, wenn man die auf die Matrixviskosität normierten Daten gegen die Konzentration ϕ_{SB} aufträgt.

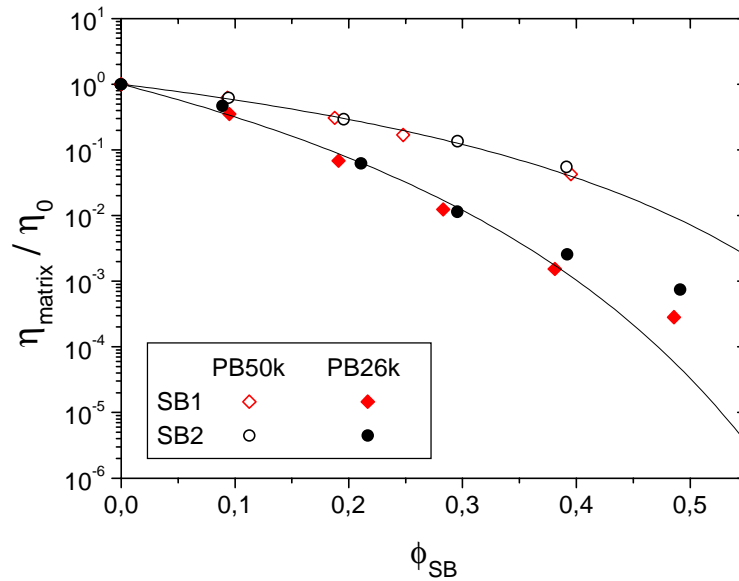
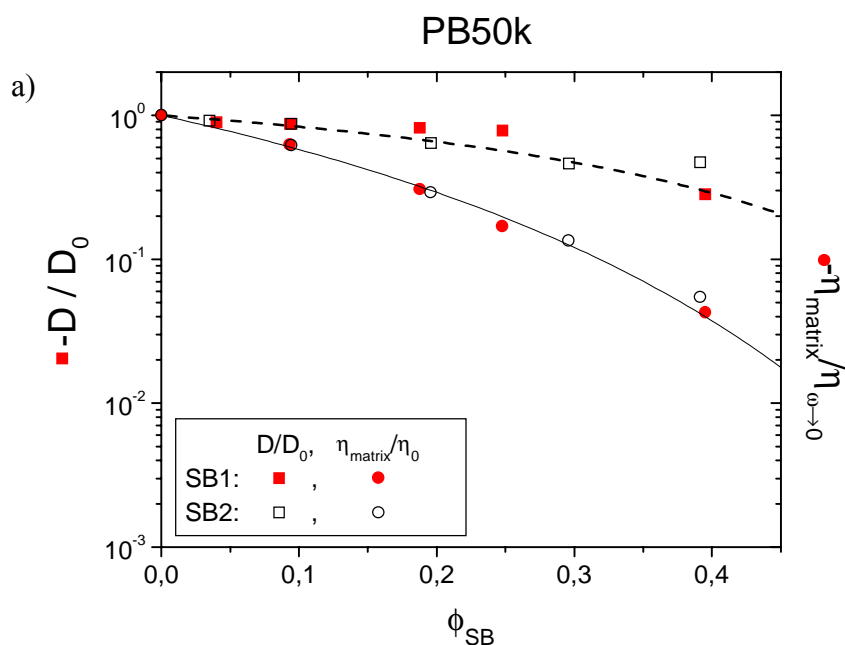


Abb. 69 Konzentrationsabhängigkeit der normierten Nullscherviskosität $\eta_{matrix}/\eta_{\omega \rightarrow 0}$ (Linien: Fits nach der Theorie des freien Volumens).

Man erkennt in Abb. 69 nicht nur, dass zwischen SB1 und SB2 wie bereits für D und τ kein Unterschied besteht, sondern in dieser Auftragung wird auch der Einfluss des Matrixpolymers deutlich. Auch für die Viskosität zeigt sich eine stärkere Verlangsamung der Dynamik in PB26k. Des weiteren ist, wie auch für den Diffusionskoeffizienten, bei den höheren Konzentrationen in der wet-brush Matrix eine Abweichung von der Theorie des freien Volumens zu erkennen (vgl. Abb. 69 mit Abb. 62).

Im direkten Vergleich von Diffusionskoeffizienten und Viskositäten zeigen sich trotz der eben aufgezeigten Ähnlichkeiten Unterschiede in der Konzentrationsabhängigkeit von D und $\eta_{\omega \rightarrow 0}$.



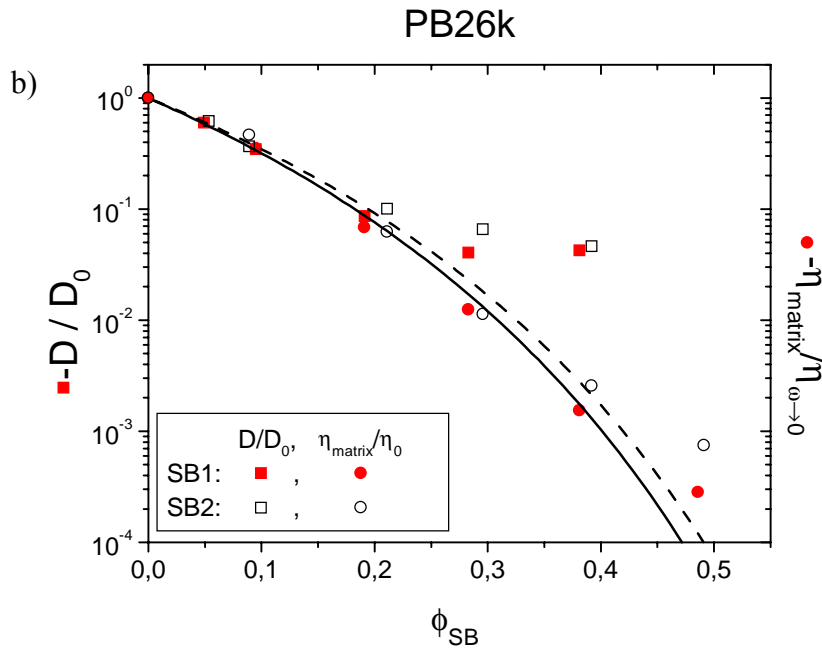


Abb. 70 Vergleich der normierten Diffusionskoeffizienten und Nullscherviskositäten:
a) PB50k, b) PB26k

In PB50k hat die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nichts mehr mit der ϕ -Abhängigkeit der Viskosität gemein. Nicht mal die Übereinstimmung bei den kleinen Konzentrationen, die für die PS-PI-Blends noch erkennbar ist (Abb. 46), ist noch vorhanden. Betrachtet man Abb. 68 so ist ersichtlich, warum dies so ist. Bei der Analyse der Viskosität wurde die Matrixviskosität mit der Viskosität bei kleinen Frequenzen η_0 ins Verhältnis gesetzt. Abb. 68 zeigt nun, dass die Nullscherviskosität η_0 in zwei Stufen erreicht wird. Die erste Stufe erreicht man bei Frequenzen, die der Armrelaxationszeit entsprechen (vgl. Abb. 63). Die zweite Stufe ergibt sich durch die Strukturrelaxation. Die beiden Relaxationen wurden somit nicht getrennt voneinander betrachtet, was aufgrund des fehlenden Plateaus nach der ersten Stufe auch nicht möglich ist. Damit ist die stärkere Abhängigkeit der Armrelaxation in der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität enthalten. Die Doolittle Parameter für die in Abb. 69 und Abb. 70 gezeigten Kurven deuten ebenfalls auf die Bedeutung der Corona für die Viskosität hin.

Tab. 29 Doolittle Parameter für die normierten Viskositäten

	ϕ_0	κ
PB50k	1	4,9
PB26k	1	10,3

Bei Betrachtung der Viskosität erscheinen die Mizellen in der dry-brush-Matrix als stärker deformierbare Partikel als dies für die Diffusion der Fall war. Der Parameter κ ist deutlich größer als der für die Diffusionskoeffizienten gefundene Wert (vgl. Tab. 22). Der deformierbare Teil der Mizelle, die Corona, ist also in der Viskosität stärker berücksichtigt.

Anders sieht es dagegen für die kurzkettige Matrix PB26k aus. Hier sind die Diskrepanzen zwischen D und η weitaus geringer. Die Doolittle Fits weichen nur geringfügig voneinander ab und auch die Datenpunkte zeigen bei den niedrigen Konzentrationen gute Übereinstimmung. In diesem Punkt entsprechen sich das PS-PI-System und das PS-PB-System. Auch in Kap. IV.1.5.2 zeigte PI22k die beste Übereinstimmung von D und η . Bei den SB-Blockcopolymeren ist jedoch für die wet-brush - Blends vor allem die Abweichungen der gemessenen Daten vom theoretischen Verlauf bei hohen Konzentrationen von Interesse. Die Abweichungen von der Theorie des freien Volumens treten für die Viskosität erst bei deutlich höheren Konzentrationen auf. Das bedeutet jedoch vor allem, dass bei hohen Konzentrationen auch in der Matrix PB26k Unterschiede zwischen D und η_0 auftreten, die mit denen in der längeren Matrix vergleichbar sind. Diese Unterschiede können für PB50k wie in Kap. IV.2.4.1 durch die unterschiedliche Kopplung der Armdynamik an die Schwerpunktsbewegung (hier Diffusion) und die Viskositätsentwicklung erklärt werden. Die Diffusion in PB50k ist nahezu unabhängig von der Corona. Als Ursache wurde in Kap. IV.2.4.1 die Ähnlichkeit von Coronablock und Matrix und die dadurch für den Kern annähernd homogene Umgebung angeführt. Diese Homogenität ist für die kurze Matrix, zumindest bei kleinen Konzentrationen, nicht gegeben. Die Abweichungen zwischen D und η in Abb. 70 deuten jedoch darauf, dass sich dies bei hohen Blockcopolymerkonzentrationen ändert. Steigt der Blockcopolymergehalt in den Blends, so wird der Anteil der Corona am Butadien des Blends immer größer. Somit wird der Unterschied zwischen Corona und Umgebung durch Überlappen von Coronabereichen verschiedener Mizellen immer geringer, bis auch hier schließlich die Umgebung für den Kern homogen erscheint und die Diffusion auch in PB26k nur noch durch den Kern bestimmt wird.

V STRUKTUR DER MIZELLEN - SANS

Zur Strukturuntersuchung der Blockcopolymer Blends für die FRS- und Rheologie-Experimente wurde die Röntgen Kleinwinkel Streuung verwendet. Mittels SAXS wurden die Kernradien der Blends ermittelt (vgl. Kap. IV.1.3). Da Matrix und Corona aus dem gleichen Polymer bestehen und somit die gleiche Elektronendichte haben, ist eine Untersuchung der gesamten Mizelle mit dieser Methode nicht möglich (vgl. Kap. III.2). Um eine Aussage über die Größe der Corona machen zu können, wurden zusätzlich Neutronenstreu Experimente an einem Blockcopolymer Homopolymer System durchgeführt, dass dem in Kap. IV.1 beschriebenen System ähnelt. Hier kann durch teilweise Deuterierung des Matrix Polymers ein Kontrast zwischen Corona und Matrix erhalten werden und damit auch die Corona untersucht werden (vgl. Abb. 17, Kap. III.2.3).

V.1 Polymere und Proben

Um den für die Neutronenstreuung erforderlichen Kontrast zu erhalten, ist es notwendig, teildeuterierte Polymere zu verwenden. Alle für die SANS- Experimente verwendeten Polymere wurden von L. Willner (IFF, Forschungszentrum Jülich) durch anionische Polymerisation hergestellt. Es wurde ein *d*-PS-*h*-PB Blockcopolymer mit einem Gesamt-Molekulargewicht von 69800 g/mol und einem PS - Anteil von 22 gew% verwendet. Damit entspricht es unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Monomermassen von Isopren und Butadien etwa dem PS-PI-Blockcopolymer aus Kap. IV.1. Es wurden Blends mit Polybutadien Homopolymeren zweier verschiedener Molmassen hergestellt. Die Molekulargewichte der Matrixpolymere wurden sehr stark unterschiedlich gewählt: Ein extremes dry-brush System mit einem PB - Homopolymer der Molmasse $M = 100000$ g/mol und ein wet-brush System mit einem PB - Homopolymer der Molmasse $M = 8000$ g/mol. Für die Durchführung der Kontrastvariation wurden von jeder Molmasse zwei Homopolymere mit unterschiedlichem Deuteriumgehalt hergestellt. Für den Kernkontrast (Abb. 17a)) wurde reines *h*-PB verwendet. Für den Schalenkontrast (Abb. 17b)) wurde jeweils ein Monomergemisch aus 96 vol% *d* - Butadien und 4 vol% *h* - Butadien polymerisiert. Für diese Zusammensetzung ergibt sich nach Glg. (34) für das Matrixpolymer eine Streulängendichte, die der des Mizellkerns aus *d*-PS entspricht.

Tab. 30 Verwendete Monomere / Monomermischungen sowie deren Streulängendichten und Massendichten der resultierenden Polymere

Monomer	Streulängendichte [10^{10} cm^{-2}]	Dichte der Polymere [g/cm^3]
<i>d</i> -PS	6,49	1,12
<i>h</i> -PB	0,426	0,9
0,96 <i>d</i> -PB - 0,04 <i>h</i> -PB	6,45	1,0

Tab. 31 Polymere

	Polymer	M_n [g/mol]	M_s [g/mol]	M_w/M_n
<i>Blockcopolymer</i>	<i>d</i> PS- <i>h</i> PB	69800 ²⁾	14600 ¹⁾	1,02 ¹⁾
<i>Matrix - Kernkontrast</i>	<i>h</i> PB8k	7900 ¹⁾	-	1,02 ¹⁾
	<i>h</i> PB100k	105000 ²⁾	-	1,02 ¹⁾
<i>Matrix- Schalenkontrast</i>	0,96 <i>d</i> -0,04 <i>h</i> PB8k	8800 ¹⁾	-	1,02 ¹⁾
	0,96 <i>d</i> -0,04 <i>h</i> PB100k	87000 ²⁾	-	1,02 ¹⁾

¹⁾ GPC, ²⁾ Membranosmose

Aus den in Tab. 31 aufgeführten Polymeren wurden mittels Gefriertrocknung aus Benzol verschiedene Proben hergestellt. Dabei wurden im Vergleich zu den dynamischen Untersuchungen geringere Konzentrationen gewählt, um den Anteil des Strukturfaktors am Signal möglichst gering zu halten.

Tab. 32 Proben

PB 100k	Probe	c_{SB} [gew%]	ϕ_{PS} / ϕ_{hPB} ¹⁾
Kernkontrast	3% 100k co	3,0	0,005
	7% 100k co	6,6	0,012
Schalenkontrast	3% 100k sh	2,9	0,025

PB 8k	Probe	c _{SB} [gew%]	ϕ _{PS} ; ϕ _{hPB} ¹⁾
Kernkontrast	0,25% 8k co	0,27	0,0005
	0,5% 8k co	0,55	0,0010
	1% 8k co	1,0	0,002
	2% 8k co	2,2	0,004
	3% 8k co	3,0	0,005
	7% 8k co	6,6	0,012
Schalenkontrast	0,25% 8k sh	0,25	0,0021
	0,5% 8k sh	0,49	0,0043
	1% 8k sh	1,0	0,009
	2% 8k sh	2,0	0,017
	3% 8k sh	3,0	0,026

1) Volumenbruch des streuenden Anteils der Probe: im Kernkontrast ϕ_{PS}, im Schalenkontrast ϕ_{hPB},

Die in Tab. 32 aufgeführten Volumenbrüche richten sich nach der Art des Kontrastes. Für die weitere Analyse der Daten ist weniger die Konzentration des Blockcopolymer als die Konzentration des tatsächlich streuenden Anteils von Bedeutung. Für den Kernkontrast ist dies der Volumenbruch des Polystyrols ϕ_{PS} der nach Glg. (62) berechnet wird. Im Schalenkontrast benötigt man dagegen den Anteil des vollständig protonierten Polybutadiens ϕ_{hPB}, der nach einer analogen Beziehung erhalten werden kann.

$$\phi_{hPB} = \frac{V_{hPB}}{V_{SB} + V_{Matrix}} = \frac{m_{SB} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{hPB}} \right)}{m_{SB} \cdot \left(\frac{f}{\rho_{dPS}} + \frac{1-f}{\rho_{hPB}} \right) + m_{Matrix} \frac{1}{\rho_{Matrix}}} \quad \text{mit } f = \frac{M_n - M_s}{M_n} \quad (81)$$

V.2 Temperaturabhängigkeit der Mizellgröße

Die in Kap. IV.1.3 und IV.2.2 gezeigten Röntgenstreuungsmessungen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Neutronenstreuung war eine Veränderung der Proben­temperatur möglich. Dies wurde genutzt, um die thermische Stabilität der Mizellen zu untersuchen. In den ersten Messreihen wurden im Kernkontrast für beide Matrixpolymere die jeweils höchsten Konzentrationen (3% und 7% Blockcopolymer) bei Temperaturen zwischen 90 °C und 130 °C gemessen.

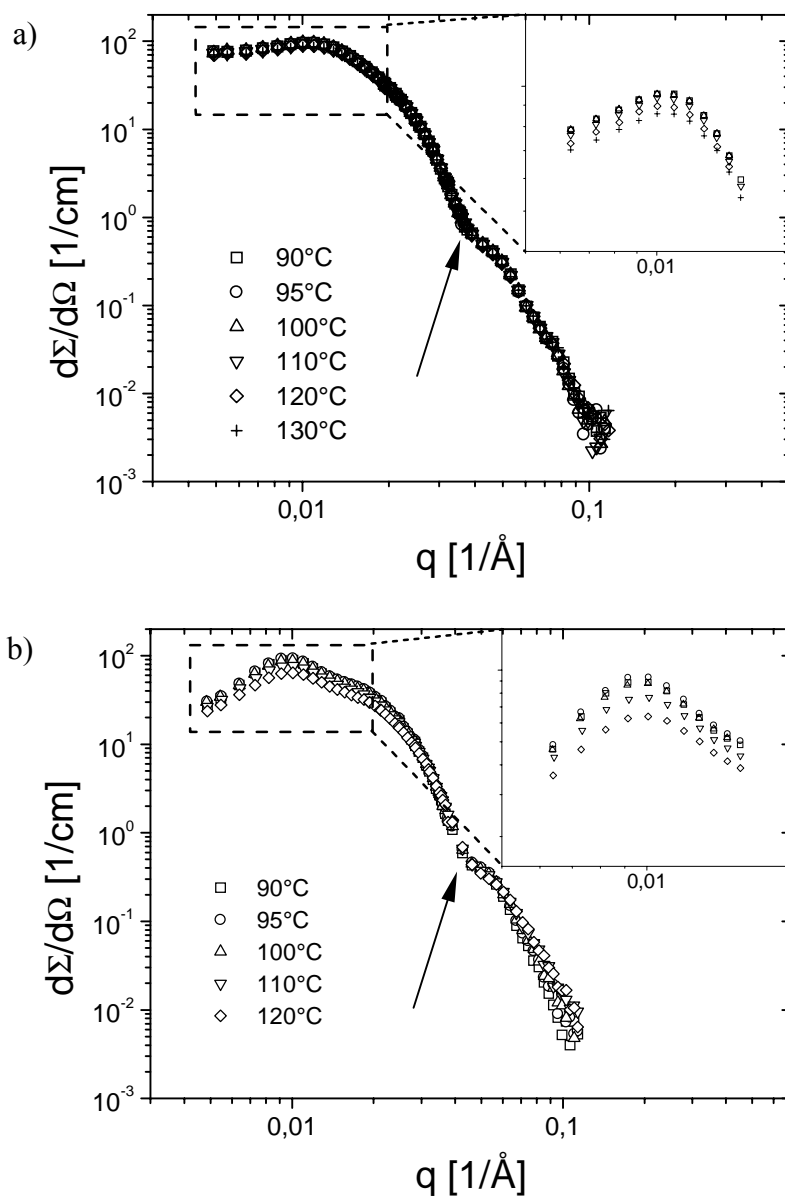
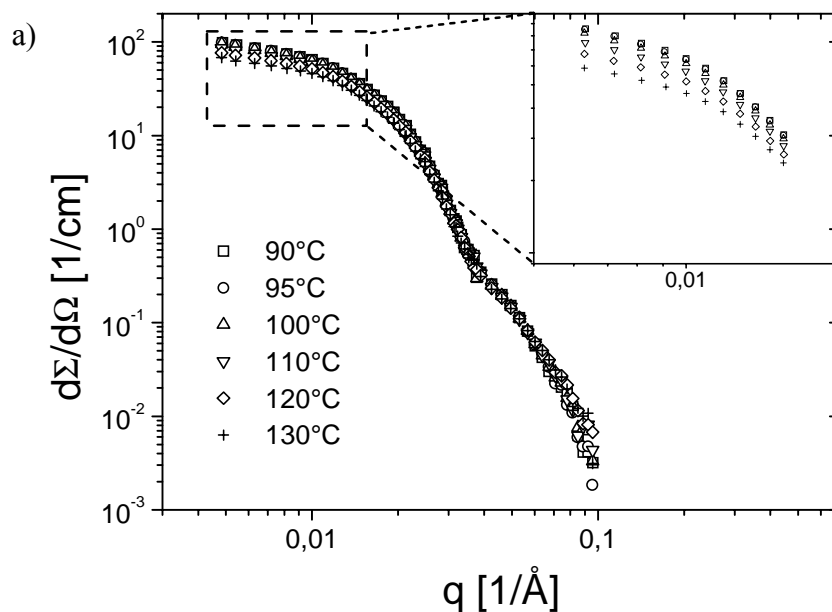


Abb. 71 Temperaturabhängigkeit der Streukurven im Kernkontrast für die Blends mit 7 gew% Blockcopolymer a) PB100k, b) PB8k

Für die Blends mit 7 gew% Blockcopolymer ist, wie Abb. 71 zeigt, kaum eine Temperaturabhängigkeit der Streuintensität zu erkennen. Die Streukurven im Kernkontrast bleiben für beide Matrixpolymere im betrachteten Temperaturbereich unverändert. Dies lässt sich am besten an der konstanten Position des ersten Minimums erkennen (in Abb. 71 durch einen Pfeil gekennzeichnet). Eine relevante Größenänderung der Mizellen würde in einer signifikanten Verschiebung dieses Minimums deutlich werden, die hier jedoch nicht zu erkennen ist, auch wenn das Minimum im Vergleich zur Röntgenstreuung (vgl. Kap. IV.1.3 und Kap. IV.2.2) weniger gut ausgeprägt ist. Dies ist auf die stärkere apparative Verschmierung der Daten bei der Neutronenstreuung im Vergleich zu den SAXS -Messungen zurückzuführen. In der hochmolekularen Matrix liegen die Kurven im gesamten q -Bereich sehr gut übereinander (Abb. 71a)). Eine minimale Verringerung der Intensität mit steigender Temperatur bei kleinen q ist lediglich im vergrößerten Ausschnitt zu erkennen. Für die kurzkettige Matrix PB8k ist eine Abnahme der Intensität bereits in der Darstellung des gesamten Messbereiches sichtbar.

Betrachtet man nun die nächst kleinere Konzentration von 3 gew% Blockcopolymer, so sind die Temperatureffekte besonders für die kurzkettige Matrix stärker ausgeprägt.



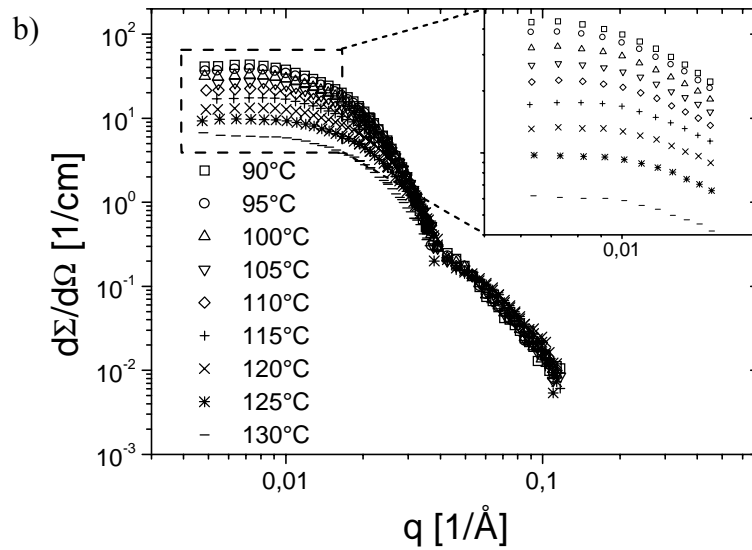


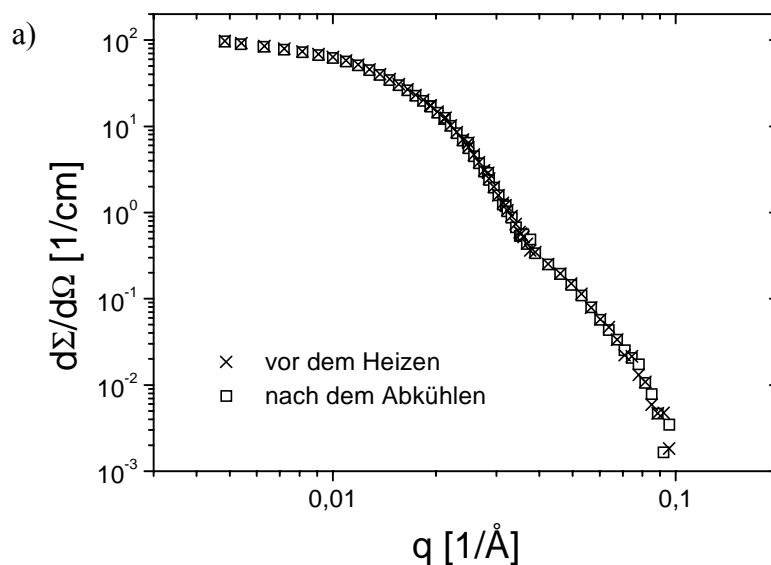
Abb. 72 Temperaturabhängigkeit der Streukurven für die Blends mit 3 gew% Blockcopolymer a) PB100k, b) PB8k

Auch für diese Konzentration bleibt die Größe der Mizellen (Formfaktor, s.o.) von der Temperatur unberührt. Vergleicht man jedoch jeweils die verschiedenen Konzentrationen für eine Matrix, so stellt man fest, dass die Veränderungen der Streuintensität bei kleinen q für die 3 %ige Probe stärker sind als für die höhere Konzentration. Für die Matrix 100k ist der Unterschied zwischen dem 3 %igen und dem 7 %igen Blend zwar nicht allzu groß, die Abnahme der Intensität in Abb. 72a) ist jedoch im Vergleich zu Abb. 71a) nicht erst in der Vergrößerung zu sehen. Betrachtet man dagegen Abb. 72b) so sieht man, dass für die Matrix PB8k der Intensitätsabfall mit steigender Temperatur sich fast über eine Dekade erstreckt.

Nach Glg. (36) lässt sich die abnehmende Intensität bei kleinen Winkeln auf zwei Arten deuten. Dringt beispielsweise mit steigender Temperatur zunehmend Matrix Polymer in den Kern ein, so wird der Kontrastfaktor $f_{\text{Kontr.}}$ kleiner und die Intensität sinkt. Dies würde jedoch mit einer Vergrößerung des Mizellkerns einhergehen, die aufgrund des konstanten Formfaktors ausgeschlossen werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Ursache für die Intensitätsabnahme in der Zahl der streuenden Partikel N zu suchen ist. Dies würde bedeuten, dass mit steigender Temperatur die Zahl freier Blockcopolymer Ketten im Blend zunimmt. Dadurch gibt es weniger Mizellen in der Probe, die hauptsächlich zur Streuung beitragen, und die Intensität nimmt nach Glg. (36) ab. Die verringerte Intensität entspricht also einer mit steigender Temperatur zunehmenden cmc, wie sie auch von Rigby et al. ([95]) beobachtet wurde. Dass der Temperatureffekt für die höhermolekulare Matrix nicht so stark

ausgeprägt ist, deutet auf eine geringere cmc für das dry-brush System hin. Die gewählten Konzentrationen liegen hier nicht so nah an der kritischen Konzentration wie für die Matrix PB8k. Auch dies entspricht der theoretisch vorhergesagten Abhängigkeit der cmc vom Matrix Molekulargewicht (vgl. Kap. II.1.3, [39],[41]). Die durchgeführten Messungen zeigen jedoch, dass die Auflösung der Mizellen keinen Einfluss auf die Größe der Aggregate hat (Formfaktor).

Obwohl die Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf die Größe der Aggregate zu haben scheint, handelt es sich doch um Auflösungserscheinungen, die zur Intensitätsabnahme bei den höheren Temperaturen führen. Dies wird auch durch die Tatsache bekräftigt, dass der Effekt bei der kleineren Konzentration ausgeprägter ist. Da in polymeren Schmelzen bei Veränderungen in der Probe die Gleichgewichtseinstellung sehr lange dauern kann, ist daher auch von Interesse, ob die beobachteten Phänomene reversibel sind. Aus diesem Grund wurde nach dem Aufheizen der Probe eine weitere Messung bei 95 °C durchgeführt, um die Reversibilität des Vorgangs zu überprüfen.



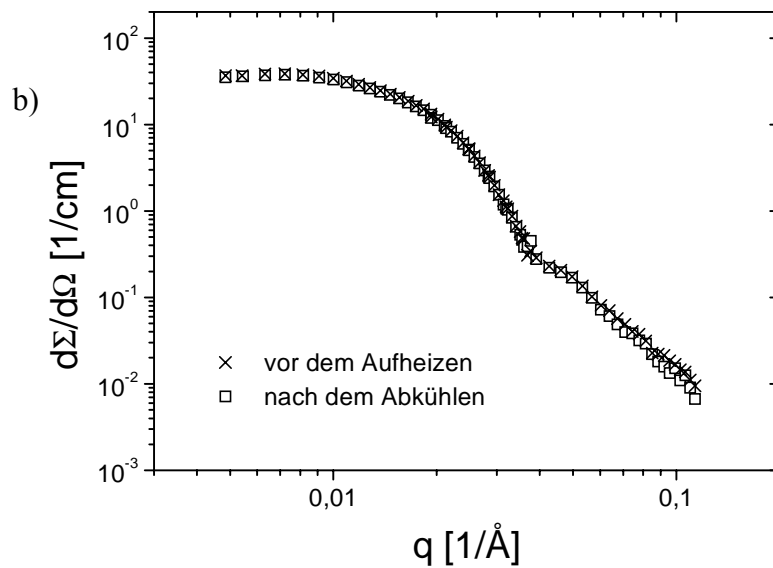


Abb. 73 Reversibilität der Auflösungserscheinungen bei höheren Temperaturen: Vergleich zweier Messungen bei $T = 95\text{ °C}$ vor und nach dem Aufheizen für a) 3% 100k co, b) 3% 8 k co

Wie man in

Abb. 73 gut erkennen kann, ist in beiden Graphen kein Unterschied zwischen den Messungen vor und nach dem Aufheizen der Probe zu erkennen. Dies zeigt, dass die hier beobachteten Prozesse vollständig reversibel sind und die Proben sich demnach bei allen Temperaturen im Gleichgewicht befinden. Sowohl die Messungen der am stärksten auf die Temperatur reagierenden Probe 3% 8k co (vgl. Abb. 72 b) als auch der sehr hochviskose Blend 3%100kco haben vor und nach der Heizschleife anhand der im Kernkontrast erhaltenen Ergebnisse die gleiche Intensität $d\Sigma/d\Omega(q \rightarrow 0)$. Dass sich die Blends auch bei den hohen Temperaturen im Gleichgewicht befinden, zeigt Abb. 74.

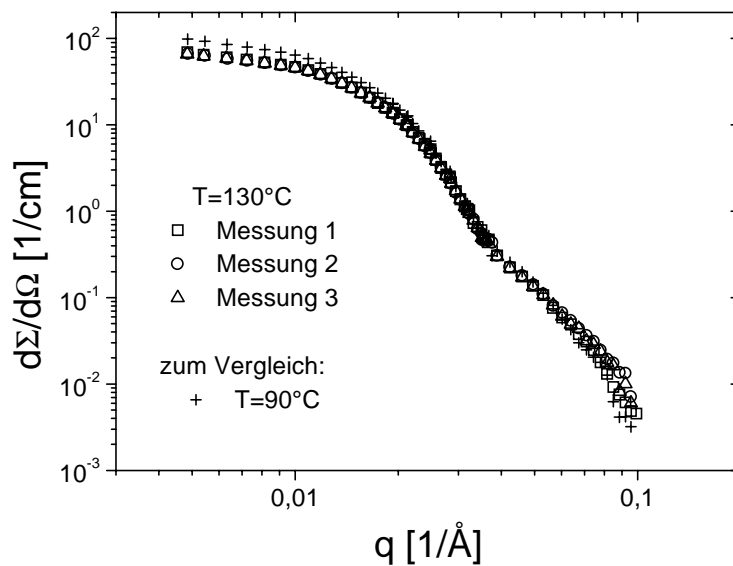


Abb. 74 Probe 3% 100k co: Gleichgewichtseinstellung bei hohen Temperaturen

Sie zeigt drei hintereinander durchgeführte Messungen der Probe 3% 100k co bei 130°C und die Messung bei 90°C zum Vergleich. Man erkennt, dass sich die Probe im Laufe der drei Messungen nicht mehr verändert. Dies spricht dafür, dass die Probe bereits bei der ersten Messung die Gleichgewichtsstruktur erreicht hat. Da es sich hier um eine Probe in der sehr hochmolekularen Matrix handelt, ist davon auszugehen, dass es sich für die Matrix PB8k genauso verhält, da aufgrund der sehr viel geringeren Viskosität des Polymers die Gleichgewichtseinstellung schneller erfolgen sollte, auch wenn die Veränderungen in der Probe stärker sind.

V.3 Struktur von Mizellkern und Corona

Die bisher präsentierten Messungen im Kernkontrast unterscheiden sich in ihrer Aussagekraft nicht von den Ergebnissen der Röntgenstreuung. Die zusätzlichen Informationen, die über SANS erhältlich sind, erhält man erst, wenn man die Kontrastvariation durchführt. Durch die Matrixpolymere $0,96d-0,04h$ PB8k bzw. $0,96d-0,04h$ PB100k wird der Mizellkern kontrastgematched und man erhält einen Streukontrast zwischen Matrix und Corona (vgl. Abb. 17, Kap. III.2.3).

Da die Mikrophasenseparation und damit die Probenstruktur durch die teilweise Deuterierung nicht beeinflusst wird, sollte es möglich sein, die Messungen im Kern- und Schalenkontrast gemeinsam auszuwerten. Diese Auswertung erfolgt anhand der in Kap. III.2

vorgestellten Formfaktoren (Glg. (29), Glg. (35)) in Kombination mit einem Strukturfaktor für harte Kugeln nach Percus und Yevick [70]. Für den Schalenkontrast wurde zusätzlich ein Dichteprofil nach Glg. (3) angenommen.

V.3.1 Ungequollene Mizellen (Dry-Brush) - Matrix PB100k

Anhand der in Kap. V.2 gezeigten Messungen im Kernkontrast konnte kein ungewöhnliches Verhalten der Proben festgestellt werden. Die Kurven zeigten den zu erwartenden Kugelformfaktor. Der Fit mit einem Kugelformfaktor ergibt für den 3 %igen Blend einen Kernradius von $R = 13$ nm.

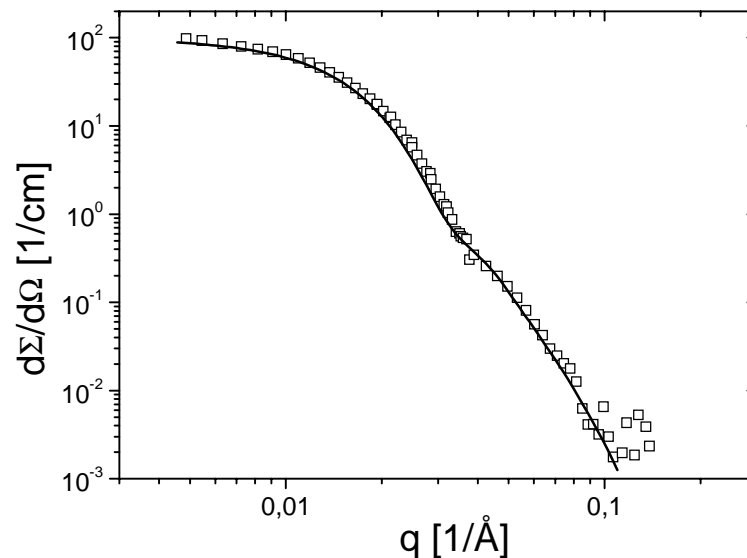


Abb. 75 Kernkontrast: 3% 100k co bei $T = 90$ °C mit Formfaktor - Fit ($R = 13$ nm)

Der entsprechende Blend mit der deuterierten Matrix $0,96d-0,04h$ PB100k verhielt sich jedoch ungewöhnlich. Bei der Präparation der Probe wurde ein trüber Blend statt der bisher transparenten Mischungen erhalten. Dies weist bereits auf die Existenz größerer Aggregate hin. Auch die durchgeführten Messungen zeigen Abweichungen vom erwarteten Verhalten.

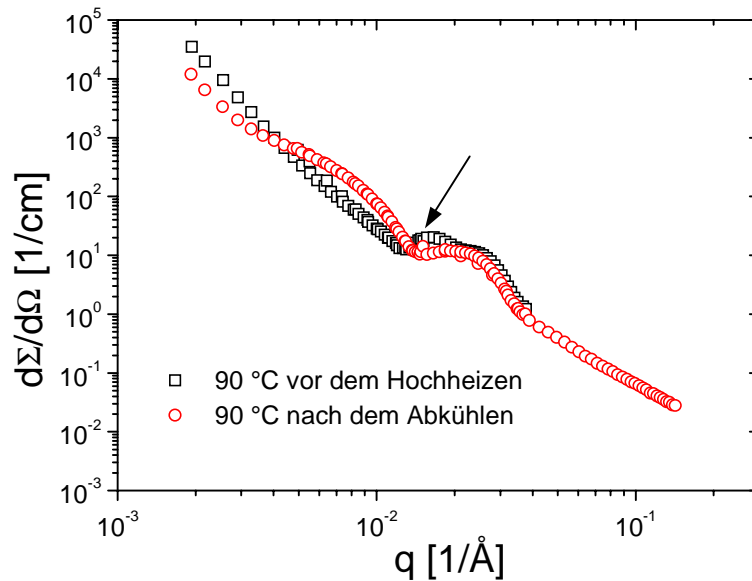


Abb. 76 Schalenkontrast: 3% 100k sh bei $T = 90\text{ °C}$; Messungen vor und nach dem Heizen auf $T = 130\text{ °C}$

Abb. 76 zeigt zwei Messungen der gleichen Probe 3% 100k sh bei $T = 90\text{ °C}$. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen besteht darin, dass eine Messung vor dem Aufheizen auf 130 °C (\square) und die andere (\circ) nach dem Abkühlen der Probe erhalten wurde. Die beiden Messungen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Kernkontrastmessungen (Abb. 73a) deutlich. Bevor die Probe auf 130 °C erwärmt wurde, weicht das experimentelle Resultat sehr stark von der Form des erwarteten Formfaktors einer Hohlkugel (vgl. Abb. 18) ab. Man erkennt zwar einen Bogen, der dem Maximum in Abb. 18 entsprechen könnte, doch im Experiment ist ein zweites Maximum zu sehen (Pfeil), das durch eine einfache Kugelschale nicht erklärt werden kann. In beiden Fällen divergiert die Streuintensität im Bereich kleiner q -Werte. Dies ist, ebenso wie die oben erwähnte Trübung der Probe, ein Indiz für die Existenz sehr großer Partikel.

Die zweite Messung (nach dem erneuten Abkühlen der Probe) zeigt weitaus größere Ähnlichkeit mit dem erwarteten Kurvenverlauf. Vergleicht man nun den Graphen der zweiten Messung mit der Streuintensität bei $T = 130\text{ °C}$ (Abb. 77), so stellt man fest, dass sich diese stärker ähneln.

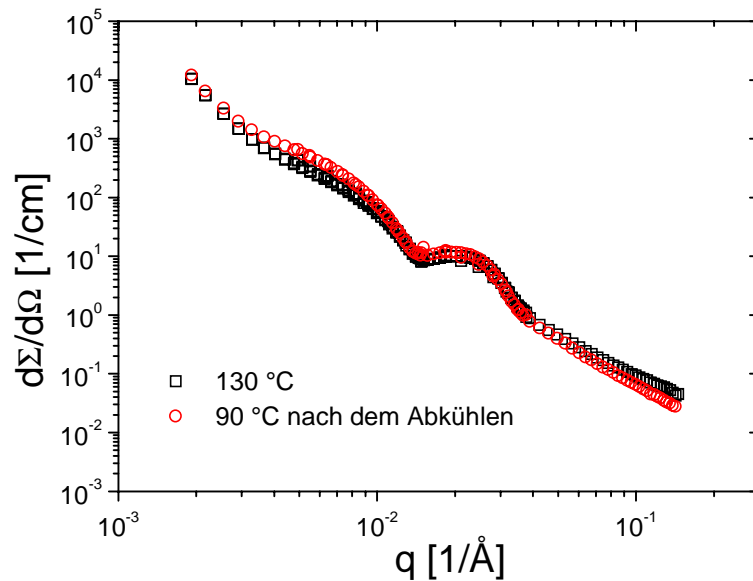


Abb. 77 Vergleich der Messungen bei 130 °C und 90 °C nach dem Abkühlen, 3% 100k sh

Wie im Kernkontrast ist auch hier bei der höheren Temperatur zu kleineren Winkeln eine etwas geringere Intensität zu beobachten, bevor die Intensität zu divergieren scheint. Ansonsten sind die Kurven jedoch identisch. Die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich während der Probenpräparation in dieser sehr langen Matrix eine metastabile Struktur aufbaut, die jedoch anhand der vorhandenen Messungen nicht weiter charakterisiert werden kann. Diese Struktur geht erst nach dem temperieren bei höherer Temperatur in einen stabileren Zustand über, der auch beim Abkühlen der Probe erhalten bleibt. Es handelt sich bei diesem Übergang jedoch nicht um ein komplettes Aufschmelzen von größeren Aggregaten. Die Divergenz der Intensität für $q \rightarrow 0$ bleibt auch bei den hohen Temperaturen erhalten. Dass kolloidale Systeme in hochmolekularen Polymeren Cluster bilden ist aus der Literatur bekannt [32],[96],[97]. Im hier vorliegenden Fall kann es sich jedoch nicht wie in den aufgeführten Referenzen um ein rein entropisches Problem handeln. Die Deuterierung muss in diesem Fall einen Einfluss auf die Struktur der Probe haben, da im Kernkontrast keine Anzeichen für eine Aggregation, wie z.B. ein stark ausgeprägter Strukturpeak, zu erkennen sind. Wahrscheinlich liegt das Molekulargewicht der Matrix PB100k im Grenzbereich, sodass die sehr geringe Veränderung des Systems durch die teilweise Deuterierung des Homopolymers genügt, um die Phasenseparation herbeizuführen.

Da das Auftreten der Aggregation für die Matrix PB100k im Schalenkontrast eine quantitative Auswertung verhindert, und außerdem nicht mit Sicherheit festzustellen ist, ob sich der Blend nach der erfolgten Temperierung tatsächlich im Gleichgewicht befindet, wurde auf eine weitere Untersuchung des dry-brush Systems verzichtet.

V.3.2 Stark gequollene Mizellen (Wet-Brush) – Matrix PB8k

Die Blends mit dem kurzen Homo-Polybutadien PB 8k zeigen, im Gegensatz zu dem eben beschriebenen Dry-Brush System, im Schalenkontrast keine ungewöhnlichen Streukurven. Die Messungen ergeben, wie anhand der Messungen im Kernkontrast zu erwarten ist, eine Temperaturabhängigkeit. Im Gegensatz zu den Blends in PB 100k sind die Streukurven vor und nach dem Aufheizen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

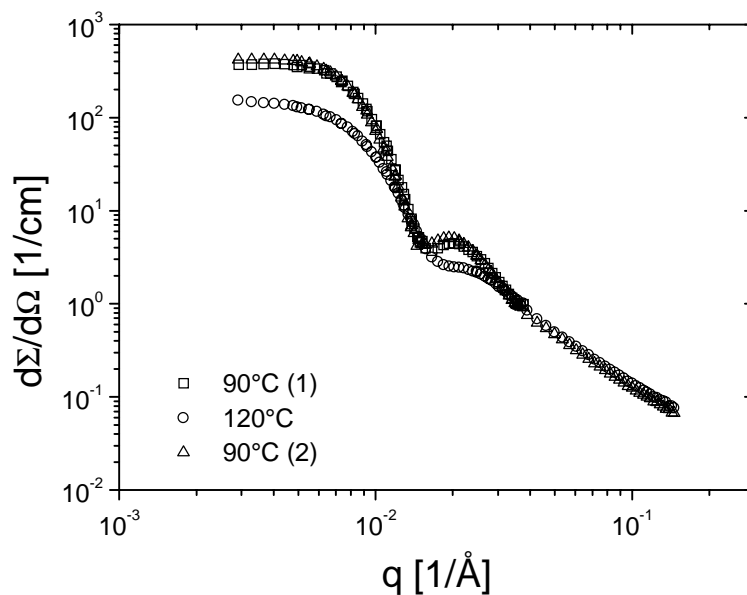


Abb. 78 Messungen im Schalenkontrast (3% 8k sh) bei $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor dem Aufheizen (1) und nach dem Abkühlen (2)

Wie im Kernkontrast geht auch hier die Intensität $I(q \rightarrow 0)$ bei erhöhten Temperaturen zurück (teilweise Auflösung der Mizellen, vgl. Kap. V.2). Im Schalenkontrast ist hier zusätzlich auch eine Veränderung im mittleren q -Bereich zu sehen. Das Maximum im Formfaktor ist bei $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich weniger ausgeprägt. Wichtig ist jedoch, dass anhand der beiden Messungen bei $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Reversibilität, die auch im Kernkontrast gefunden wurde, bestätigt wird, und man damit davon ausgehen kann, dass sich das wet-brush System, anders als das dry-brush System, im Gleichgewicht befindet.

Die bisher betrachtete Temperaturabhängigkeit bzw. Temperaturbeständigkeit der Mizellstruktur war nicht die Hauptmotivation für die Neutronenstreu - Messungen. Die dynamischen Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Daher wurden in der Weiterführung der Experimente die Messungen ausschließlich bei dieser Temperatur durchgeführt. Für die Experimente von größerem Interesse ist die Konzentrationsabhängigkeit

der Struktur der Copolymer-Homopolymer-Blends. Da im Kernkontrast bei einer Konzentration von 7 gew% Blockcopolymer in der Matrix PB 8k bereits ein deutlicher Strukturpeak zu erkennen ist, wurde zur Ergänzung zunächst noch eine Probe mit geringerer Konzentration (1 gew%) untersucht. Die folgende Abbildung zeigt für beide Konzentrationen die Messungen sowohl im Kernkontrast als auch im Schalenkontrast.

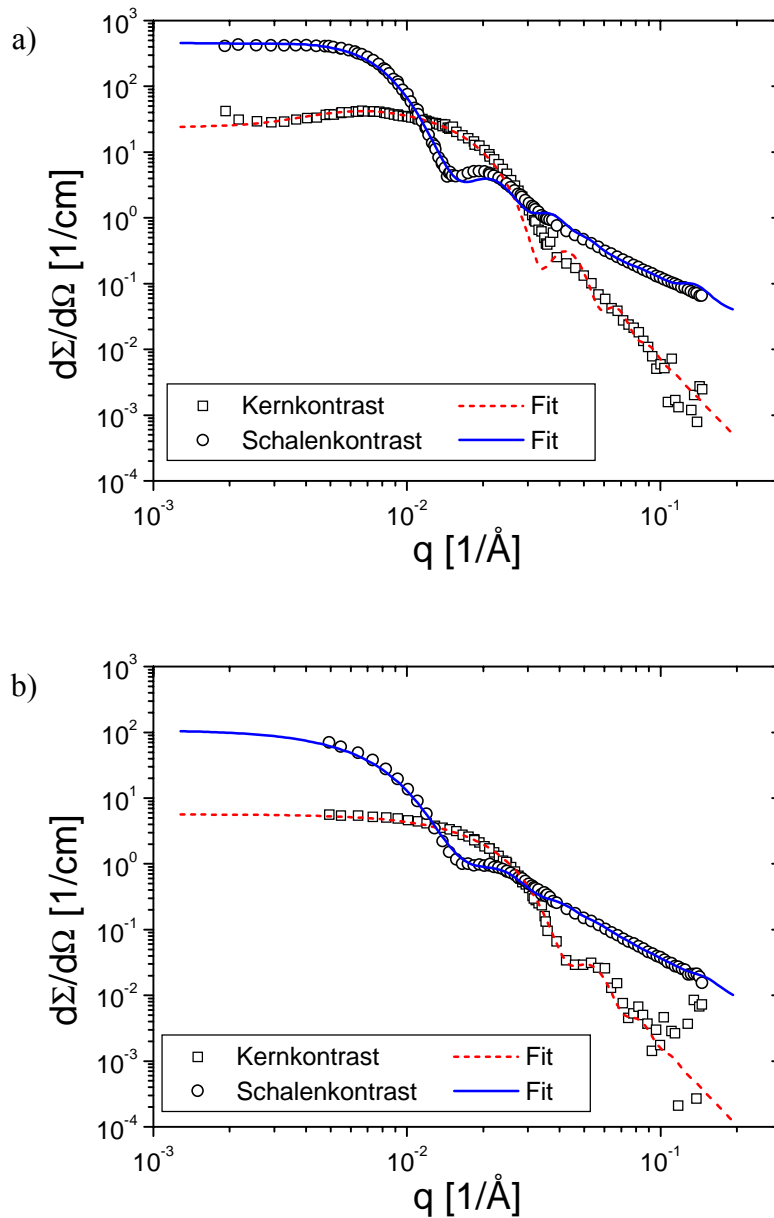


Abb. 79 SANS-Messungen der Blends a) 3% 8k und b) 1% 8k im Kernkontrast (\square) und Schalenkontrast (\circ)

Die Streukurven zeigen die für sphärische Mizellen erwartete Form. Abb. 79 enthält neben den Messpunkten auch anhand eines Modells angepasste Kurven (Linien). Diese ersten Fits wurden in Kooperation mit Lutz Willner am IFF im Forschungszentrum Jülich von Håkon Kaya erstellt. Die Kernkontrast Messungen wurden dabei mit einem monodispersen Kugelformfaktor angenähert. Beim 3%igen Blend ist neben dem Formfaktor für kleine q auch ein Strukturfaktor erkennbar, dieser wurde in Form eines semiempirischen Strukturfaktors für teilgeordnete Systeme (Farsaci, [98]) im Fit berücksichtigt. Für den Schalenkontrast wurde der Formfaktor einer Hohlkugel verwendet. Zusätzlich wurde hier für die Schale ein radiales Dichteprofil (Daoud-Cotton, [43]) angenommen, sowie ein Modell für die Segmentstreuung (Dozier, [99]), die den linearen Abfall im hohen q -Bereich verursacht, verwendet. In allen Fällen wurde das Auflösungsvermögen des Experiments berücksichtigt [100]. Um zu gewährleisten, dass die Fits an Kern- und Schalenkontrast untereinander konsistent sind, wurde das Modell simultan an beide Datensätze angepasst. Dabei wurden die sowohl im Kernkontrast als auch im Schalenkontrast vorhandenen Parameter aneinander gekoppelt. So wurde für beide Datensätze die gleiche Aggregationszahl n_{agg} verwendet und der im Kernkontrast enthaltene Kernradius dem Innenradius für den Hohlkugelformfaktor im Schalenkontrast gleichgesetzt. Da die Fitkurven sowohl im Kern- als auch im Schalenkontrast mit den Messwerten gut übereinstimmen, kann man folgern, dass die Struktur der Mizellen in der Matrix $0,96d-0,04hPB8k$, im Gegensatz zur dry-brush Matrix (vgl. Kap.V.3.1), durch die Deuterierung nicht verändert wird.

Aus den Formfaktoren der Fits lassen sich der Kernradius R_{Kern} (Formfaktor - Kernkontrast) und der Gesamtradius der Mizelle R_{ges} (Formfaktor - Schalenkontrast) ermitteln. Zusätzlich kann aus der Vorwärtsstreuung $d\Sigma/d\Omega$ ($q \rightarrow 0$) nach Glg. (36) und (37) die Aggregationszahl n_{agg} ermittelt werden.

Tab. 33 Radien und Aggregationszahl aus den ersten Fits des 3%igen und 1%igen Blends in PB8k

c_{SB}	R_{Kern}	R_{ges}	n_{agg}
3%	12 nm	43 nm	112
1%	11 nm	39 nm	36

Die Radien liegen in der erwarteten Größenordnung. Der Kernradius entspricht etwa den Kernradien, die auch durch SAXS für die Proben der dynamischen Untersuchungen erhalten wurden (vgl. Kap. IV.1.3, Blockcopolymer mit vergleichbaren Molekulargewichten). Auch der Gesamtradius von ca. 40 nm ist durch Quellung erreichbar. Auffällig sind dagegen die Aggregationszahlen, die sich zum einen bei fast identischem Radius um einen Faktor 4 unterscheiden, als auch für die gegebenen Radien deutlich zu klein erscheinen. Berechnet man die Aggregationszahl aus dem Kernradius unter der Annahme vollständiger Segregation und aus Dichte und Molmasse des Polystyrolblocks analog Glg. (66), erhält man eine Aggregationszahl von ca. 250-300 Ketten pro Mizelle. Der Absolutwert der Vorwärtsstreuung ist im Verhältnis zum Radius also viel zu klein. Eine solche Diskrepanz lässt sich auf zwei Arten deuten. Zum Einen ist es möglich, dass die Polymere nicht komplett segregiert sind. Dies führt zu einer Quellung des PS-Kerns durch Matrix PB, was sowohl den Radius vergrößert als auch den Kontrast zwischen Kern und Umgebung verringert. Schätzt man jedoch den Anteil an Matrix ab, der die beobachtete Differenz erklären würde, erhält man einen Anteil von 70-90% Homopolymer im Kern. Für eine solch schwache Segregation von Polystyrol und Polybutadien sollten keine Mizellen mehr gebildet werden.

Eine zweite Möglichkeit ist, dass die Mizellen eine größere Aggregationszahl besitzen, jedoch nicht alle Blockcopolymer Moleküle in Mizellen vorliegen. Die Streuintensität wird jedoch zum überwiegenden Teil durch die Streuung an den Mizellen hervorgerufen, die kleinen Einzelketten tragen im Vergleich nur sehr wenig Intensität bei. Bei der Bestimmung der in Tab. 33 angegebenen Aggregationszahlen wurde angenommen, dass sämtliche Blockcopolymer Ketten als Mizellen vorliegen (Glg. (36), $\phi = \phi_{PS}$). Liegen dagegen im Blend auch freie Ketten (Unimere) vor, ist der zu berücksichtigende Volumenbruch kleiner ($\phi = \phi_{PS,mizelle} < \phi_{PS}$). Der Volumenbruch wird also als zu groß angenommen und damit das Volumen und darüber die Aggregationszahl unterschätzt.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q \rightarrow 0) \propto \phi \cdot n_{agg} \quad (82)$$

Vergleicht man die aus der Vorwärtsstreuung und aus dem Kernradius berechneten Aggregationszahlen, kann man anhand Glg. (83) abschätzen, dass bei einem Gesamtanteil von 3 gew% Blockcopolymer bereits nur etwa 50% des Blockcopolymers in Mizellen aggregiert sind. Bei der 1%igen Probe sind es bereits nur noch etwa 15% des vorhandenen Copolymers. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese Konzentrationen sehr nahe an der kritischen Mizellkonzentration cmc liegen. Um dieser Hypothese weiter nachzugehen,

wurden weitere Proben mit noch geringerer Konzentration untersucht. Die niedrigste untersuchte Konzentration betrug nur 0,25 gew% Blockcopolymer. Abb. 80 zeigt die Ergebnisse der Messungen im Kern- und Schalenkontrast.

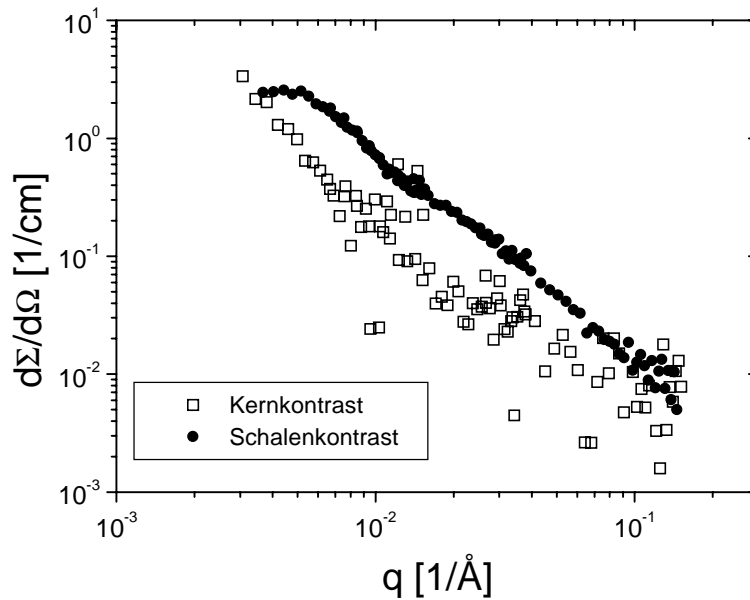


Abb. 80 Kern- und Schalenkontrast der Probe 0,25% 8k mit der niedrigsten untersuchten Konzentration

Bei dieser geringen Konzentration ist nur noch sehr wenig Intensität vorhanden. Besonders im Kernkontrast ist die Messstatistik schlecht und ein Kugelformfaktor ist faktisch nicht mehr erkennbar. Im Schalenkontrast zeigt die Streukurve nur noch die Existenz einiger weniger Mizellen. Eine verlässliche Analyse ist jedoch nicht möglich. Die weiteren Untersuchungen wurden daher ausschließlich für den Konzentrationsbereich 0,5 gew% - 3 gew% (Kernkontrast 7 gew%) durchgeführt.

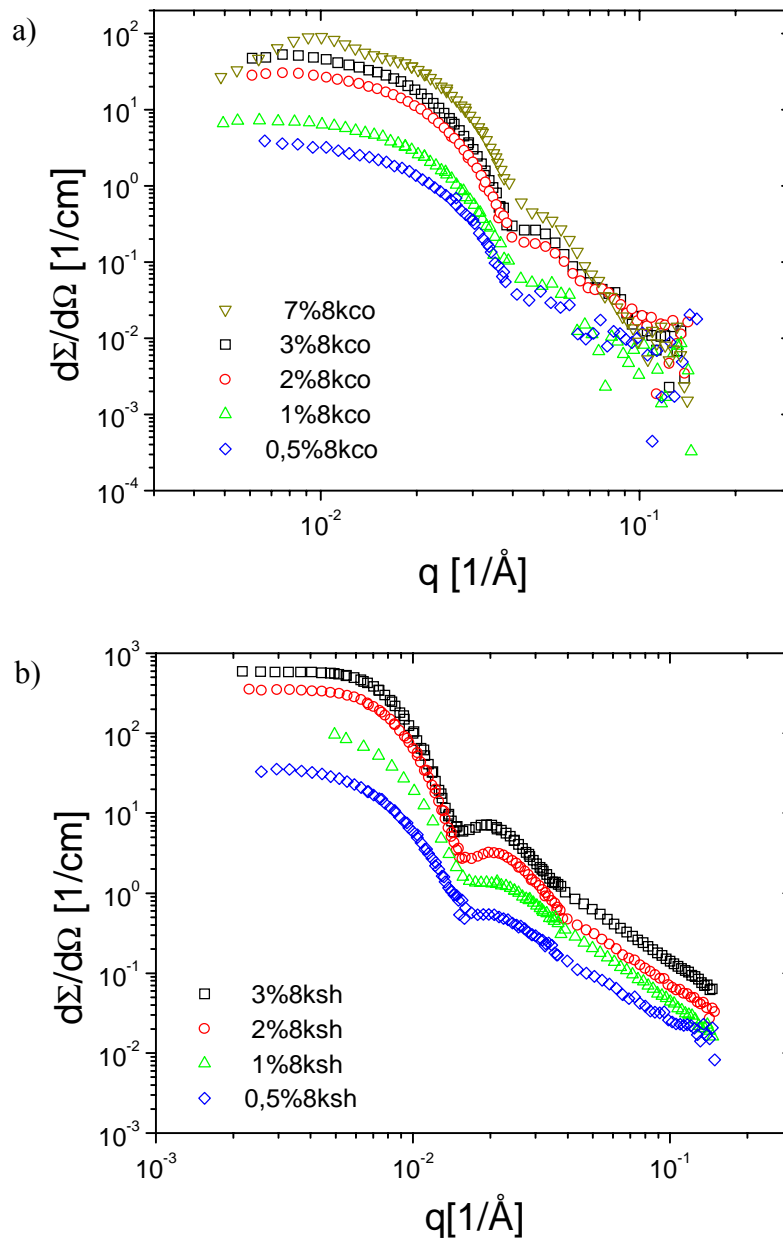


Abb. 81 Konzentrationsreihe in PB 8k a) Kernkontrast (0,5 gew% - 7 gew%);
b) Schalenkontrast (0,5 gew% - 3 gew%)

Für diese Konzentrationen sind die Charakteristika der Formfaktoren in beiden Kontrasten vorhanden. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Extrema mit sinkender Konzentration weniger stark ausgeprägt sind. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur weniger scharfe Grenzen hat. Vor allem im Kernkontrast ist dies aber auch durch das schlechter werdende Signal - Rausch - Verhältnis aufgrund der sinkenden Intensität bei geringeren Konzentrationen verursacht.

Um die Messungen der unterschiedlichen Konzentrationen besser miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, die Intensitäten auf die Konzentration des streuenden Anteils der Probe zu normieren (vgl. Glg. (28)). Das heißt, im Kernkontrast wird auf den Volumenbruch des Polystyrolkerns normiert. Im Schalenkontrast ist dagegen der Volumenbruch des Coronablocks aus h-Polybutadien relevant. Abb. 82 zeigt nun die entsprechend über die Einwaagekonzentration normierten Streuintensitäten.

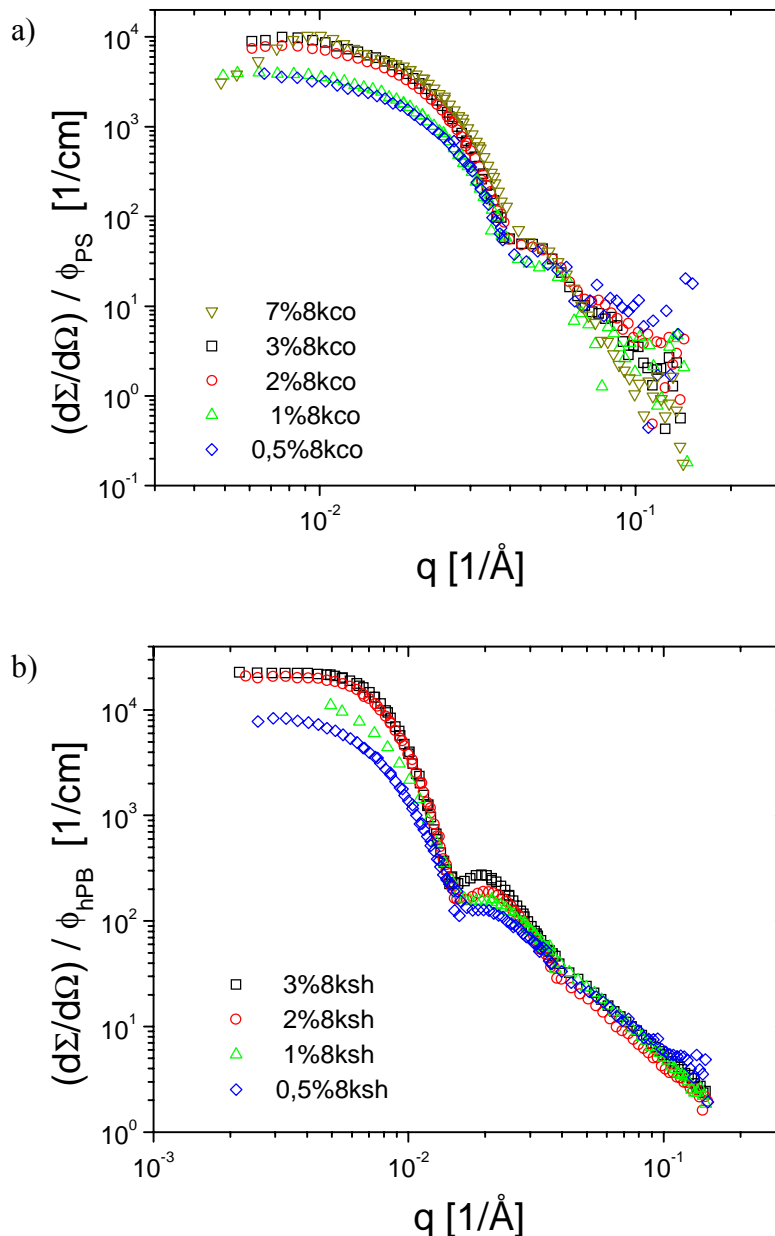


Abb. 82 Auf die Konzentration des streuenden Anteils normierte Streuintensitäten a) Kernkontrast - $(d\Sigma/d\Omega) / \phi_{PS}$, b) Schalenkontrast - $(d\Sigma/d\Omega) / \phi_{hPB}$

Nach Glg. (28) sollten bei identischer Struktur die Kurven für alle Konzentrationen übereinander liegen. Dies ist jedoch offensichtlich hier nicht der Fall. Wie bereits in der Temperaturabhängigkeit (Kap. V.2) ist auch hier bei den kleinen Winkeln eine Abnahme der Streuintensität zu beobachten. Das Herabsetzen der Konzentration hat demnach den gleichen Effekt wie die Temperaturerhöhung.

Im Bereich der hohen q -Werte scheint die Normierung zu stimmen, hier ist eine gute Übereinstimmung für die verschiedenen Konzentrationen vorhanden. Hier spielt die mizellare Ordnung für die Streuung nur eine untergeordnete Rolle. Dieses q -Regime entspricht eher der Längenskala der Dimension einer einzelnen Kette und nicht der einer kompletten Mizelle. Man sieht also in diesem Bereich der Einzelkettenstreuung alle Blockcopolymer Ketten, die in der Probe vorhanden sind. Daher stimmt auch die Normierung auf die Einwaagekonzentration. Für die kleineren q -Werte dagegen sind nur die Blockcopolymer - Moleküle relevant, die in Mizellen zusammengeschlossen sind. Die vorliegenden Einzelketten tragen im Vergleich zu den Mizellen nicht maßgeblich zur Intensität bei. Dass die Intensität mit sinkender Konzentration abnimmt, weist demnach darauf hin, dass für diese Konzentrationen nicht der gesamte Blockcopolymer Anteil des Blends in Mizellen aggregiert, sondern besonders bei den niedrigsten Konzentrationen ein erheblicher Teil des Blockcopolymers in Form von Einzelketten (Unimeren) vorliegt, wie schon nach den ersten Fits vermutet wurde. Bei den größeren Konzentrationen wirkt sich die Zahl der Unimere nicht so stark aus, da sie einen kleineren Anteil des gesamten Blockcopolymer Gehaltes ausmachen. Dies führt dazu, dass die Unterschiede zwischen der 2%igen und 3%igen Probe bzw. im Kernkontrast auch dem Blend mit 7 gew% Blockcopolymer nicht mehr so groß sind.

Da man nach diesen Ergebnissen davon ausgehen kann, dass der Unimeranteil in der Probe nicht vernachlässigt werden kann, wurden die Messergebnisse mit einem anderen Modell gefittet. Wiederum wurde für den Kernkontrast der Formfaktor einer monodispersen Kugel sowie für den Schalenkontrast eine Hohlkugel mit radialem Dichteprofil verwendet. Diesmal wurde das in Kap. II.1.4 beschriebene verallgemeinerte Dichteprofil nach Willner et. al. [44] verwendet. Der Strukturfaktor, der auch bei den niedrigeren Konzentrationen nicht vernachlässigt werden konnte, wurde nach dem Modell von Percus und Yevick [70] für harte Kugeln berechnet. Die grundlegendste Änderung im Vergleich zu den zuvor gezeigten Fits besteht in der Variation der Konzentration, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Vorwärtsstreuung hat. Zuvor wurde die Intensität bei kleinen q unter Berücksichtigung der Einwaagekonzentration über die Aggregationszahl angepasst. Dies führte zu den sehr kleinen Werten für n_{agg} , und vorhandene Unimere wurden nicht berücksichtigt. Im neuen Modell ist

n_{agg} unter Annahme eines reinen Polystyrol-Kerns an den Kernradius gekoppelt, also durch den Formfaktor bestimmt, und für alle Konzentrationen konstant gehalten. Um die verringerte Vorwärtsstreuung zu erhalten, wurde die Blockcopolymer Konzentration in einen aggregierten Anteil ϕ_{mic} und einen Unimer Anteil ϕ_{uni} aufgeteilt. Dabei ist ϕ_{mic} der Fitparameter, der Mizell-Anteil ergibt sich entsprechend aus der Einwaagekonzentration nach:

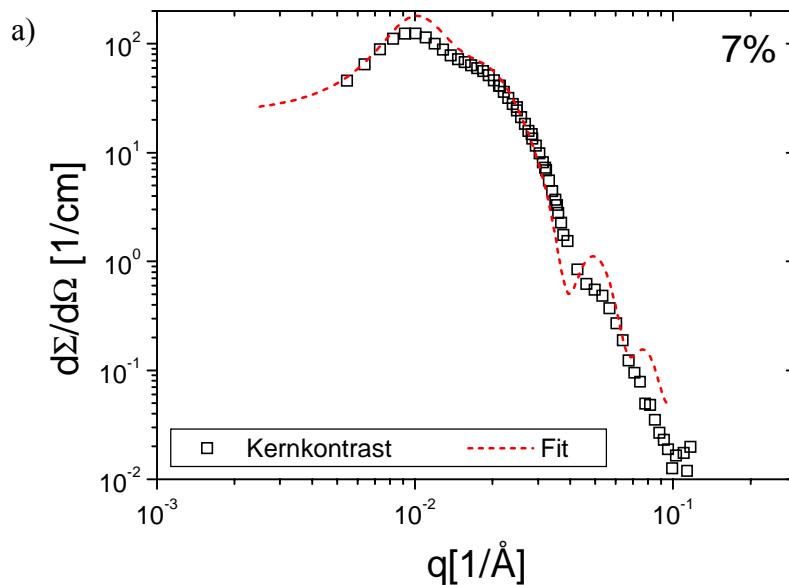
$$\phi_{\text{SB}} = \phi_{\text{mic}} + \phi_{\text{uni}} \quad (83)$$

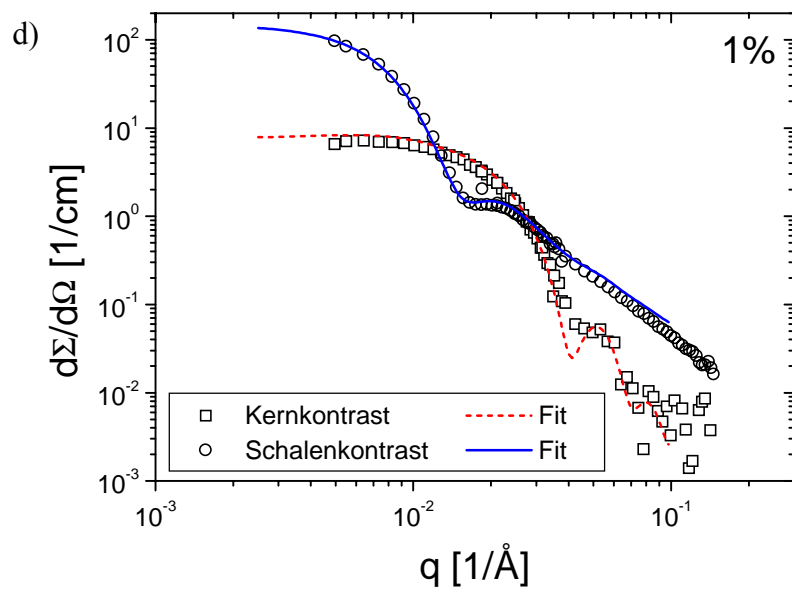
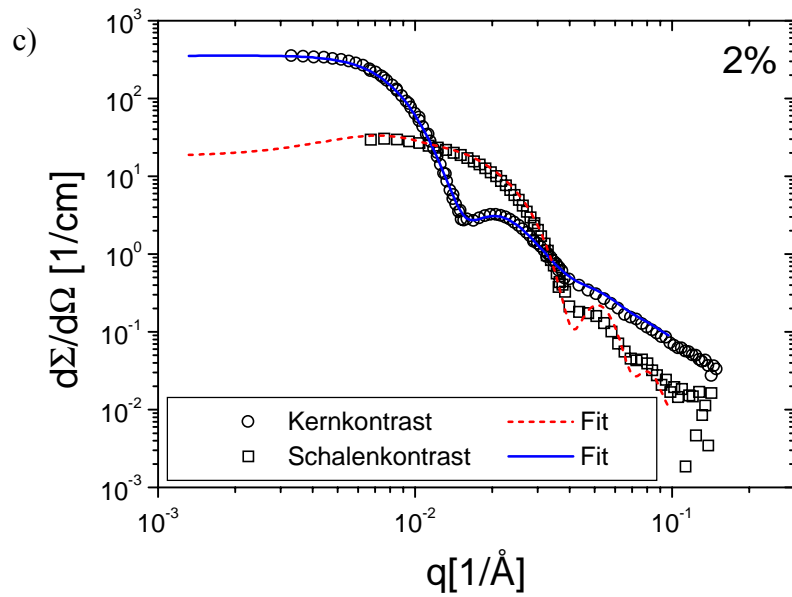
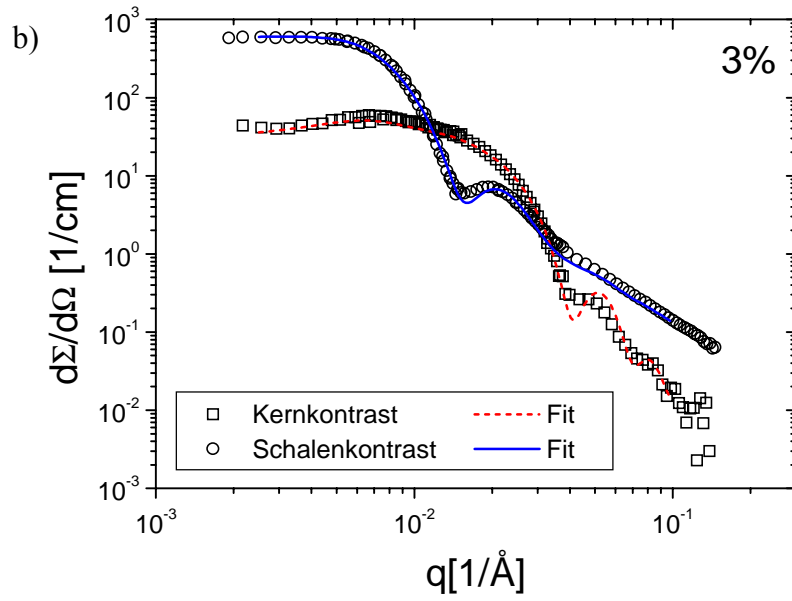
Die Streuintensität $d\Sigma/d\Omega$ (q) setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{gesamt}} = \frac{\phi_{\text{uni}}}{\phi_{\text{SB}}} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Uni}} + \left(1 - \frac{\phi_{\text{uni}}}{\phi_{\text{SB}}} \right) \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mic}} \quad (84)$$

Die durch die Mizellen hervorgerufene Streuintensität $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{mic}}$ setzt sich dabei aus dem oben beschriebenen Form- und Strukturfaktor zusammen. Der Unimeranteil $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{uni}}$ wird im Schalenkontrast mit einem Beaucage-Formfaktor ([101],[102]) für Polymerketten der entsprechenden Länge berücksichtigt. Für den Kernkontrast wird die Streuung des Polystyrolblocks der Unimere als vernachlässigbar angenommen ($(d\Sigma/d\Omega)_{\text{uni}} = 0$) und nur der Streubeitrag der Mizellen berücksichtigt:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Kern}} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{uni}}}{\phi_{\text{SB}}} \right) \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mic}} \quad (85)$$





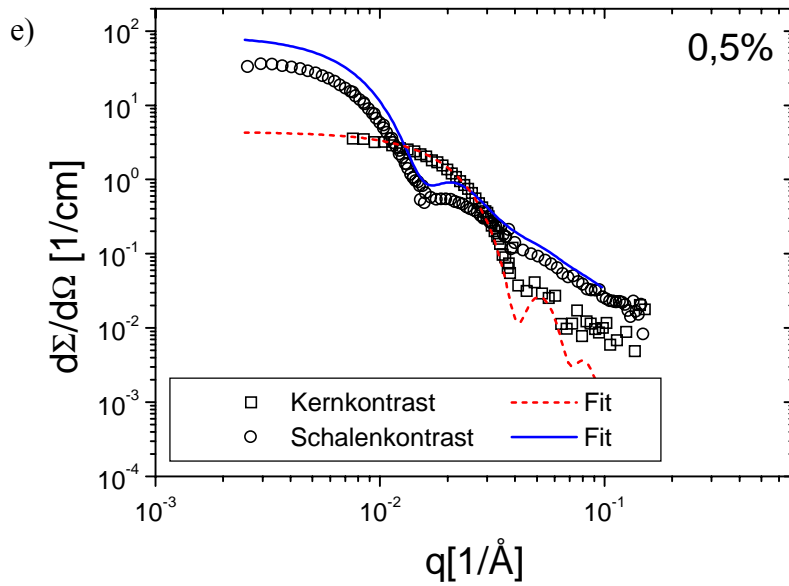


Abb. 83 Fits mit variabler Unimerkonzentration für alle Konzentrationen a) 7 gew% (nur Kernkontrast), b) 3 gew%, c) 2 gew%, d) 1 gew%, e) 0,5 gew%

Abb. 83 zeigt die Fits, die wiederum simultan für Kern- und Schalenkontrast durchgeführt wurden, und die zugehörigen Messungen. Man erkennt, dass alle Daten gut durch die verwendeten Modelle zu beschreiben sind. Die Ergebnisse der Fits sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 34 Fit- Ergebnisse

$n_{agg} = 265 \quad \Leftrightarrow \quad R_{Kern} = 11,3 \text{ nm}$						
			Dichteprofil ³⁾		Strukturfaktor ⁴⁾	
ϕ_{SB}	$\phi_{uni}^{1)}$	$R_{ges}^{2)}$	x	σ	V_{HS}	R_{HS}
0,005	0,0043	25,0	0,72	0,18	-	-
0,01	0,0077	24,7	0,77	0,23	0,025	33,7
0,02	0,0108	24,0	0,53	0,25	0,093	37,8
0,03	0,0170	23,1	0	0,20	0,073	41,6
0,07	0,0295	-	-	-	0,256	30,1

1) nach Glg. (85) und (86)

2) aus dem Schalenkontrast - Hohlkugelformfaktor nach Glg. (35)

3) radiales Dichteprofil nach Glg. (3)

4) Strukturfaktor nach Percus und Yevick [70]

Betrachtet man die erhaltene Konzentration an Unimeren ϕ_{uni} , so sieht man, dass tatsächlich für alle Konzentrationen ein sehr beträchtlicher Teil des in den Blends enthaltenen Blockcopolymers nicht aggregiert. Die anhand der ersten Fits grob abgeschätzten Unimeranteile von ca. 85 % für die 1%ige Probe und 50 % für den 3%igen Blend bestätigen sich hier. Führt man nun analog zu Abb. 82 die Normierung mit den um den Unimeranteil reduzierten Volumenbrüchen $\phi_{\text{PS,korr}}$ bzw. $\phi_{\text{hPB,korr}}$ durch, erhält man folgende Graphen.

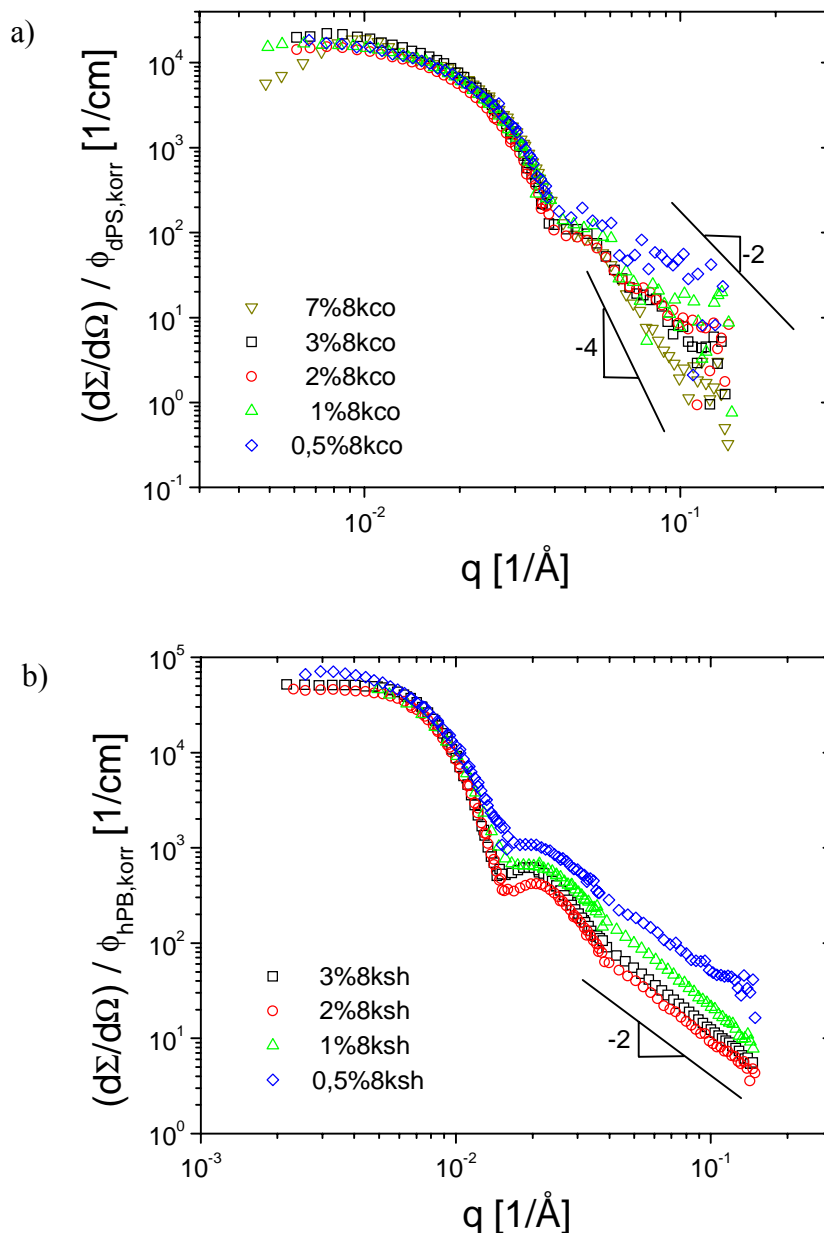


Abb. 84 Auf die korrigierten Volumenbrüche normierten Streukurven im a) Kernkontrast und b) Schalenkontrast

In Abb. 84 erhält man nun ein zu Abb. 82 entgegengesetztes Bild. Die korrigierte Normierung führt hier zu einer guten Übereinstimmung im Bereich kleiner q . Dagegen weichen jetzt die Streuintensitäten bei großen Winkeln voneinander ab. Die Übereinstimmung für kleine q zeigt, dass nun tatsächlich nur noch die in Mizellen eingebundenen Blockcopolymer Ketten in die Normierung einbezogen wurden. Dies führt natürlich dazu, dass die Segmentstreuung (hohe q) für die niedrigen Konzentrationen, in denen ein größerer Anteil des gesamten Blockcopolymers als Unimere vorliegt, höher liegt als für die hohen Konzentrationen. Im Kernkontrast sind die Unterschiede in der Intensität bei hohen q nicht allzu gravierend. Die Vernachlässigung der Streuintensität der Unimere (vgl. Glg. (86)) war demnach in erster Näherung gerechtfertigt. Dennoch erkennt man in Abb. 84 a) einen Einfluss der Unimere. Betrachtet man das asymptotische Verhalten bei hohen q , so sollte ein reiner Kugelformfaktor mit q^{-4} abfallen, wie es für die Probe mit der höchsten Konzentration auch der Fall ist. Mit steigendem Unimeranteil, d.h. sinkender Konzentration, ist jedoch ein Abflachen der Kurve zu erkennen. Hier zeigt sich die Segmentstreuung der Unimere, für die eine Steigung von (-2) zu erwarten ist (Debye - Formfaktor). Dass man bei den kleinsten Konzentrationen eine noch geringere Steigung findet, ist durch die schlechte Messstatistik bei den sehr geringen Intensitäten und den dadurch stärkeren Einfluss der Untergrundkorrektur zurückzuführen. Die Steigung der Kurven im Schalenkontrast bleibt dagegen durch einen höheren Unimeranteil unverändert. Da für die Coronaketten ebenso wie für die Unimere die Segmentstreuung die Intensität im hohen q -Bereich bestimmt, findet man hier für alle Konzentrationen einen q^{-2} - Abfall, wie in Abb. 84 b) zu erkennen ist.

Die für ϕ_{uni} erhaltenen Werte (Tab. 34) zeigen, dass Blockcopolymer - Homopolymer - Blends keine scharfe cmc besitzen, wie sie in Kap. II.1.3 beschrieben wurde. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da bereits für Polymermizellen in niedermolekularem Lösungsmittel ein Übergangsbereich gefunden wurde [40]. Die Unimerkonzentration bleibt nicht, wie bei einfachen Tensidsystemen, konstant, sobald die ersten Mizellen gebildet werden (vgl. Abb. 3, Kap. II.1.3). Es werden nicht alle Blockcopolymere ab einer gewissen Konzentration in Mizellen eingebaut. Vielmehr nimmt der Anteil der eingebauten Ketten mit steigender Konzentration zu und mündet schließlich in einen Plateauwert [39],[40].

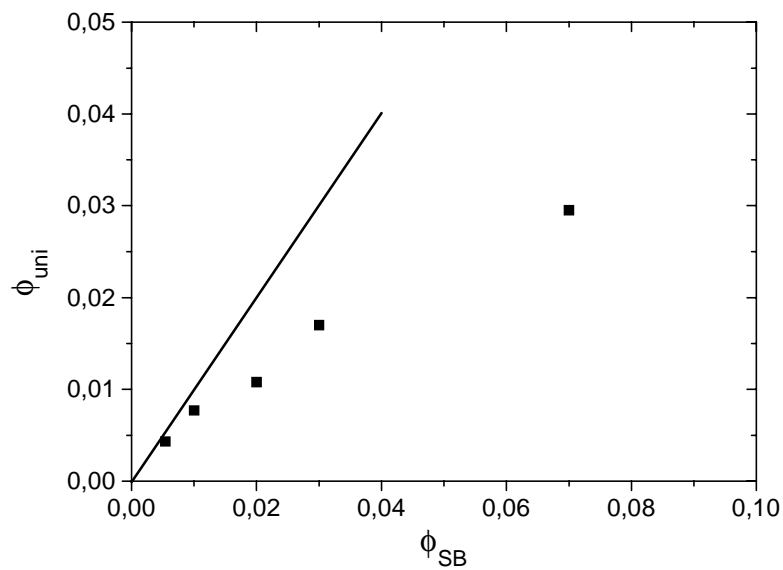


Abb. 85 Konzentrationsabhängigkeit der Unimerkonzentration ϕ_{uni} (vgl. Abb. 3)

Abb. 85 zeigt, dass dieses Plateau in diesem System bei 7 gew% noch nicht erreicht ist. Der Übergangsbereich zwischen der Bildung der ersten Mizellen und dem Bereich einer konstanten Unimerkonzentration ist in Polymerblends also erheblich breiter als im niedermolekularen Lösungsmittel.

Mit der Unimerkonzentration ist nun der Anteil der tatsächlich in Mizellen aggregierten Blockcopolymeren bekannt. Diese Größe sollte im direkten Zusammenhang mit dem aus dem Strukturfaktor bestimmten Volumenbruch der Partikel V_{HS} stehen.

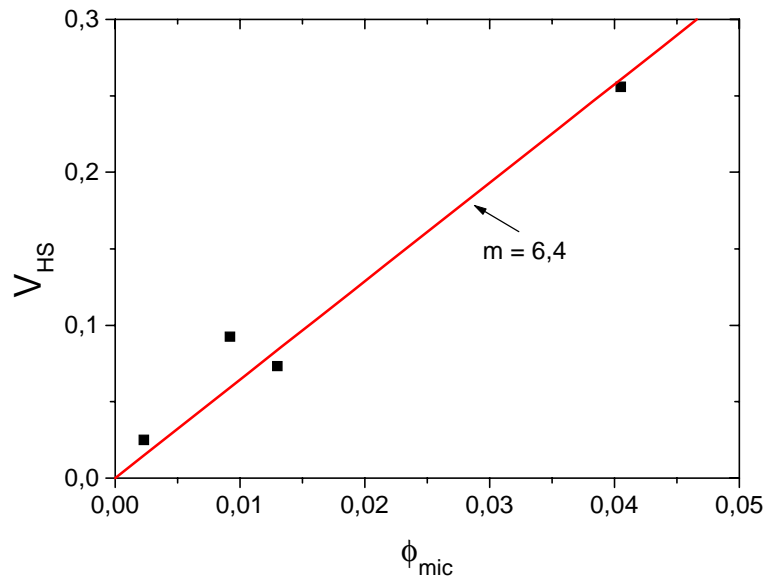


Abb. 86 Veränderung des Harte-Kugel- Volumenbruch aus dem Strukturfaktor (V_{HS}) mit der Konzentration aggregierter Blockcopolymermoleküle (ϕ_{mic})

Die Proportionalität zwischen V_{HS} und ϕ_{mic} zeigt die Konsistenz zwischen den Fit - Ergebnissen für die Unimerkonzentration, die aus dem Formfaktor erhalten wurde, und dem Strukturfaktor. Für "echte" harte Kugeln sollten V_{HS} und ϕ_{mic} identisch sein, d.h. die Steigung der Geraden $m = 1$ sein. Der konstante Faktor von 6,4 kommt durch das Quellen der Mizelle mit dem Matrixpolymer zustande. Vergleicht man diese Quellung mit den Quellungsgraden, die aus den dynamischen Untersuchungen erhalten wurden (z.B. $\phi_{SI}=0,26$ - $f_{Quellung} = 2,9$ in PI22k, vgl. Tab. 8), so ist die in der Neutronenstreuung erhaltene Quellung deutlich größer. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Molekulargewicht der Matrix bei den SANS Messungen nochmals deutlich kleiner ist als das des kürzesten Homopolymers der dynamisch untersuchten Proben.

Die Quellung ist auch im Harte - Kugel - Radius R_{HS} zu erkennen. Dieser ist annähernd konzentrationsunabhängig. Die Schwankungen sind verhältnismäßig groß. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Strukturfaktor bei den untersuchten niedrigen Konzentrationen nicht sehr stark ausgeprägt ist, wie in Abb. 83 zu sehen ist. Der ungequollene Radius, der aus der Aggregationszahl bzw. dem Kernradius nach Glg.(70) berechnet (vgl. Kap. IV.1.4.2) werden kann, beträgt für das verwendete Blockcopolymer $R = 20$ nm, ist also wesentlich kleiner als der effektive Radius R_{HS} . Der radiale Quellungs-Grad beträgt somit etwa 1,8. Das

wiederum entspricht einer Volumenquellung von etwa 6, und stimmt damit gut mit der Volumenquellung aus dem Volumenbruch V_{HS} überein.

Neben R_{HS} aus dem Strukturfaktor wurde aus dem Formfaktor des Schalenkontrastes der tatsächliche Mizellradius R_{ges} ermittelt. Auch dieser ist in guter Näherung im untersuchten Konzentrationsbereich konstant. Er ist jedoch wesentlich kleiner als R_{HS} . Die Struktur ist jedoch nicht nur von der Größe der Partikel sondern auch maßgeblich durch ihre Wechselwirkungen beeinflusst. Das hier verwendete Wechselwirkungs - Potential gilt streng nur für harte Kugeln. R_{HS} ist dementsprechend ein Äquivalentradius. Dass der aus dem Formfaktor bestimmte Radius R_{ges} kleiner ist, zeigt, dass es sich nicht um ideale harte Kugeln handelt, sondern weiterreichende Wechselwirkungen die Strukturbildung begünstigen.

Die wichtigste Erkenntnis, die aus den Fits erhalten werden konnte, bezieht sich auf die Struktur der Mizellcorona. Anhand der Resultate erkennt man, dass sich am Dichteprofil in der Corona etwas ändert, obwohl der Gesamtradius R_{res} für alle Konzentrationen in guter Näherung konstant bleibt. Betrachtet man die für das Dichteprofil erhaltenen Parameter, so stellt man hier eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit vor allem im Exponenten des Potenzgesetzes x fest. Der Parameter x , der für Sternmoleküle bei $x = 4/3$ liegt (Daoud Cotton -Modell, [43]), nimmt für die 2%ige Probe im Vergleich zu den kleineren Konzentrationen drastisch ab. Für den 3%igen Blend ist bereits kein Potenzgesetz mehr notwendig, um das Dichteprofil der Corona zu beschreiben ($x = 0$).

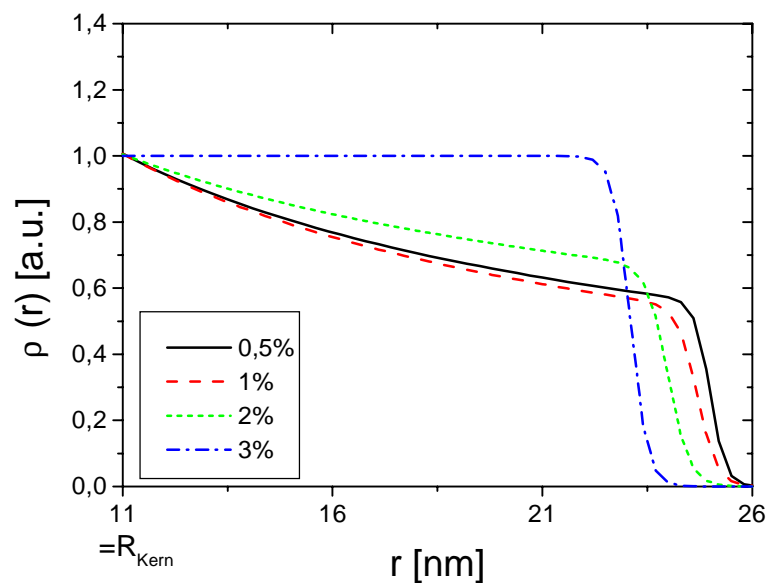


Abb. 87 Aus den Fits erhaltene Dichteprofile $\rho(r)$ nach Glg. (3) - es wurde aufgrund der Vergleichbarkeit auf den konstanten Wert bei $r = R_{Kern}$ normiert

Abb. 87 zeigt die nach Glg. (3) mit den Fitparametern R_{ges} , x und σ berechneten Dichteprofile $\rho(r)$ der Mizellcorona im Vergleich. Die Kurven wurden so normiert, dass der Anfangswert am Kern ($r = R_{\text{Kern}}$) für alle Konzentrationen identisch ist. Diese Normierung sollte der tatsächlichen Situation entsprechen, da die Segmentdichte direkt am Kern durch die Kerngröße und die Aggregationszahl bestimmt wird, die für alle Blends konstant ist. Man sieht den Einfluss des Potenzgesetzes bei den niedrigen Konzentrationen sehr deutlich. Für die Blends mit 0,5%, 1% und 2% Blockcopolymer nimmt die Segmentdichte des Coronablocks nach außen sichtbar ab. Die Abnahme ist nicht so stark, wie für Sternmoleküle ($x < 1,3$), es ist immer noch eine relativ scharfe Grenze zwischen Mizelle und Matrix im Bereich des Mizellradius vorhanden. Für den 3%igen Blend ist diese Abnahme der Dichte nicht mehr zu erkennen, die Corona hat eine konstante Segmentdichte.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen ergibt sich folgendes Bild für die Struktur der Blockcopolymer - Homopolymer - Mischungen. Die Messdaten lassen sich mit einem Modell beschreiben, bei dem die Größe der Mizellen (Aggregationszahl) auch bei den niedrigen Konzentrationen von der Konzentration unbeeinflusst bleibt. Es verändert sich jedoch die Zahl der freien, nicht aggregierten Blockcopolymer Ketten. Der Bereich, in dem die Unimerkonzentration trotz Mizellbildung ansteigt, ist sehr breit. Für die Struktur der Mizelle erhält man ab einer Konzentration von 3 gew% Blockcopolymer eine Corona mit konstanter Dichte. Die Abnahme der Segmentdichte mit wachsendem Abstand vom Mizellkern in der Corona, wie sie für Sternmoleküle zu erwarten ist und für Mizellen mit langem Corona-Block in niedermolekularem Lösungsmittel auch gefunden wird ([44],[103]), ist lediglich für die niedrigen Konzentrationen angedeutet, wobei die Dichte auch für die 0,5%ige Probe nicht unter 50% des Wertes am Kern abfällt. Die Corona besteht also eher aus mit Matrix gequollenen Knäuelmolekülen (Abb. 88b) als aus radial um den Kern angeordneten Ketten (Abb. 88a).

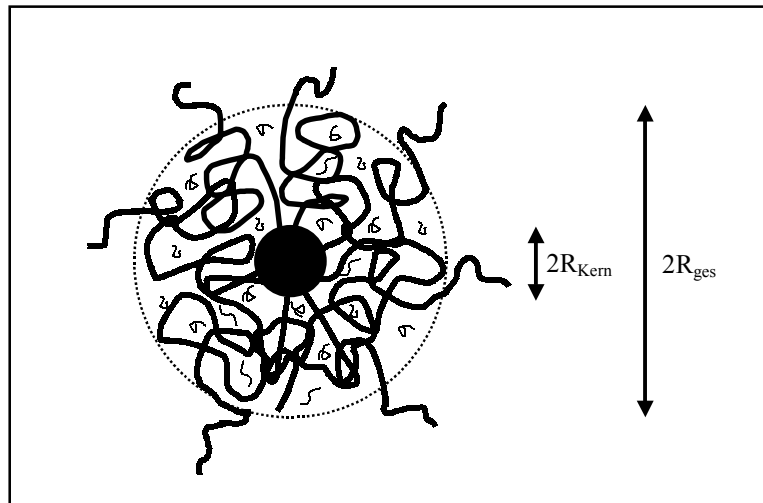


Abb. 88 Schematische Darstellung der gefundenen Mizellstruktur

Die Wechselwirkungen, die aufgrund des Harte – Kugel - Radius angenommen werden (s.o.) lassen sich in diesem Modell durch aus der Corona herausragende freie Kettenenden erklären, die eine sterische Abstoßung (wie z.B. bei der sterischen Stabilisierung von Kolloiden) hervorrufen. Dieses aus den SANS - Messungen entstandene Bild stimmt auch sehr gut mit den Ergebnissen aus den dynamischen Untersuchungen überein. Hier konnten ebenfalls keine Anzeichen für sternartiges Verhalten gefunden werden. Vielmehr konnten die Daten durch die Theorie des freien Volumens beschrieben werden, die für die Dynamik kompakter Partikel Gültigkeit haben.

VI ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dynamik in Blockcopolymer-Homopolymerblends mit sphärischer Nanostruktur untersucht.

Anhand eines Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymer (SI) wurde der Einfluss des Molekulargewichts der homopolymeren Matrix betrachtet (Kap. IV.1). Die Ergebnisse aus Diffusionsmessungen (FRS) und Rheologie zeigen, dass sich die PS-PI-Mizellen in allen drei Homopolymeren kolloid-ähnlich verhalten. Sowohl die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D , der Strukturrelaxationszeit τ als auch der Nullscherviskosität η_0 ließen sich anhand der für kolloidale Systeme oft verwendeten Theorie des freien Volumens beschreiben. Auch ein für Kolloide typischer Flüssig-Fest-Übergang bei hohen Konzentrationen wurde beobachtet. Im direkten Vergleich mit harten Kugeln zeigen die Mizellen allerdings das Verhalten weicher, deformierbarer Partikel.

Der Einfluss des Matrixmolekulargewichtes zeigt sich im quantitativen Vergleich der Daten für die verschieden langen Homopolymere. Der hydrodynamische Radius R_h , der aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Diffusionskoeffizienten erhalten wurde, nimmt mit abnehmendem Matrixmolekulargewicht zu. Dieses Verhalten stimmt mit den theoretischen Vorhersagen überein und ist auf das stärkere Eindringen der kürzeren Matrixketten in die Mizellcorona zurückzuführen. Der geringere Unterschied zwischen den beiden längeren Matrices zeigt, dass bereits bei vergleichbarer Molmasse von Corona und Matrix kaum noch eine Quellung stattfindet, sodass eine weitere Radienveränderung für höhere Molmassen nicht mehr zu erwarten ist. Der gleiche Effekt ist auch für die bei niedrigen Temperaturen beobachtete Rotation zu beobachten. Die erhaltenen Rotationsradien entsprechen in guter Näherung den hydrodynamischen Radien, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese die tatsächliche Ausdehnung der Mizelle wiedergeben.

Auch die Deformierbarkeit der Mizellen ist vom Matrixmolekulargewicht abhängig. Die stärker gequollenen Mizellen in der kurzen Matrix sind auch besser deformierbar.

Die Strukturrelaxation in der Rheologie zeigt die gleiche Konzentrations- und Matrixabhängigkeit wie die Diffusion. Berechnet man aus D und τ entsprechende Diffusionsstrecken δ , so findet man eine in etwa dem Kernradius entsprechende Distanz. Die Strukturrelaxation entspricht somit einer lokalen Umorganisation der Mizellen.

Beim direkten Vergleich von Diffusionskoeffizienten und Nullscherviskositäten wurde festgestellt, dass bei den höchsten Konzentrationen die Viskosität stärker durch den

steigenden Blockcopolymergehalt beeinflusst wird. Die Stokes - Einstein - Beziehung lässt sich demnach nicht uneingeschränkt auf höhere Konzentrationen übertragen.

Bei der Strukturanalyse der Corona mittels SANS (Kap. V) zeigte sich, dass für Blockcopolymere in homopolymerer Schmelze keine scharfe cmc zu finden ist. Für die Corona wurde eine konstante Segmentdichte gefunden, was somit die Existenz kompakter Partikel bestätigt.

Neben der Abhängigkeit der Mizelldynamik vom Matrixmolekulargewicht wurde auch der Einfluss des Blocklängenverhältnisses untersucht (Kap. IV.2). Die SAXS - Analyse zeigte, dass durch das Blocklängenverhältnis die Pfropf - Dichte der Arme variiert wurde. Dies wirkt sich jedoch nach FRS- und DMA - Messungen kaum auf die Dynamik der Mizellen aus.

In ihrer Dynamik unterscheiden sich die PS-PB - Mizellen (Kap. IV.2) maßgeblich von den PS-PI - Mizellen (Kap. IV.1). Dies wird besonders bei der Betrachtung von R_h deutlich. Für die SB-Mizellen erhält man sowohl in der dry-brush als auch in der wet-brush Matrix kleinere hydrodynamische Radien als nach der SAXS-Analyse für eine ungequollene Mizelle zu erwarten ist. Des weiteren ist für dieses System im betrachteten Konzentrationsbereich kein Flüssig-Fest-Übergang zu beobachten und die Theorie des Freien Volumens ist nicht im gesamten Konzentrationsbereich anwendbar. Daraus kann man folgern, dass der Partikelcharakter der Mizellen hier verloren geht. Die Ursache dafür ist in dem längeren Coronablock im Vergleich zu den SI-Mizellen als einzigem signifikanten Unterschied der beiden Systeme zu suchen.

Auch die Unterschiede zwischen D und $\eta_{\omega \rightarrow 0}$ sind für die PS-PB - Mizellen weitaus stärker ausgeprägt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Corona auf die Gesamtviskosität einen weitaus größeren Einfluss hat als auf die Diffusion. In PB26k treten die Abweichungen erst bei höheren Konzentrationen auf. Da die Unterschiede dann ähnlich stark wie in PB50k sind, liegt nahe, dass sich bei hohen Mizellkonzentrationen das Szenario in PB26k der Situation in PB50k annähert.

LITERATUR

- [1] „*Handbook of Thermoplast Elastomers*“, Ed. B.M. Walker, Reinhold, New York (1979)
- [2] „*Block Copolymers*“, Ed. S.L. Aggarwal, Plenum, New York (1970)
- [3] „*Block Copolymers, Science and Technology*“; Ed. D.J.Meier, MMI Press / Harwood Academic Publications, New York (1983)
- [4] G.H. Frederickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **26**, 503 (1996)
- [5] J.W.J. Knape, A. van der Made, J.C. de Wilde, P. - W.N.M. van Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. van Knoten, *Nature* **372**, 659 (1994)
- [6] F. S. Bates, G.H. Frederickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**,525 (1990)
- [7] N. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, T. Hashimoto, *Macromol.* **20**, 1641 (1987)
- [8] F. S.Bates, *Science* **251**,898 (1991)
- [9] H. Watanabe, *Acta Polymer.* **48**, 215 (1997)
- [10] H. Watanabe, T. Kotaka, *Macromol.* **16**, 769 (1983)
- [11] H. Watanabe, T. Kotaka, *Macromol.* **17**, 342 (1984)
- [12] D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, T. Pakula, G. Fleischer, *Faraday Diskuss.* **112**, 225 (1999)
- [13] D. Ehlich, M. Takenaka, S. Olamoto, T. Hashimoto, *Macromol.* **26**, 189 (1993)
- [14] T.P. Lodge, M.W. Hamerski, J.M. Milhaupt, *Macromol. Symp.* **121**, 219 (1997)
- [15] Y. Tsunashima, H. Masukazu, Y. Kawamata, *Macromol.* **23**, 1890 (1990)
- [16] Y. Tsunashima, *Macromol.* **23**, 2963 (1990)
- [17] R. Sigel, S. Pispas, D. Vlassopoulos, N. Hadjichristidis, G. Fytas, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4666
- [18] S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromol.* **23**, 2955 (1990)
- [19] H. Yokoyama, E.J. Kramer, *Macromol.* **33**, 1871 (2000)
- [20] W. Schärfl, K. Tsutsumi, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromol.* **29**, 5297 (1996)
- [21] H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, M.W. Hamersky, B.R. Chapman, T.P. Lodge, *Macromol.* **31**, 3740 (1998)
- [22] H. Yokoyama, E.J. Kramer, D.A. Hadjuk, F. S. Bates, *Macromol.* **32**, 3353 (1999)
- [23] H. Yokoyama, E.J. Kramer, *Macromol.* **31**, 7871 (1998)

-
- [24] H. Yokoyama, E.J. Kramer, G.H. Frederickson, *Macromol.* **33**, 1871 (2000)
- [25] A.N. Semenov, D. Vlassopoulos, G. Fytas, G. Vlachos, G. Fleischer, J. Roovers, *Langmuir* **15**, 358 (1999)
- [26] K.R. Shull, E.J. Kramer, L.J. Fetters, *Nature* **345**, 790 (1990)
- [27] A.N. Semenov, *Macromol.* **22**, 2849 (1989)
- [28] M. Watzlawek, C.N. Likos, H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5289 (1999)
- [29] A.P. Gast, *Langmuir* **12**, 4060 (1996)
- [30] G. Fleischer, A. Puhlmann, F. Rittig, C. Koniak, *Colloid Polym. Sci.* **277**, 986 (1999)
- [31] L. Leibler, P.A. Pincus, *Macromol.* **17**, 2922 (1984)
- [32] C.M. Wijmans, E.B. Zhulina, G.J. Fleer, *Macromol.* **27**, 3238 (1994)
- [33] H. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromol.* **24**, 240 (1991)
- [34] T. Hashimoto, H. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromol.* **23**, 4378 (1990)
- [35] G. S. Grest, *J.chem.Phys.* **105**, 5532 (1997)
- [36] I.J. Martin, Z. - G. Wang, *J.Phys.Chem.* **99**, 2834 (1995)
- [37] K.R. Shull, *Macromol.* **29**, 2659 (1996)
- [38] C.V. Berney, P. - L. Cheng, R.E. Cohen, *Macromol.* **21**, 2235 (1988)
- [39] L. Leibler, H. Orland, J.C. Wheeler, *J.chem.Phys.* **79**, 3550 (1983)
- [40] M. Kreitschmann, Dissertation, Aachen (1998)
- [41] A.N. Semenov, *Macromol.* **26**, 2273 (1993)
- [42] T.M. Birshstein, E.B. Zhulina, *Polymer* **30**, 170 (1989)
- [43] M. Daoud, J.P. Cotton, *J.Phys.* **43**, 532 (1982)
- [44] L. Willner, A.Poppe, J. Allgaier, M. Monkenbusch, P. Lindner, D. Richter, *Europhys.Lett.* **51**, 628 (2000)
- [45] P.G. Ferreira, A. Ajdari, L. Leibler, *Macromol.* **31**, 3994 (1998)
- [46] P.N. Pusey, in „*Liquids, Freezing and the Glass Transition*“, Les Houches Sesseions LI, Ed. D. Levesque, J.P. Hansen, J. Zinn - Justin, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [47] W. Schärftl, Dissertation, Mainz (1992)
- [48] A.K. Doolittle, *J.appl.Phys.* **22**, 1471 (1951)
- [49] L.V.Woodcock, C.A. Angel, *Phys.Rev.Lett.* **47**, 1129 (1981)
- [50] C. Graf, Dissertation, Mainz (1999)
- [51] H.G. Elias, „*Makromoleküle*“, Hüthing & Wepf Verlag, Basel (1990)
- [52] P.E. Rouse jr., *J.chem.Phys.* **21**, 1272 (1953)

-
- [53] L.J. Fetters, D.J. Lohse, W.W. Graessley, *J.Polym.Sci. Polym.Phys.Ed.* **37**, 1023 (1999)
- [54] M.DoI, S.F. Edwards, „*The Theory of Polymer Dynamics*“, Clarendon Press, Oxford (1986)
- [55] K.L. Ngai, C.M. Roland, *J.Polym.Sci.* **35**, 2503 (1997)
- [56] J. Klein, *Nature* **288**, 248 (1980)
- [57] W.W. Graessley, *Adv.Polym.Sci.* **47**, 67 (1982)
- [58] M. Rubinstein, *Phys.Rev.Lett.* **24**, 3023 (1986)
- [59] M. Antonietti, Advance ACS Abstacts (1995)
- [60] Skript zur Vorlesung „Einführung in die Physik der Makromoleküle“
- [61] J.D. Ferry, „*Viscoelastic Properties of Polymers*“, Wiley & Sons, New York (1980)
- [62] Skriptum „ Gel - Permeations - Chromatographie“ zum Praktikum „Makromolekulare Chemie“ Mainz SS1997
- [63] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, Thieme, Stuttgart (1995)
- [64] Jander, Jahr, „*Maßanalyse*“ Walter de Gruyter, Berlin (1986)
- [65] J. S. Higgins, H.C. Benoit, „*Polymers and Neutron Sattering*“, Clarendon Press, Oxford (1994)
- [66] W. Schärfl, *Macromol.Chem.Phys.* **200**, 481 (1999)
- [67] R.Hosemann, S. Bagchi, „*Direct Analysis of Diffraction by Matter*“, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1962)
- [68] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, N.Ise, *Phys.Rev.B* **36**, 1754 (1987)
- [69] „*Neutron Scattering*“, Ed. Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, Vorlesungsmaterial zum Kurs „ Neutron Scattering“, Jülich (2000)
- [70] J.K. Percus, G.J. Yevick, *Phys.Rev.* **110**, 1 (1958)
- [71] C. Pies Diplomarbeit, Mainz (1996)
- [72] D.B. Brayton, *Appl.Opt.* **13**, 2346 (1974)
- [73] D. Ehlich, Dissertation, Mainz (1989)
- [74] D.R. Spiegel, M.B. Sprinkle, T. Chang, *J.chem.Phys.* **104**, 4920 (1996)
- [75] J. Coutandin, Dissertation, Mainz (1984)
- [76] M. Lohfink, Dissertation, Mainz (1991)
- [77] J. S. Splitter, M. Calvin, *J.Org.Chem.* **20**, 1086 (1955)

-
- [78] J.M.G. Cowie, „*Chemie und Physik der Polmere*“, Verlag Chemie Weinheim, New York (1976)
- [79] G. Strobl, „*The Physics of Polymers*“, Springer, Berlin (1997)
- [80] K. Ninomiya, J.D. Ferry, *J.col.Sci.* **14**, 36 (1959)
- [81] G. Williams, D.C. Watts, S.D. Dev, A.M. North, *Trans.Farad.Soc.* **67**, 1323 (1971)
- [82] K. Gohr, T. Pakula, K. Tsutsumi, W. Schärtrl, *Macromol.* **32**, 7156 (1999)
- [83] C. Graf, Diplomarbeit, Mainz (1996)
- [84] K. Gohr, Diplomarbeit, Mainz (1999)
- [85] R. Hosemann, S. Gagvhi, „*Direct Analysis of Diffraction by Matter*“, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1962)
- [86] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, N. Ise, *Phys. Rev. B* **36**, 1754 (1987)
- [87] W. Schärtrl, mündliche Mitteilung
- [88] P.W. Atkins, „*Physical Chemistry*“, Oxford University Press, Oxford (1994)
- [89] „*Polymer Handbook*“, Ed. J. Barndrup, E.H. Immergut, Wiley & Sons, New York (1989)
- [90] C.M. Wijmans, E.B. Zhulina, G.J. Fleer, *Macromol.* **27**, 3238 (1994)
- [91] T. Pakula, *J.chem.Phys.* **94**, 2104 (1991)
- [92] W. Schärtrl, H. Sillescu, *J.stat.Phys.* **112**, 687 (1994)
- [93] J. Won, C. Onyenemezu, W.G. Miller, T.P. Lodge, *Macromolecules* **27**, 7389 (1994)
- [94] J. Buitenhuis, S. Förster, *J.chem.Phys.* **107**, 262 (1997)
- [95] D. Rigby, R.-J. Roe, *Macromolecules* **17**, 1778 (1984)
- [96] G. Lindenblatt, Dissertation, Mainz (2000)
- [97] A. Jusufi, M. Watzlawek, H. Löwen, *Macromolecules* **32**, 4470 (1999)
- [98] F. Farsaci, G. Fontanella, G. Salvato, F. Wanderlingh, R. Giordano, U. Wanderlingh, *Phys.Chem.Liq.* **20**, 205 (1989)
- [99] W.D. Dozier, J.S. Huang, J.L. Fetters, *Macromolecules* **24**, 2810 (1991)
- [100] Pedersen et al., *J.appl.Cryst.* **23**, 321 (1990)
- [101] G. Beaucage, *J.appl.Cryst.* **28**, 717 (1995)
- [102] G. Beaucage, D.W. Schäfer, *J.non.Cryst.Fl.* **172-174**, 797 (1994)
- [103] A. Poppe, Dissertation, Münster (1998)
- [104] G. Fleischer, M. Appel, *Macromolecules* **28**, 7281 (1995)

ANHANG

A Farbstoffmarkierung

A.1 Ankopplung des Farbstoffs

0,04 mmol des zu färbenden Polymers (etwa 2,5-3,6 g je nach Blockcopolymer) werden in THF (50-70 ml) gelöst. Zu der Lösung werden 560 mg Kronenether 18-Krone-6, 160 mg Cäsiumiodid sowie 150 mg des ONS- Cäsiumsalzes gegeben (ca. 10facher Überschuss). Das Reaktionsgemisch wird auf 50-60°C erwärmt und 4-5 Tage unter Licht und Sauerstoffausschluss gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Polymer aus der abgekühlten Lösung in Methanol (ca. 500 ml) ausgefällt. Zur Entfernung nicht angekoppelten Farbstoffs wird noch mehrmals aus THF in Methanol umgefällt, bis die Lösung annähernd farblos ist. Anschließend wird aus Benzol gefriergetrocknet, wobei der Lösung ca. 0,1%, bezogen auf die Masse des Polymers, des Stabilisators 2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol (BHT) zugesetzt werden.

A.2 Bestimmung des Farbstoffgehalts

Die Bestimmung des Färbungsgrades des Blockcopolymers geschieht über UV/vis-Spektroskopie. Dazu werden Lösungen der jeweiligen gefärbten Polymere mit Konzentrationen von ca. 4g/l in Toluol verwendet. Die Polymerkonzentration wird über das Massenverhältnis Polymer zu Farbstoff in eine hypothetische Farbstoffkonzentration bei 100% Farbstoffmarkierung umgerechnet.

$$c(\text{Farbstoff},100\%) = c(\text{Polymer}) \frac{M(\text{Farbstoff})}{M(\text{Polymer})}$$

Aus den gemessenen Spektren im Wellenlängenbereich von 300 - 600 nm wird die Integrale Absorption (325 nm – 600 nm) und die maximale Extinktion (432 nm) ermittelt und mit Hilfe der unten aufgeführten Eichgeraden, die mittels ONS – Benzylester als Modellsubstanz erstellt wurden [83], die tatsächliche Farbstoffkonzentration und damit der Umsatz der Färbereaktion errechnet.

$$\text{Extinktion}(432\text{nm}) \cdot 100 = 0,34 + 5,78 \cdot c[\text{mg} / \text{l}]$$

$$\text{Integral}(325 - 600\text{nm}) = 0,30 + 6,98 \cdot c[\text{mg} / \text{l}]$$

B Probenpräparation

B.1 Blends für die Dynamischen Untersuchungen

Zur Herstellung der Blends werden ca. 10%ige Lösungen der einzelnen Komponenten (gefärbtes bzw. ungefärbtes Blockcopolymer und Matrix) in Cyclohexan hergestellt. Diese werden in einem Teflonbehälter vereinigt und für 5-7 Tage unter Lichtausschluss zum langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nachdem der Hauptanteil des Cyclohexans abgedampft ist, werden die Proben für 1-3 Tage unter Vakuum auf 35°C erwärmt, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen.

C Verwendete Geräte

C.1 Gelpermeationschromatographie

Das verwendete Messgerät besteht aus einer Rheos 400 - HPLC - Pumpe und drei hintereinander geschalteten Styragel - Polymer - Säulen von PSS (Porengröße $10^5\text{Å}, 10^4\text{Å}, 10^3\text{Å}$). Die Detektion erfolgte über ein Waters 410 - Diffraktometer bzw. einen Waters 486 - UV / VIS - Detektor mit variabler Wellenlänge. Die GPC - Messungen wurden in THF durchgeführt.

C.2 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H - Spektren zur Bestimmung der Zusammensetzung der Blockcopolymeren wurden an einem Bruker AC 200 in CDCl_3 aufgenommen.

C.3 UV/vis – Spektroskopie

Die UV - Messungen wurden mit einem Lambda 17 UV / VIS - Spektrometer von Perkin Elmer mit Quarzküvetten ($d = 1\text{ cm}$) der Firma Hellma durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Zweistrahl - Photometer, bei dem die Ausgangsintensität I_0 in einer nur mit Lösungsmittel gefüllten Vergleichsküvette parallel zur Intensität I der Probe gemessen wird. Um Unterschiede in den verwendeten Küvetten auszugleichen, wird vor den jeweiligen Messungen ein Nullabgleich durchgeführt, bei dem die Küvetten beide das Lösungsmittel enthalten.

C.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die SAXS – Messungen wurden von Dr. T. Pakula und Lidia Okrasa am MPI für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient eine Drehanode mit Punktkollimation. Die verwendete Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) wird durch einen Graphit-Monochromator erhalten. Die Detektion erfolgt mit einem zweidimensionalen Detektor (1024 x 1024, Bruker). Die so erhaltene 2D-Streuintensität wurde radial gemittelt.

C.5 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die SANS- Messungen wurden mit der Unterstützung von Dr. D. Schwahn und Dr. W. Pyckhout-Hintzen an der Anlage KWS1 des Instituts für Festkörperforschung (IFF) im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Die Anlage besteht aus einer variablen Kollimationsstrecke (1 m – 20 m) einer beheizbaren und evakuierbaren Probenkammer sowie einem ^6Li – Szintillations – Flächenzähler. Die Detektorposition kann zwischen 2 m und 20 m variiert werden. Bei den Messungen wurden Detektorabstand und Kollimationsstrecke jeweils identisch gewählt. Die Wellenlänge der Neutronen beträgt $\lambda = 7 \text{ \AA}$. Als Probenhalter wurden Quarzglasküvetten (überwiegender Teil der Messungen der Blends in PB8k) oder Kupferküvetten mit Quarzglasfenstern (Matrix PB100k und einige Messungen für PB8k) verwendet.

C.6 Forcierte Rayleigh Streuung

Als Lichtquelle dient ein im TEM $_{00}$ - Mode betriebener Argon - Ionen - Laser (Coherent) mit einer Wellenlänge von 488nm. Die Kohärenzlänge beträgt mit Etalon 50 cm. Typische Laserleistungen bewegen sich in der Größenordnung von 50 - 100mW beim Erzeugen des Gitters. Zur Detektion wird die Intensität durch einen eingebauten Abschwächer um einen Faktor 10^4 herabgesetzt. Die Apparatur ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch installiert (genauer Aufbau siehe Kap. III.3.1.5).

C.7 Dynamisch Mechanische Analyse

Die Messungen wurden am Max Planck - Institut für Polymerforschung an einem mechanischen Torsionsspektrometer RMS800 der Firma Rheometrics™ durchgeführt. Es wurden Platte - Platte - Geometrien mit Plattendurchmesser 25mm, 13mm und 6mm verwendet.

D Datenkorrekturen für die Neutronenstreuung

Die vom zweidimensionalen Detektor erhaltene Streuintensität wird zunächst radial gemittelt. Zur Ermittlung der absoluten Streuintensität wurde die gemessene Intensität $I_{\text{roh}}(q)$ mit der Intensität von Lupolen I_{Lup} als Standard verglichen. Unter Einbeziehung der Dicke von Standard und Probe sowie deren Transmission wurde nach folgender Gleichung der absolute Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)$ aus dem bekannten Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Lup}}$ erhalten:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{\text{roh}}}{I_{\text{Lup}}} \cdot \frac{d_{\text{Lup}}}{d_{\text{Probe}}} \cdot \frac{T_{\text{Lup}}}{T_{\text{Probe}}} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Lup}}$$

$d_{\text{Lup/Probe}}$: Probendicke des Lupolens bzw. der Probe

$T_{\text{Lup/Probe}}$: Transmission des Lupolens bzw. der Probe

Um die reine Streuintensität der Mizellen zu erhalten, muss von dieser Streuintensität noch die Streuintensität der Matrix als Untergrund abgezogen werden. Dazu wurden neben den Blends auch Proben aus den reinen Matrixpolymeren gemessen. Für die Untergrundkorrektur wurde die aus diesen Messungen erhaltenen Wirkungsquerschnitte von denen der Blends abgezogen. Dies geschah nach folgender Gleichung unter Wichtung mit dem Matrixanteil der Probe:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Mizellen}} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q) - (1 - \phi_{\text{SB}}) \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Matrix}}$$