

Struktur und rheologische Eigenschaften
von
PS-PI und PS-PB Blockcopolymeren

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Marc Langela
geboren in Borken

Mainz 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Meier

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Jahr der mündlichen Prüfung: 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. November 1998 bis zum 30. September 2001 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von Prof. Dr. H.W. Spiess durchgeführt.

Meinem Lehrer, Prof. Dr. H.W. Spiess, danke ich für seine sehr gute Betreuung und für seine Vorbildfunktion, daß Respekt nicht durch Autorität sondern durch Kompetenz entsteht.

Für Traudi, Sam und ...

Ein Mangel an Phantasie bedeutet den Tod der Wissenschaft.

(Johannes Kepler)

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften von Blockcopolymeren	3
2.1.1	Molekulargewicht und Polydispersität	3
2.1.2	Definition und Struktur von Blockcopolymeren	4
2.1.3	Selbstorganisation von Blockcopolymeren in der Schmelze	5
2.1.4	Mikroskopische Orientierung	8
2.2	Synthese von Blockcopolymeren	9
2.2.1	Prinzip der anionischen Polymerisation	9
2.2.2	Apparatur zur anionischen Polymerisation	12
2.2.3	Synthese von PS- <i>b</i> -PI	13
2.2.4	Synthese von PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	13
2.3	Rheologie	14
2.3.1	Viskoelastizität	14
2.3.2	FT-Rheologie	20
2.3.3	Rheometer	21
2.4	Kleinwinkelröntgenstreuung	28
2.4.1	Strukturfaktor und Formfaktor	28
2.4.2	Bragg'sche Bedingung	34
2.4.3	Berechnung des Ordnungsparameters	35
3	Charakterisierung der Systeme	39
3.1	Industrielle Blockcopolymeren	39
3.1.1	Glasübergangstemperaturen mittels DSC	41
3.1.2	Gleichgewichtsmorphologie	42
3.1.3	Rheologische Masterkurven	50
3.1.4	Temperaturinduzierte Morphologieänderungen	52
3.2	Synthetisierte Blockcopolymeren	59

4	<i>Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren unter Extrusion</i>	62
4.1	Extrusion industrieller Blockcopolymerer	62
4.2	Extrusion synthetisierter Blockcopolymerer	72
5	<i>Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren unter LAOS mittels FT-Rheologie und 2D-SAXS</i>	76
5.1	Kinetik der makroskopischen Orientierung mittels FT-Rheologie	77
5.2	Umorientierung der Mikrophasenstruktur mittels FT-Rheologie	82
5.2.1	Vororientierung bei niedriger Frequenz	83
5.2.2	Zeitliche Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons	83
5.2.3	Orientierungsverteilung als Funktion der Scherzeit	85
5.2.4	Zusammenhang zwischen Bimodalität und nicht-linearem Verhalten	87
5.2.5	Vergleich zwischen linearer und nicht-linearer Antwortfunktion	91
6	<i>Ergebnis und Ausblick</i>	93
6.1	Orientierung von Blockcopolymeren unter Extrusion	93
6.2	Orientierung von Blockcopolymeren mittels FT-Rheologie	95
7	<i>Anhang</i>	97
7.1	Röntgenstreu曲ven synthetisierter Polymere	97
7.2	Temperaturinduzierte Morphologieänderungen	100
7.3	Industrielle Blockcopolymerer unter Extrusionsbedingungen	105
7.4	Streu曲ven synthetisierter Blockcopolymerer nach Extrusion	121
7.5	Scherinduzierte Orientierung synthetisierter Blockcopolymerer nach Extrusion	125
8	<i>Experimenteller Teil</i>	129
8.1	Reinigung von Ausgangsstoffen	129
8.1.1	Reinigung der Lösemittel	129
8.1.2	Reinigung von Styrol	129
8.1.3	Reinigung von Isopren	130

8.2	Charakterisierung der Blockcopolymere	130
8.2.1	Filmbildung zur Untersuchung der Gleichgewichtsmorphologie	130
8.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	130
8.2.3	Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	131
8.2.4	Doppelbrechung (D)	131
8.2.5	Gelpermeationschromatographie (GPC)	132
8.2.6	Kernspinresonanz (NMR)	133
8.2.7	Differentialkalorimetrie (DSC)	133
8.2.8	Rheologie	133
8.3	Probenpräparation und Meßanordnungen	133
8.3.1	Hochdruckkapillarviskosimeter (HKV)	133
8.3.2	Anfertigung von Presslingen	135
8.3.3	Probenpräparation für 2D-SAXS	135
9	Literatur	137

Liste der verwendeten Abkürzungen:

PB	Polybutadien
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
N	Polymerisationsgrad
M_w	Gewichtsmittel der Molekularmasse
M_n	Zahlenmittel der Molekularmasse
D	Polydispersität
k_B	Boltzmann-Konstante
n-BuLi	Butyl-Lithium
sec. BuLi	sekundäres Butyl-Lithium
THF	Tetrahydrofuran
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
2D-SAXS	2 dimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung
λ	Wellenlänge
2θ	Streuwinkel (Röntgenstreuung)
μ	azimuthaler Streuwinkel
\vec{q}	Streuvektor
Φ	Fluidität des Mediums im Fließgesetz
\vec{k}	Wellenvektor
$A(\vec{q})$	Streuamplitude
$I(\vec{q})$	Streuintensität
I_m	maximale Streuintensität
$S(\vec{q})$	Strukturfaktor
$F(\vec{q})$	Formfaktor
$\langle \overline{P}_2 \rangle$	Ordnungsparameter aus Streureflexen 2 dimensionaler Röntgenstreuung
D	Doppelbrechung

LAOS	Oszillatorische Verscherung unter großen Amplituden (large amplitude oscillatory shear)
FT-Rheologie	Fourier-Transform-Rheologie
HKV	Hochdruckkapillarviskosimeter
De	Deborah Zahl
η	Viskositätskonstante
η	komplexe Viskositätskonstante
τ	Scherspannung
τ_{app}	scheinbare Scherspannung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_{app}$	scheinbare Scherrate
G'	Elastizitätsmodul
G''	Verlustmodul
TTS	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (time-temperature-superposition)
a_T	„shift-Faktor“ aus der Erstellung von Masterkurven gemäß dem TTS-Prinzip
ω	Kreisfrequenz
θ	Drehwinkel (Rotationsrheometer)
WSL	Bereich schwacher Phasenseparation (weak segregation limit)
ISL	Bereich mittlerer Phasenseparation (intermediate segregation limit)
SSL	Bereich starker Phasenseparation (strong segregation limit)
L	Langperiode
f_{PS}	Volumenanteil an Polystyrol
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{ODT}	Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur (order-disorder-transition temperature)
T_{OOT}	Ordnungs-Ordnungs-Übergangstemperatur (order-order-transition temperature)

I_x/I_1	relative Intensität des x. Obertons des fouriertransformierten Zeitspektrums des gemessenen Drehmoments gegenüber der Intensität des Grundtons
d.b.a.	Grad bimodaler Orientierung (<u>d</u> egree of <u>b</u> imodal <u>a</u> lignment)
e.p.o.	Parallele Überschußorientierung (<u>e</u> xcess of <u>p</u> arallel <u>o</u> rientation)
DSC	Differentialkalorimetrie (<u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alometry)
NMR	Kernspinresonanz (<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

1 Einleitung und Motivation

Blockcopolymerer bestehen aus zwei oder mehreren chemisch unterschiedlichen Homopolymerblöcken, welche kovalent miteinander verknüpft sind [1-3]. Diese Blöcke unterliegen abhängig vom Polymerisationsgrad N und vom Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ einer sogenannten Mikrophasenseparation [4-6]. Die Struktur der Mikrophase hängt dabei von den Volumenanteilen der einzelnen Komponenten ab [7-9]. Für ein lineares System aus zwei Polymerkomponenten erzielt man bei einem Volumenanteil von 50 % für jede Komponente und bei einer entsprechenden Wechselwirkungsenergie zwischen den beteiligten chemischen Bestandteilen eine lamellare Morphologie.

Die Mikrostruktur von Blockcopolymeren kann in rheologischen Prozessen orientiert werden [10-13]. Besonders hervorzuheben sind hier industrielle Prozesse, welche mit hohen Scherfrequenzen oder Scherraten arbeiten und dadurch nicht-lineare Effekte in den zu verarbeiteten Materialien verursachen [14,15]. Die Orientierung der Mikrostruktur zu einer Makrostruktur während eines rheologischen Prozesses beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des entstandenen Produktes. So können beispielsweise Doppelbrechung, mechanische Festigkeit und Permeabilität des Produktes von der mikroskopischen sowie makroskopischen Orientierung und somit von den Verarbeitungsbedingungen abhängen.

In Kapitel 4 dieser Arbeit soll der Einfluß der Verarbeitungsbedingungen und der damit entstehenden Anisotropie auf die mechanische Festigkeit des Produkts aus kommerziellen Blockcopolymeren untersucht werden. Dazu findet zunächst in Kapitel 3 eine Charakterisierung der Gleichgewichtsmorphologie und der temperaturinduzierten Morphologieänderungen der untersuchten Systeme statt.

Durch einen Extrusionsprozeß mittels eines Hochdruckkapillarviskosimeters (HKV) werden nach erfolgter Charakterisierung der Mikrophase Probenstränge hergestellt, die mittels 2 dimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) auf ihre Anisotropie hin untersucht werden können. Unter Verwendung von Zugversuchen kann dann die mechanische Belastbarkeit der einzelnen Proben ermittelt und mit der jeweiligen Orientierung der Probe korreliert werden.

Die bei der Untersuchung der industriellen Produkte gewonnenen Erkenntnisse werden danach durch speziell synthetisierte, lineare Blockcopolymerer erweitert.

Von großer praktischer Relevanz ist es, das Auftreten von Orientierungen in einem rheologischen Prozeß qualitativ sowie quantitativ zu analysieren und die makroskopische Anisotropie eventuell zu steuern.

Da die Orientierung von lamellaren Mikrostrukturen unter oszillatorischer Verscherung mit hohen Amplituden (large amplitude oscillatory shear – LAOS) möglich ist [16-26], wurden in Kapitel 5 dieser Arbeit LAOS-Bedingungen angewendet, um die makroskopische Ausrichtung der Lamellen zu erreichen. Die bei solchen Experimenten auftretenden starken nicht-linearen Prozesse ermöglichen eine Untersuchung der strukturellen Änderungen mittels der Fourier-Transform (FT) Rheologie [27,28]. Diese Methode wurde entwickelt, um nicht-lineare Anteile der mechanischen Antwortfunktion in rheologischen Prozessen zu quantifizieren. Frühere Ansätze zur Beobachtung struktureller Änderungen bestanden aus der Kombination eines Rheometers zum Ausführen des rheologischen Prozesses und aus einer zweiten Meßanordnung, wie z.B. Kleinwinkelröntgenstreuung und Doppelbrechungsmessung [29-32]. Mit der FT Rheologie sollen Orientierungsänderungen der Mikrophasenstruktur induziert und verfolgt werden. Dadurch wird für die Verscherung der Probe und die Analyse der resultierenden strukturellen Änderungen nur ein einziges Gerät benötigt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eigenschaften von Blockcopolymeren

2.1.1 Molekulargewicht und Polydispersität

Um die nötigen theoretischen Grundlagen für kommende Ausführungen zu schaffen, werden hier einige generelle Aspekte der Polymere erläutert, die sich auch in Lehrbüchern befinden [1,2].

Polymere sind Systeme unterschiedlichster Geometrie, welche aus N monomeren Untereinheiten bestehen. N bezeichnet man dabei als den Polymerisationsgrad des Polymeren. In der Praxis gebräuchlicher ist jedoch die Angabe des Molekulargewichts M. Dieses ergibt sich bei einer idealen anionischen Polymerisation aus dem Verhältnis der eingesetzten Masse an Monomeren zur Stoffmenge an Initiatormolekülen gemäß Gleichung 2-1.

$$M(\text{Polymer}) = \frac{m(\text{Monomer})}{n(\text{Initiator})} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Bei einer realen anionischen Polymerisation verteilen sich jedoch die Monomerbausteine nicht gleichmäßig auf alle Startermoleküle, wodurch eine Verteilung der Molekulargewichte entsteht. Die Mittelwertbildung der Molekulargewichtsverteilung kann durch unterschiedliche Gewichtungsmethoden erfolgen. Am gebräuchlichsten sind das Zahlenmittel M_n und das Massenmittel M_w , welche nach folgenden Gleichungen gebildet werden:

$$M_n = \frac{\sum M_i \cdot h(M_i)}{\sum h(M_i)} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 \cdot h(M_i)}{\sum M_i \cdot h(M_i)} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

wobei $h(M_i) = \frac{H(M_i)}{\sum H(M_i)}$

und $H(M_i)$ = absolute Häufigkeit von Polymerketten mit dem Molekulargewicht M_i .

Aus dem Verhältnis des Massenmittels zum Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung ergibt sich die Polydispersität D wie folgt:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Die Polydispersität umfaßt Werte im Bereich $D \geq 1$ und ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Bei einer idealen anionischen Polymerisation existieren nur Polymermoleküle eines einheitlichen Molekulargewichtes und die Polydispersität nähert sich dem theoretischen Minimalwert 1 an. Im Realfall der anionischen Polymerisation entsteht jedoch eine Molekulargewichtsverteilung analog einer Poisson-Verteilung und die Polydispersität besitzt Werte von $D \geq 1$.

2.1.2 Definition und Struktur von Blockcopolymeren

Im Gegensatz zu Homopolymeren bestehen Copolymere aus mindestens zwei Monomersorten. Innerhalb einer Kette können die Monomerbausteine in unterschiedlicher Verteilung miteinander verknüpft sein. So existieren beispielsweise statistische Copolymere, alternierende Copolymere und Blockcopolymere. Letztere bestehen aus mindestens zwei Homopolymeren, welche kovalent miteinander verknüpft sind. Die Blöcke der unterschiedlichen Monomersorten können dabei zu zahlreichen Architekturen kombiniert werden [33-36]. Eine schematische Auswahl zeigt Abb. 2-1.

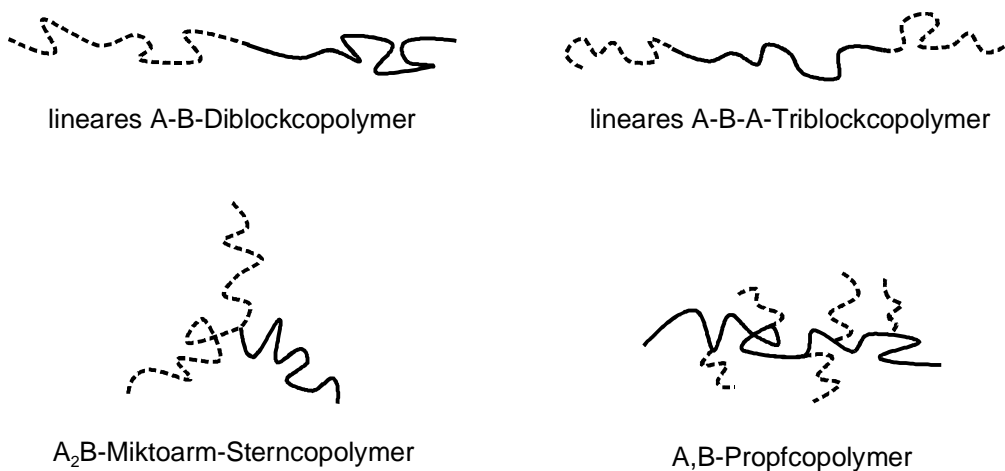


Abb. 2-1 Schematische Darstellung verschiedener Architekturen von Blockcopolymeren.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden sowohl eigene Polymere als auch Industrieprodukte untersucht. Bei den eigenen Systemen handelt es sich ausschließlich um lineare Di- und Triblockcopolymere, während die industriellen Polymere auch sternförmige Geometrien enthalten. Alle verwendeten Systeme werden später im einzelnen vorgestellt.

2.1.3 Selbstorganisation von Blockcopolymeren in der Schmelze

Bei einer Mischung zweier unverträglicher Homopolymere führt die energetisch ungünstige Wechselwirkung zwischen A- und B-Segmenten zu einer Entmischung des Systems. Im Falle der Blockcopolymere sind die verschiedenen Homopolymere kovalent miteinander verknüpft, wodurch diese Phasenseparation auf einer Längenskala erfolgt, die etwa dem Gyrationradius der Polymerkette entspricht (ca. 5-100 nm). Während oberhalb einer kritischen Temperatur aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Polymerblöcken die Phasenseparation aufgehoben werden kann, findet unterhalb dieser Temperatur eine Segregation in Mikrophasen statt. Beschreiben läßt sich dieses Verhalten durch die Flory-Huggins-Theorie [3,37-38] - einer „Mean-Field“-Theorie - nach der die Änderung der freien Energie pro Segment ΔG_m mit den Volumenbrüchen f_k und dem Polymerisationsgrad N_k der einzelnen Komponenten k , der Boltzmann-Konstanten k_B sowie dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ [39] folgendermaßen verknüpft ist:

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} = \frac{f_i}{N_i} \ln f_i + \frac{f_j}{N_j} \ln f_j + f_i f_j \chi \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die ersten beiden Terme der obigen Gleichung entsprechen der Mischungsentropie ΔS_m , der dritte Term beinhaltet die Mischungsenthalpie ΔH_m und führt je nach Vorzeichen zu einer Erhöhung oder Erniedrigung von ΔG_m . Für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ gilt die folgende Beziehung:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) \right) \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Hierbei beschreibt ϵ_{ij} die Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten der Polymersorten i und j . Entsprechend geben ϵ_{ii} und ϵ_{jj} die Wechselwirkungen zwischen gleichen Polymersegmenten an. χ nimmt positive Werte an, wenn der Parameter ϵ_{ij} größer ist als ϵ_{ii} und ϵ_{jj} . Die Wechselwirkung zwischen zwei chemisch unterschiedlichen Segmenten erhöht also die Gesamtenergie des Systems gegenüber der Wechselwirkung gleicher Segmente. Eine quantitative Berechnung der ϵ -Parameter und damit auch des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters auf theoretischer Basis ist aufgrund der Komplexität der Segmentwechselwirkungen zur Zeit nicht möglich. Der χ -Parameter als Funktion der Temperatur wird daher meist durch eine Gleichung mit zwei experimentell bestimmbaren Parametern α und β wiedergegeben:

$$\chi = \alpha \cdot T^{-1} + \beta \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Bei einer bestimmten chemischen Zusammensetzung sind die Parameter α und β Konstanten, welche vom Volumenanteil f , dem Polymerisationsgrad N , sowie der Architektur des Blockcopolymers abhängen. Aus der obigen Gleichung erkennt man, daß χ mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Diese Erkenntnis und die Berücksichtigung der Tatsache, daß χ in Gleichung 2-5 im Term der Mischungsenthalpie ΔH_m enthalten ist, lassen ein Dominieren der Entropieterme ab einer bestimmten Temperatur vermuten. Die Phasenseparation wird aufgehoben und die einzelnen Polymerblöcke durchmischen sich. Das Blockcopolymer geht also von einem geordneten Zustand (engl. ordered state) in einen ungeordneten Zustand (engl. disordered state) über. In der Literatur bezeichnet man diese Temperatur analog den englischen Ausdrücken als order-disorder-transition temperature (T_{ODT}). Schematisch ist dieser reversible Übergang in Abb. 2-2 dargestellt.

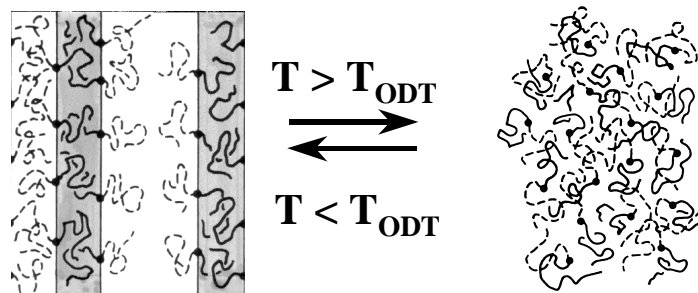


Abb. 2-2 Schematische Darstellung einer Mikrophasenseparation unterhalb T_{ODT} und einer homogen durchmischten Phase oberhalb T_{ODT} für ein lamellares Diblockcopolymer [40].

In Gleichung 2-5 skalieren die entropischen Terme mit N^{-1} , während der Term der Mischungsenthalpie proportional zu χ ist. Da der Vergleich zwischen der Mischungsentropie ΔS_m und der Mischungsenthalpie ΔH_m ganz entscheidend für die Ausbildung einer Mikrophasenseparation ist, korreliert die Stärke der Phasenseparation mit dem Produkt $\chi \cdot N$ [33-6]. Für $\chi \cdot N \ll 10$ erhält man eine ungeordnete Schmelze des Blockcopolymers, in der die Ketten als Gauß'sche Knäuel in einer durchmischten Phase vorliegen. Bei $\chi \cdot N \approx 10$ erreicht man einen Zustand, in dem ein empfindliches Gleichgewicht zwischen den entropischen und den enthalpischen Kräften vorliegt. Eine weitere Erhöhung des Produktes führt zu einer Ausbildung der Mikrophasenseparation ($\chi \cdot N > 12$) [41,42]. Im Blockcopolymer entsteht dabei zuerst ein sinusförmiges Konzentrationsprofil der einzelnen chemischen Komponenten. Durch die breite Interface-Schicht dieses Profils spricht man hier von dem „weak segregation limit“ (WSL). Nimmt das Produkt $\chi \cdot N$ noch höhere Werte an ($\chi \cdot N \gg 10$), so überwiegt der enthalpische Term in Gleichung 2-5, die Grenzflächen werden schärfer und das sinusförmige Konzentrationsprofil geht in ein stufenförmiges Konzentrationsprofil über. Den entstehenden Zustand bezeichnet man als „strong segregation limit“ (SSL). Der Bereich zwischen dem WSL und dem SSL erhält dabei den Namen „intermediate segregation limit“ (ISL).

Die Symmetrie der gebildeten Mikrophasen hängt von dem Volumenanteil f der beteiligten Monomersorten ab. In Abb. 2-3 a) ist das auf der Basis eines „Mean-Field“-Ansatzes basierende Phasendiagramm für PS-*b*-PI Diblockcopolymere nach Matsen et. al. dargestellt [6,43-45]. Abb. 2-3 b) zeigt eine graphische Veranschaulichung der zahlreichen möglichen Morphologien für ein symmetrisches PS-*b*-PI Diblockcopolymer [43]. Die im Zuge der vorliegenden Arbeit synthetisierten Systeme besitzen alle einen Volumenanteil der beteiligten Monomersorten von ca. 50 Vol-%. Daher sollten die Mikrophasen die angestrebte lamellare Morphologie besitzen.

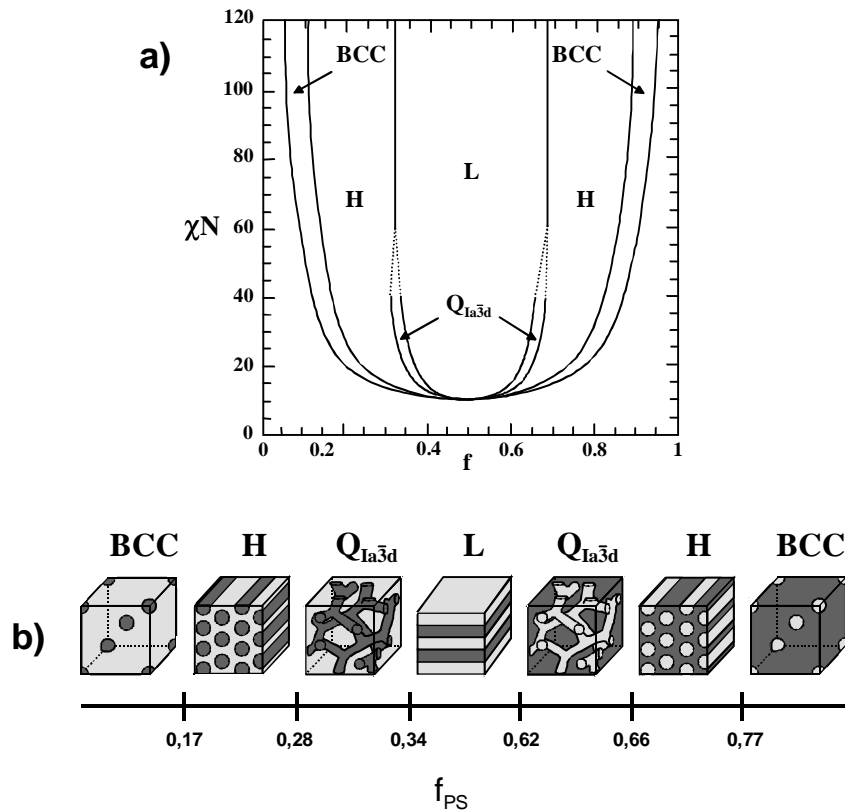


Abb. 2-3 a) Phasendiagramm für sym. Diblockcopolymere nach Matsen; BCC = kubisch innenzentrierte, H = hexagonale, $Q_{1a\bar{3}d}$ = gyroide und L = lamellare Phase
 b) Darstellung der Morphologien eines bestimmten PS-*b*-PI Diblockcopolymer bei $\chi \cdot N \approx 30$ in Abhängigkeit des Volumenanteils an Polystyrol (dunkle Komponente).

2.1.4 Mikroskopische Orientierung

Die Morphologie mikrophasenseparierter Blockcopolymere ist innerhalb gewisser Bereiche orientiert. Deren Größe ist jedoch durch Vorliegen von Defekten auf ca. 1 μm beschränkt und die Orientierungsrichtung des Normalenvektors der Lamellen der einzelnen Bereiche untereinander ist isotrop verteilt. Makroskopisch betrachtet befindet sich das Blockcopolymer daher in einem ungeordneten Zustand. Eine schematische Veranschaulichung einer solchen mikroskopisch orientierten Probe im Falle einer lamellaren Morphologie zeigt die Abb. 2-4.

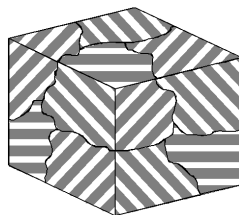


Abb. 2-4 Schematische Darstellung einer mikroskopisch orientierten Probe lamellarer Morphologie, typische „Korngrößen“ gleicher Orientierung liegen im Bereich von 1 μm [46].

2.2 Synthese von Blockcopolymeren

Im folgenden sollen die theoretischen Grundkenntnisse der anionischen Polymerisation vermittelt werden [1-3]. Um die Ausführungen zu vereinfachen wird der Fall eines A-B Diblockcopolymeren betrachtet.

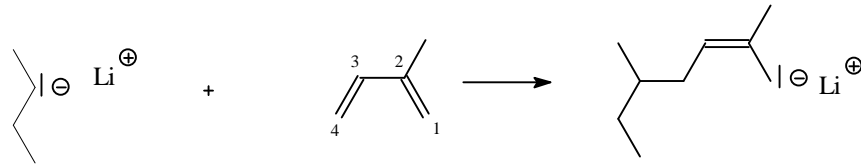
2.2.1 Prinzip der anionischen Polymerisation

Es existieren zwei Strategien zur Synthese eines A-B Diblockcopolymeren. Die erste Strategie besteht aus der nachträglichen Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei homopolymerisierten Systemen A und B. Alternativ dazu kann eine sequentielle Synthese durchgeführt werden, bei der die Monomersorten A und B nacheinander zu einer Starterlösung hinzugegeben werden [47]. Bei der ersten Möglichkeit nimmt der Umsatz der Kupplungsreaktion mit zunehmendem Molekulargewicht der Homopolymere aus sterischen Gründen stark ab. Da in der vorliegenden Arbeit auch Polymere mit hohen Molekulargewichten hergestellt wurden, kam hier die sequentielle Synthese zum Einsatz.

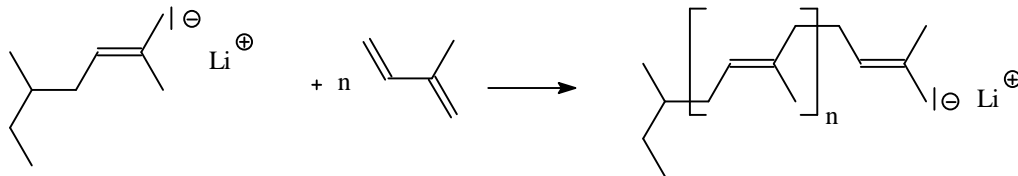
Als Monomere dienen bei der anionischen Polymerisation unter anderem Olefine, welche ein konjugiertes System zur Doppelbindung besitzen, um die im Wachstumsschritt auftretende negative Ladung zu delokalisieren. Als Beispiel seien Styrol, Isopren, Butadien und vinylische Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten wie Acrylnitril oder Vinylpyridin genannt. Die anionische Polymerisation besitzt den Mechanismus einer „lebenden“ Polymerisationsreaktion [48-50], d.h. während des Kettenwachstums finden keine merklichen Abbruchreaktionen statt und die Zahl der aktiven Kettenenden bleibt konstant. Ebenso erfolgen keine Übertragungsreaktionen. Diese grundsätzlichen Bedingungen sind dann erfüllt, wenn die Abnahme der Monomerkonzentration nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung verläuft und das Molekulargewicht linear mit zunehmendem Umsatz ansteigt.

Der Mechanismus der anionischen Polymerisation besteht aus 3 Einzelschritten, welche in der folgenden Abbildung am Beispiel des Isoprens dargestellt sind [51,52].

a) Startreaktion



b) Wachstumsreaktion



c) Abbruchreaktion

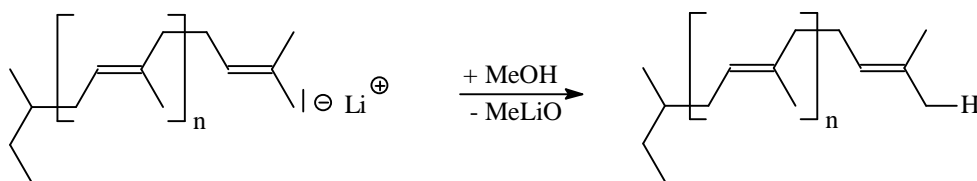


Abb. 2-5 Mechanismus der anionischen Polymerisation am Beispiel von Isopren.

Als Initiatorverbindungen verwendet man meist lithiumorganische Verbindungen, wie in diesem Falle das sec. Butyllithium [53,54]. In der Startreaktion greift das negativ geladene Zentrum des Initiators nucleophil eine Doppelbindung des Isoprens in 1- oder 4-Position an. Die Aktivität des Initiators hängt dabei von der Polarität des Lösemittels, der Nucleophilie des Carbanions und dem Ionenradius des Gegenions ab [55]. In unpolaren Lösemitteln liegt der Initiator sowie das aktive Zentrum des wachsenden Makromoleküls als Assoziat mit dem Lithiumgegenion vor. Vor der Initiierung bzw. vor einem Wachstumsschritt muß eine Dissoziation des sogenannten Kontaktionenpaares erfolgen. Bei polaren Lösemitteln ist das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar, solvenzgetrenntem Ionenpaar und freien Ionen hingegen auf die Seite der freien Ionen verschoben und das Kettenende ist entsprechend reaktiver. Während beispielsweise die Polymerisation von Isopren mit sec. BuLi in unpolarem Cyclohexan mehrere Stunden andauert, ist die Polymerisation unter Verwendung von polarem Tetrahydrofuran (THF) als Lösemittel binnen weniger Minuten abgeschlossen [56]. Da die Startreaktion deutlich schneller abläuft als der darauffolgende Wachstumsschritt, kann man von der Näherung ausgehen, daß alle reaktiven Makromoleküle gleichzeitig gebildet werden, was zu einer engen Molekulargewichtsverteilung führt. In der Wachstumsreaktion werden die Monomerbausteine nacheinander an das aktive Kettenende addiert. Nachdem alle Monomere

verbraucht wurden, liegt das Polymer aufgrund dieses sogenannten „lebenden Mechanismus“ immer noch in ionischer Form vor. Das Carbanion wird in einer Abbruchreaktion durch Zugabe eines Protonendonors (Bsp. Methanol) protoniert und die Polymerisationsreaktion wird damit beendet. Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit hat die Wahl des Lösemittels auch einen entscheidenden Einfluß auf die Mikrostruktur des entstehenden Makromoleküls. Im Falle des Polyisoprens sind folgende Regio- und Stereoisomere denkbar [57]:

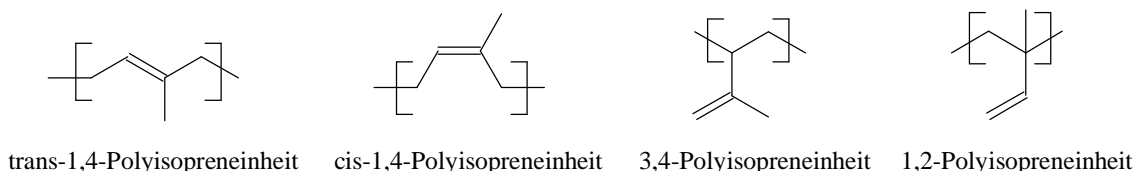


Abb. 2-6 Mögliche Mikrostrukturen einer Isopreneinheit im Polyisopren.

In unpolaren Lösemitteln werden die Polyisopreneinheiten bevorzugt in Form der 1,4-Verknüpfungen eingebaut, während bei der Verwendung polarer Lösemittel ein Gemisch aus 3,4- und 1,2-Polyisopren entsteht. Obwohl die trans-1,4-Verknüpfung stabiler ist, werden im Zuge der Polymerisation in unpolarem Lösemittel hauptsächlich cis-1,4-Polyisopreneinheiten eingebaut. Dies begründet sich in der Koordination durch das Lithiumion, durch welches das anzulagernde Monomermolekül in der cis-Konfiguration vororientiert und auch so eingebaut wird. Da die Wachstumsreaktion deutlich schneller abläuft als die konkurrierende cis-trans-Isomerisierung, wird hauptsächlich die thermodynamisch instabilere cis-1,4-Einheit gebildet. Durch sequentielle Zugabe verschiedener Monomersorten kann die Synthese von Blockcopolymeren erfolgen [58]. Hierbei ist die Reihenfolge der Monomersorten bei der Zugabe von großer Wichtigkeit. Im Falle des PS-*b*-PI ist die Addition des ersten Isoprenmoleküls an das aktive Kettenende des Polystyrols etwa 25 mal schneller als die weitere Addition von Isopreneinheiten in der folgenden Wachstumsreaktion [59]. Dadurch erhält man eine enge Molekulargewichtsverteilung des angefügten Isoprenblocks. Die Addition eines Styrolmoleküls an das aktive Kettenende eines Polyisoprenylanions würde hingegen etwa 20 mal langsamer verlaufen als das folgende Kettenwachstum. Bei der Synthese von PS-*b*-PI in unpolaren Lösemitteln ist folglich darauf zu achten, daß die Polymerisation des Styrolblocks vor der Zugabe von Isopren erfolgt. Im Fall der Herstellung von PS-*b*-PI-*b*-PS Triblockcopolymeren macht man sich die Tatsache zunutze, daß sich dieses Geschwindigkeitsprofil in polarem Lösemittel umkehrt. Gibt man nach der erfolgreichen

Synthese des lebenden PS-*b*-PI-Makromoleküls zur Reaktionslösung einige Milliliter eines polaren Lösemittels hinzu, so reicht dies bereits aus um die Geschwindigkeitsverhältnisse umzukehren. Eine erneute Zugabe von Styrol führt dann zur Bildung des gewünschten PS-*b*-PI-*b*-PS Triblockcopolymeren.

Im folgenden wird die praktische Durchführung der im Verlauf dieser Arbeit erfolgten Synthese von Di- und Triblockcopolymeren beschrieben.

2.2.2 Apparatur zur anionischen Polymerisation

Abb. 2-7 zeigt ein schematisches Bild einer Ganzglasapparatur wie sie im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese von Blockcopolymeren eingesetzt wurde. Ein wichtiger Punkt der anionischen Synthese ist die absolute Reinheit der verwendeten Substanzen und Glasgeräte. Geringste Verunreinigungen führen zu Abbruchreaktionen und erzeugen damit eine verbreiterte Molekulargewichtsverteilung oder inhibieren die Polymerisationsreaktion gänzlich. Um diese Bedingung zu erfüllen werden alle Glasgeräte vor dem Gebrauch mit hochreinen Lösemitteln gespült, evakuiert ($p = \text{ca. } 10^{-3} \text{ mbar}$) und bei einer Temperatur von $T = \text{ca. } 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Die Reinigung der Lösemittel erfolgt durch Umkondensation aus den Lösemittelvorratsbehältern, die weiterer Lösemittel sowie die der Monomere durch die Verwendung spezieller Destillationsbrücken im Vakuum bei 10^{-3} mbar bis 10^{-4} mbar unter Verwendung flüssigen Stickstoffs.

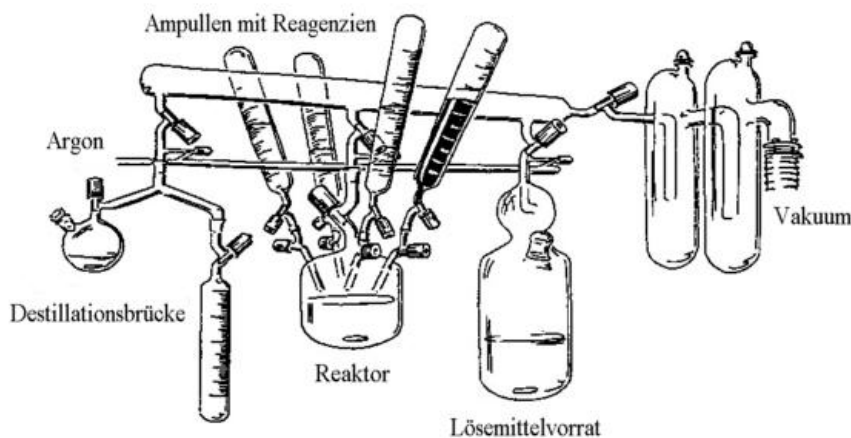


Abb. 2-7 Schematische Darstellung der Apparatur zur anionischen Polymerisation [60]

2.2.3 Synthese von PS-*b*-PI

Die Synthese von PS-*b*-PI verläuft nach einem zweistufigen Mechanismus. Zuerst erfolgt die Synthese eines Homopolystyrols. Dazu löst man eine gewünschte Menge an gereinigtem Styrol in dem 20fachen Volumen des Lösemittels (Cyclohexan oder Benzol). Überschreitet das Molekulargewicht des gewünschten Polystyrolblocks den Wert $M_n = 25.000$ g/mol, so kann lediglich Benzol als Lösemittel verwendet werden, da höhermolekulares Polystyrol in Cyclohexan unlöslich ist. Nun injiziert man zügig die berechnete Menge der Starterlösung (1,3 M sec. BuLi Lösung in Cyclohexan) unter Schütteln der Monomerlösung um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erzielen. Färbt sich die Lösung rot, so war die Initiation erfolgreich und das Präpolymer kann nach einer Zeit von 6 Stunden in Form von 0,5 ml der Reaktionslösung mittels einer Spritze entnommen werden. Nun folgt im zweiten Schritt die Addition des Isoprens an das aktive Kettenende des Polystyrols. Dazu gibt man die berechnete Menge an Isopren wiederum unter Schütteln in die Reaktionslösung, wodurch diese sofort ihre Farbe von Rot nach Gelb ändert. Nach 12 Stunden ist die Polymerisation bei Raumtemperatur beendet und es erfolgt der Kettenabbruch durch Zugabe einiger Milliliter entgastem Methanols. Die Entgasung des Methanols erfolgt ebenfalls an der Vakuumlinie durch mehrfaches Einfrieren (flüssiger Stickstoff) bei gleichzeitigem Anlegen des Hochvakuums. Vor dem Ausfällen des Blockcopolymers in 10 fachem Volumenüberschuß an Methanol gegenüber dem Volumen der Polymerlösung wird der Lösung 0,1 Gew.-% 2,6-di-tert-Butyl-p-Kresol als Antioxidant hinzugefügt. Die Trocknung erfolgt über die Dauer von 2-3 Tagen unter Hochvakuum. Alle Reaktionsschritte bis einschließlich der Terminierung des lebenden Makromoleküls erfolgen unter Schutzgas in einer Glovebox.

2.2.4 Synthese von PS-*b*-PI-*b*-PS

Die Synthese von PS-*b*-PI-*b*-PS erfolgt nach einem dreistufigen Mechanismus. Die ersten beiden Stufen folgen der Synthese des PS-*b*-PI. Hierbei wird jedoch das „lebende“ Makromolekül nach dem Aufpolymerisieren des Isoprens nicht terminiert. Statt dessen erfolgt die Zugabe einiger Milliliter gereinigten THF's um die Polarität des Lösemittels zu erhöhen. Nun kann die berechnete Menge an Styrol für die Bildung des zweiten PS-Blocks der Mischung unter Schütteln hinzugefügt werden. Nach weiteren 6 Stunden bei Raumtemperatur ist die Polymerisation beendet und es erfolgt die Terminierung durch Zugabe einiger Milliliter

entgastem Methanols. Die Entgasung des Methanols erfolgt ebenfalls an der Vakuumlinie durch mehrfaches Einfrieren (flüssiger Stickstoff) bei gleichzeitigem Anlegen des Hochvakuums. Die weitere Verfahrensweise entspricht der Synthese des PS-*b*-PI. Auch hier werden alle Reaktionsschritte bis einschließlich der Terminierung des lebenden Makromoleküls unter Schutzgas in einer Glovebox vorgenommen.

2.3 Rheologie

Das Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen liefert wichtige Informationen zur Aufklärung der Beziehung zwischen makroskopisch mechanischen Eigenschaften und molekularen Strukturen sowie der Entschlüsselung komplexer Bewegungsabläufe innerhalb der Makromoleküle oder der durch sie aufgebauten Überstrukturen. Im folgenden sollen einige ausgewählte Aspekte der Rheologie erläutert werden, um eine Grundlage zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu schaffen.

2.3.1 Viskoelastizität

Nach Diskussion der morphologischen Eigenschaften von Blockcopolymeren in Kapitel 2.1 soll nun das rheologische Verhalten der Materialien betrachtet werden. Die Rheologie beschreibt, wie sich ein Körper bei Beanspruchung insbesondere durch äußere Scherkräfte verformt [61-63]. Man unterscheidet bei der rheologischen Charakterisierung zwischen drei Klassen von Körpern:

1. Ideale Festkörper: sie verhalten sich unter Deformation elastisch und geben die zur Verformung aufgewendete Energie bei Entlastung wieder frei (Hookscher Festkörper).
2. Ideale Fluide: sie werden inelastisch deformiert und wandeln die Verformungsenergie vollständig in Wärmeenergie um (Newtonische Flüssigkeiten).
3. Viskoelastische Festkörper: sie zeigen unter Deformation eine Superposition aus elastischem und viskosem Verhalten.

Eine wichtige Rolle in der Rheologie spielt die relative Zeitskala auf der die Deformation in Bezug auf die Relaxationszeit stattfindet. Diese Zeitskala wird in der Deborah Zahl (De) berücksichtigt, welche als Quotient aus der Relaxationszeit λ eines Körpers und der charakteristischen Zeit der Deformation t definiert ist und dimensionslos ist:

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

In Abb. 2-8 ist das Verhalten komplexer Materialien für verschiedene Amplituden der Deformation (γ) und als Funktion der Deborah Zahl dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird klar, daß es sich beim idealen Festkörper und dem idealen Fluid um Grenzfälle in der Rheologie handelt. Polymerschmelzen hingegen lassen sich nicht in eines dieser Systeme einordnen, sondern stellen ein typisches Beispiel einer Superposition von viskoelastischen Festkörpern dar. Die Grenzlinie zwischen dem Bereich linearer und nicht-linearer Viskoelastizität folgt einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}$. Diese ist das Produkt von Scheramplitude γ und Scherfrequenz ω , welches proportional zur Deborah-Zahl De ist.

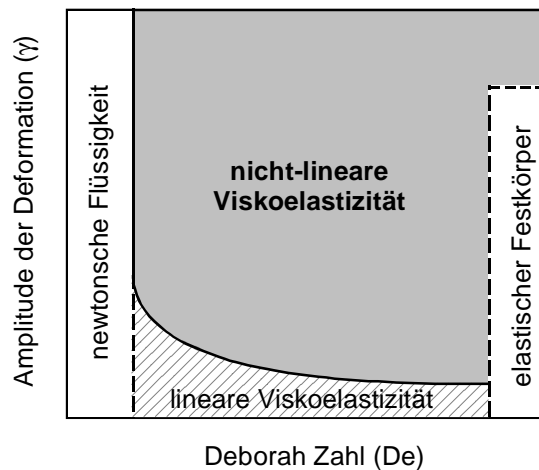


Abb. 2-8 Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens als komplexe Funktion der Deborah Zahl (De).

Bei kleinen Deborah Zahlen ist die typische Deformationszeit t wesentlich größer als die Relaxationszeit des Körpers λ . Das Verhalten solcher Materialien beschreibt das Newtonsche Gesetz:

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{v}{d} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Die Scherspannung τ ist direkt proportional zur angelegten Scherrate $\dot{\gamma}$. Die Proportionalitätskonstante η bezeichnet man als Viskosität. Die Viskosität ist ein Maß für das Widerstreben einer Substanz gegen einen erzwungenen Ortswechsel ihrer Volumenelemente. Wenn die Deformationszeit t in Gleichung 2-8 wesentlich kleiner ist als die Relaxationszeit λ , so gelangt man in den Bereich großer Deborah Zahlen. Hier verhält sich das Material wie ein elastischer Festkörper und sein Verhalten kann durch das Hooksche Gesetz beschrieben werden:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{Gleichung 2-10}$$

In diesem Fall ist die Scherspannung der Scheramplitude γ direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als Schubmodul G . Sie ist ein Maß für den elastischen Widerstand des Materials gegen die aufgezwungene Verformung.

Die Antwort des Materials auf die aufgezwungene Verformung ist abhängig von der Zeit, der Frequenz und der Deformationsamplitude. Anhand von Abb. 2-8 sieht man, daß in diesem Bereich zwischen linearer und nicht-linearer Viskoelastizität unterschieden wird. Im linearen Regime ist der Schermodul $G(t)$ unabhängig von der angelegten Scheramplitude γ . Es gilt:

$$\tau(t) = G(t) \cdot \gamma \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Gelangt man in den Bereich der nicht-linearen Deformation viskoelastischer Materialien, so ist der Schermodul selbst eine Funktion der Scheramplitude.

Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung von viskoelastischem Verhalten wie das Voigt-Kelvin oder das Maxwell Modell [61]. Hier versucht man die Modelle von Newton (Viskosität) und Hook (elastische Feder) so zu kombinieren, daß sie die Eigenschaften realer viskoelastischer Materialien in guter Näherung wiedergeben. Die Feder und der Kolben werden dabei in Reihe und in Serie geschaltet und man bestimmt die Schubspannung oder die Dehnung des Gesamtsystems.

Die Zeitabhängigkeit der Viskoelastizität beruht auf unterschiedlichen Relaxationsmechanismen im Polymer, welche auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Im

linearen Bereich der Viskoelastizität herrscht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Scheramplitude und der meßbaren Spannung des Polymers, wodurch man die Zeitabhängigkeit der Dynamik bestimmen kann. Im folgenden betrachtet man das linear viskoelastische Verhalten unter oszillatorischer Verscherung. Dabei gilt für die Scheramplitude $\gamma(t)$:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t), \text{ wobei:} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

$$\gamma_0 = \frac{\Delta}{h}$$

Δ ist die maximale seitliche Auslenkung der Probe aus der Ruhelage, h ist die Probendicke, ω ist die Winkelgeschwindigkeit der Scherung und t die Zeit. Aufgrund der Viskoelastizität des Materials ist die Scherspannung gegenüber der Scheramplitude um den Phasenwinkel δ verschoben:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Die Anwendung des Additionstheorems formt die obige Gleichung folgendermaßen um:

$$\tau(t) = \underbrace{\tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos \delta}_{\tau'(t)} + \underbrace{\tau_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin \delta}_{\tau''(t)} = \tau'(t) + \tau''(t) \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Der erste Term (τ') der obigen Gleichung ist mit der Scheramplitude in Phase, während der zweite Term (τ'') gegenüber der Scheramplitude um $\pi/2$ verschoben ist. Bei der Angabe des Schermoduls in komplexer Schreibweise vereinfacht sich die Darstellung. Mit $\gamma^* = \gamma_0 \cdot e^{i\omega \cdot t}$ und $\tau^* = \tau_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \delta)}$ folgt:

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + G''(\omega) = \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0} \cdot \cos \delta + i \cdot \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad \text{Gleichung 2-15}$$

G^* wird als komplexer, G' (Realteil) als frequenzabhängiger Speicher- und G'' (Imaginärteil) als frequenzabhängiger Verlustmodul bezeichnet. Der Speichermodul G' ist ein Maß für die Elastizität eines Stoffes, während der Verlustmodul G'' die entsprechende Viskosität wiedergibt. Analog läßt sich auch die Viskosität in einer komplexen Schreibweise formulieren:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \eta'(\omega) + i \cdot \eta''(\omega) = \underbrace{\frac{G''}{\omega}}_{\eta'} + i \underbrace{\frac{G'}{\omega}}_{\eta''} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Dabei repräsentieren η' und η'' den viskosen und den elastischen Anteil der Viskosität. Eine wichtige Größe stellt auch der Verlusttangens $\tan \delta$ dar. Er ist als Quotient aus dem Verlustmodul G'' und dem Speichermodul G' definiert:

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Gleichung 2-17}$$

Überwiegen die elastischen Eigenschaften des Materials, so ist $\tan \delta < 1$. Bestimmen hauptsächlich die viskosen Anteile die Stoffeigenschaften, so ist $\tan \delta > 1$.

Während die Dynamik eines Polymers mehrere Dekaden in der Frequenz umfaßt, so ist experimentell typischerweise nur ein kleines Frequenzfenster (bsp.: 0,01 - 10 Hz) zugänglich. Das gesamte Frequenzspektrum der Polymerdynamik erhält man mit Hilfe des „Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips“ (TTS, engl.: time-temperature-superposition). Dieses Prinzip besagt, daß eine relative Änderung der Meßtemperatur einen ähnlichen Effekt auf mechanische Größen hat wie die relative Änderung der Meßfrequenz. In dem begrenzten experimentell zugänglichen Frequenzbereich führt man deshalb dynamisch-mechanische Experimente bei verschiedenen Temperaturen durch und überlagert nachher die einzelnen Kurven zu einer Gesamtkurve, welche man auch als „Masterkurve“ bezeichnet. Dabei wählt man eine Referenzkurve der Temperatur T_{ref} und verschiebt die restlichen Kurven ausschließlich parallel zur Frequenzachse um den „shift-Faktor“ a_T . Die erhaltene Masterkurve umspannt nun einen Frequenzbereich von mehreren Dekaden. Die von Williams, Landel und Ferry empirisch aufgestellte WLF-Gleichung basiert auf einer Betrachtung des freien Volumens [61] und gibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem „shift-Faktor“ a_T wieder:

$$\log a_T = \frac{-k_1 \cdot (T - T_{ref})}{k_2 + (T - T_{ref})}$$

Gleichung 2-18

k_1 und k_2 sind polymerspezifische Konstanten. Das „Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip“ gilt nur für einfache Topologien bei denen die im Polymer auftretenden Relaxationsprozesse eine ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweisen und im betrachteten Temperaturbereich keine Phasenübergänge vorliegen. Abb. 2-9 zeigt eine typische Masterkurve für ein Homopolymer.

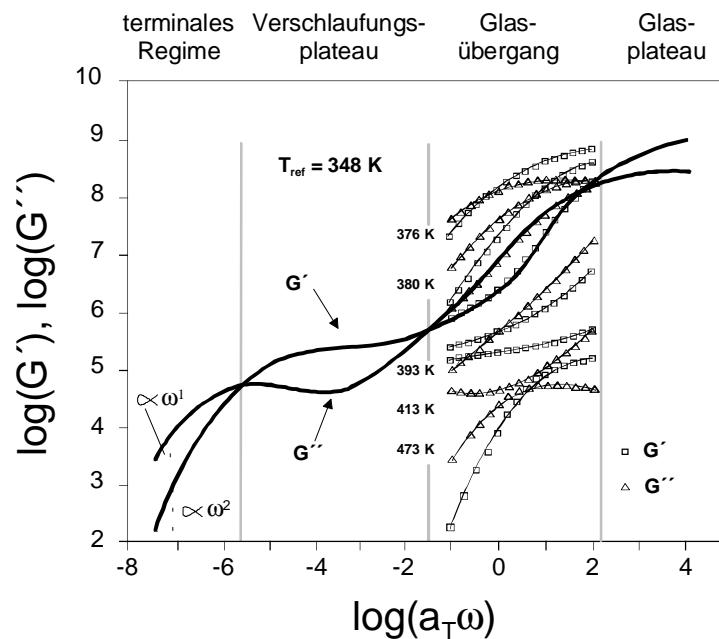


Abb. 2-9 Masterkurve eines Polystyrol - Homopolymers ($M_w \approx 200.000$ g/mol), einschließlich der unverschobenen Originalwerte.

Die offenen Symbole in Abb. 2-9 zeigen die Einzelmessungen im experimentell zugänglichen Frequenzbereich. Durch das Verschieben dieser Kurven parallel zur Abszisse („shiften“) entstehen die dicken durchgezogenen Linien. Diese stellen die Entwicklung des Speicher- und des Verlustmoduls G' und G'' in der Masterkurve über einige Dekaden der Frequenz dar. Wie man in der Abbildung erkennen kann, unterteilt man vier Frequenzbereiche. Die ersten beiden Bereiche bei hohen Frequenzen bestehen aus dem Glasübergang und dem Glasplateau. Im Glasplateau verhält sich das Polymer glasartig wie ein elastischer Festkörper, während im Übergangsregime der Speichermodul aufgrund lokaler Segmentbeweglichkeiten stark abfällt und die Viskosität die Dynamik bestimmt. Für Polymere mit einem Molekulargewicht über

dem kritischen Wert für Verschlaufungen folgt bei kleineren Frequenzen (entsprechend höhere Temperaturen) im Anschluß an den Glasübergang das Verschlaufungsplateau. Aufgrund von Verschlaufungseffekten können die Polymerketten hier nicht frei relaxieren, wodurch die Elastizität die Polymerdynamik bestimmt. Je höher das Molekulargewicht ist, desto ausgeprägter zeigt sich dieser Effekt. Bei noch niedrigeren Frequenzen, im sogenannten terminalen Regime, können die Ketten als Ganzes frei relaxieren und für den Speicher- und den Verlustmodul gelten die folgenden Grenzbeziehungen:

$$\begin{aligned} G' &\propto \omega^2 \\ G'' &\propto \omega \end{aligned} \qquad \text{Gleichung 2-19}$$

Man bezeichnet diese Abhängigkeit auch als „terminales Verhalten“ bei linearen Polymerketten.

2.3.2 FT-Rheologie

In Abb. 2-8 haben wir bereits gesehen, daß sich die Viskoelastizität polymerer Materialien prinzipiell in einen linearen und einen nicht-linearen Bereich unterteilen läßt. Die FT-Rheologie beschäftigt sich mit der Quantifizierung der in einem rheologischen Experiment auftretenden nicht-linearen Anteile. Die mathematischen Konzepte der FT-Rheologie wurden bereits veröffentlicht [9,64-67] und werden im folgenden nur im Überblick wiedergegeben.

Newtonische Flüssigkeiten (siehe Gleichung 2-9) besitzen eine Viskositätskonstante η , welche von der angelegten Scherrate $\dot{\gamma}$ unabhängig ist. Gelangt man in den Bereich nicht-linearer Viskosität, so wird die Viskosität eine Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$. Für den Fall geringer Nichtlinearität kann man die Viskositätskonstante als eine Taylorentwicklung mit „geraden Termen“ in Bezug auf die Scherrate darstellen:

$$\eta = \eta_0 + a \cdot \dot{\gamma}^2 + b \cdot \dot{\gamma}^4 \dots \qquad \text{Gleichung 2-20}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Newtonsche Gleichung ein, so erhält man:

$$F(t) \propto (\eta_0 + a \cdot \gamma^2 + b \cdot \gamma^4 \dots) \dot{\gamma}$$

$$\dot{\gamma} \propto e^{i\omega_1 t}$$

Gleichung 2-21

$$F(t) \propto (\eta_0 + a \cdot e^{i2\omega_1 t} + b \cdot e^{i4\omega_1 t} \dots) e^{i\omega_1 t}$$

$$F(t) \propto \eta_0 \cdot e^{i\omega_1 t} + a \cdot e^{i3\omega_1 t} + b \cdot e^{i5\omega_1 t} \dots$$

Zur Vereinfachung wurde hierbei eine komplexe Schreibweise für die Scherrate verwendet.

In einem oszillatorischen Experiment mit der Anregungsfrequenz ω_1 ermittelt die Fouriertransformation die Intensitäten und Phasen des gemessenen Drehmomentes bezüglich der Frequenzen $3\omega_1$, $5\omega_1$, $7\omega_1$, usw. in einem Frequenzspektrum $I(\omega)$. Die relative Intensität dieser ungeraden Obertöne bezüglich der Intensität der Anregungsfrequenz charakterisiert das nicht-lineare Verhalten einer Probe. In dieser Arbeit wird das Verhältnis $I(3\omega_1)/I(\omega_1)$ der Intensität des dritten Obertons zur Intensität des Grundtons als einziges Maß für die nicht-lineare Antwort genutzt. Zur Vereinfachung wird definiert: $I(3\omega_1)/I(\omega_1) \equiv I_3/I_1$.

Die Fourier-Transform-Rheologie wurde bereits erfolgreich zur Quantifizierung der nicht-linearen mechanischen Antwort eines Materials auf eine oszillatorische Verscherung eingesetzt [27,68-70].

2.3.3 Rheometer

Die Art des verwendeten Rheometers zur rheologischen Charakterisierung von Polymeren richtet sich nach dem Ziel des Experiments. In der vorliegenden Arbeit wurden ein Rotationsrheometer und ein Hochdruckkapillarviskosimeter benutzt, deren Eigenschaften nun erläutert werden.

Rotationsrheometer

Abb. 2-10 zeigt den schematischen Aufbau eines Rotationsrheometers. Der Motor führt eine oszillatorische Bewegung mit der Kreisfrequenz ω um den Drehwinkel θ aus. Das durch die Scherung der Probe auftretende zeitabhängige Drehmoment wird von einem Drehmomentaufnehmer („Transducer“) gemessen. Die rheologischen Kenngrößen werden aus

den gemessenen Drehmomenten berechnet. Befindet sich im Rheometer eine Geometrie aus zwei parallelen Platten, so ist die Scheramplitude γ an einem Punkt der Probe eine Funktion des Abstandes r zur Probenmitte. Diesen Sachverhalt beschreibt die folgende Gleichung:

$$\gamma(r) = \frac{\theta \cdot r}{h} \quad \text{Gleichung 2-22}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die Scheramplitude γ in der Probenmitte den Wert Null besitzt und am Rand der Probe ($r = R$) den maximalen Wert γ_R erreicht.

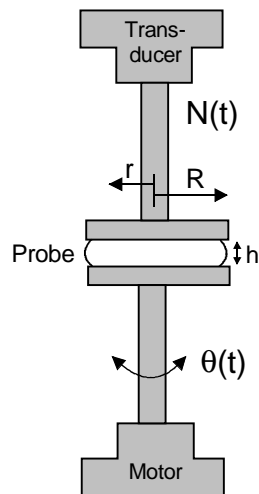


Abb. 2-10 Schematische Zeichnung eines Rotationsrheometers mit dem Radius R der Probe, einem beliebigen Abstand r von der Probenmitte, der Probendicke h und dem Drehwinkel θ .

Bei der Verwendung einer Geometrie, welche aus einem Konus und einer Platte besteht, existiert diese ortsabhängige Scheramplitude nicht, und die Probe wird an jedem beliebigen Punkt der gleichen Scherrate ausgesetzt.

Hochdruckkapillarviskosimeter

Abb. 2-11 zeigt eine schematische Zeichnung eines Hochdruckkapillarviskosimeters (HKV) mit Schlitzgeometrie. Die Probe wird hier mittels eines Stempels durch eine Düse gedrückt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Extrusion.

Für die Aufnahme einer nicht korrigierten „scheinbaren“ Fließkurve gilt für die Berechnung der scheinbaren Scherrate $\dot{\gamma}_{app}$ folgender Zusammenhang [71]:

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{6 \cdot V / t}{b \cdot h^2} \quad \text{Gleichung 2-23}$$

Hierbei ist b die Schlitzbreite, h die Schlitzhöhe und V der Volumendurchsatz des Materials in der Zeit t .

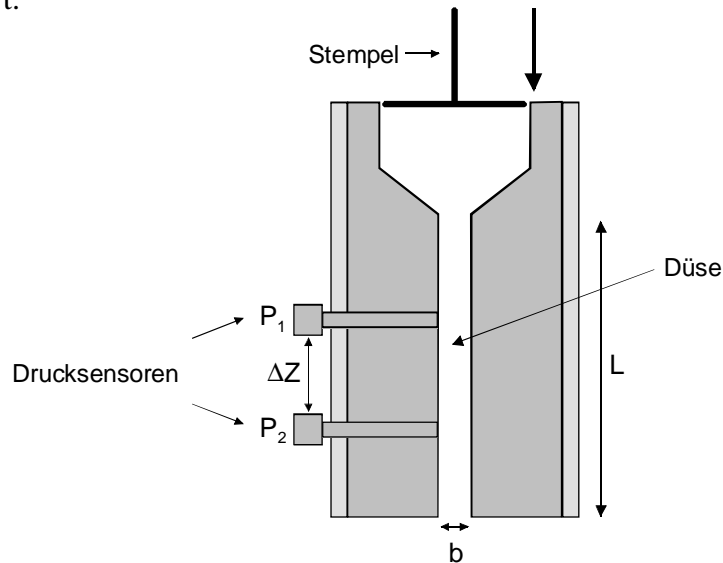


Abb. 2-11 Schematische Darstellung eines Hochdruckkapillarviskosimeters mit der Schlitzbreite b , der Düsenlänge L und den Drucksensoren P_1 und P_2 , welche im Abstand Δz positioniert sind.

Die scheinbare Scherspannung τ_{app} errechnet sich aus dem Druckverlust ($\Delta p = p_1 - p_2$) zwischen den beiden Drucksensoren P_1 und P_2 und dem Abstand der Drucksensoren Δz wie folgt:

$$\tau_{app} = \frac{h}{2} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta z} \quad \text{Gleichung 2-24}$$

In Abb. 2-12 ist das parabelförmige Geschwindigkeitsprofil einer Flachslochdüse dargestellt.

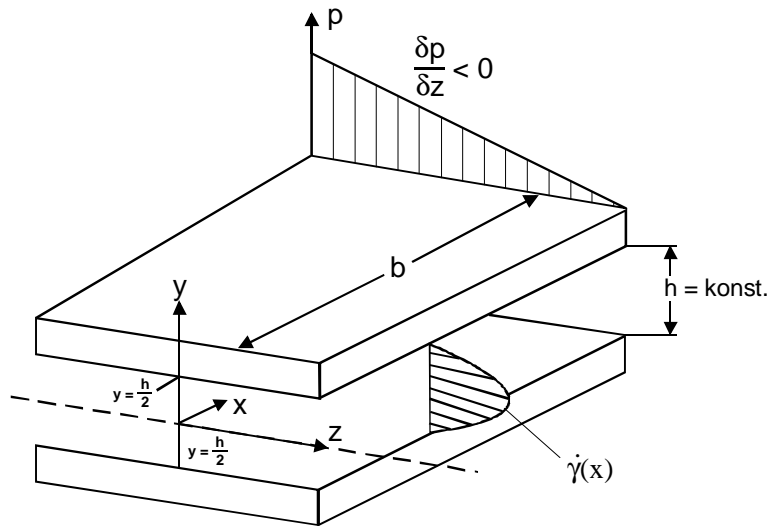


Abb. 2-12 Geschwindigkeitsprofil in einer Flachschriftzue bei linearem Druckabfall, unendlicher Breite und idealem Verhalten.

Im kommenden Abschnitt wird die Scherung γ hergeleitet, welche in einer Flachschriftzue herrscht [71]. Dabei geht man von den folgenden Annahmen aus:

- Es liegt eine laminare Schichtenstromung vor.
- Die Trägheits- und Gravitationskräfte sind vernachlässigbar.
- Im gesamten Strömungskanal herrscht eine einheitliche Temperatur.
- Das Material haftet an den Kanalwänden.
- Die strömende Flüssigkeit verhält sich wie ein Kontinuum.

Aus den Komponentengleichungen des Impulssatzes erhält man für den vorliegenden Fall:

$$\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Durch Integration ergibt sich für die Schubspannung τ_{yz} :

$$\tau_{yz} = y \cdot \frac{\partial p}{\partial z} + C_1 \quad \text{Gleichung 2-26}$$

Da an der Stelle $y = 0$ die Schubspannung $\tau = 0$ ist, folgt $C_1 = 0$.

Nach dem Potenzansatz von Oswald / de Waele gilt für den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit:

$$\frac{\partial v_z}{\partial y} = \gamma(y) = \Phi \cdot \tau_{yz}^m \quad \text{Gleichung 2-27}$$

Bei diesem Fließgesetz ist Φ die Fluidität des Mediums und m der Fließexponent. Durch Kombination mit Gleichung 2-26 und anschließende Integration erhält man die Geschwindigkeitsverteilung:

$$v_z(y) = \frac{\Phi}{(m+1)} \cdot y^{m+1} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^m + C_2 \quad \text{Gleichung 2-28}$$

Aus den Randbedingungen

$$\text{Bei } y = \frac{h}{2} \text{ gilt: } v_z = 0$$

Gleichung 2-29

$$\text{Bei } y = 0 \text{ gilt: } \frac{\partial v_z}{\partial y} = 0$$

erhält man C_2 und Gleichung 2-28 kann umgeformt werden zu:

$$v_z(y) = \frac{\Phi}{(m+1)} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^m \cdot \left(\frac{h}{2} \right)^{m+1} \cdot \left[\left(\frac{2y}{h} \right)^{m+1} - 1 \right] \quad \text{Gleichung 2-30}$$

Die maximale Geschwindigkeit tritt an der Stelle $y = 0$ auf und beträgt:

$$v_0 = -\frac{h}{2} \cdot \frac{\Phi}{(m+1)} \cdot \left(\frac{h}{2} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \right)^m \quad \text{Gleichung 2-31}$$

Damit geht Gleichung 2-30 in die folgende Form über:

$$v_z(y) = v_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{2y}{h} \right)^{m+1} \right] \quad \text{Gleichung 2-32}$$

Für den Volumendurchsatz \dot{V} gelten die folgende Gleichungen:

$$\dot{V} = 2b \cdot v_0 \cdot \int_0^{\frac{h}{2}} \left[1 - \left(\frac{2y}{h} \right)^{m+1} \right] \cdot dy \quad \text{Gleichung 2-33}$$

oder

$$\dot{V} = \frac{(m+1)}{(m+2)} \cdot b \cdot v_0 \cdot h \quad \text{Gleichung 2-34}$$

Mit Gleichung 2-31 folgt:

$$\dot{V} = \frac{-2}{(m+2)} \cdot b \cdot \Phi \cdot \left(\frac{h}{2} \right)^{m+2} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^m \quad \text{Gleichung 2-35}$$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} ergibt sich aus dem vorgegebenen Volumendurchsatz \dot{V} und der durchströmten Kanalquerschnittsfläche $A = b \cdot h$ zu:

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}}{b \cdot h} \quad \text{Gleichung 2-36}$$

oder unter Einbeziehung von Gleichung 2-35 :

$$\bar{v} = - \frac{\Phi}{(m+2)} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^m \cdot \left(\frac{h}{2} \right)^{m+1} \quad \text{Gleichung 2-37}$$

Mit \bar{v} gehen Gleichung 2-27 und Gleichung 2-30 über in:

$$\frac{\partial v_z}{\partial y} = \gamma(y) = -\frac{2\bar{v}}{h} \cdot (m+2) \cdot \left(\frac{2y}{h}\right)^m \quad \text{Gleichung 2-38}$$

$$v_z(y) = \frac{(m+2)}{(m+1)} \cdot \bar{v} \cdot \left[1 - \left(\frac{2y}{h}\right)^{m+1}\right] \quad \text{Gleichung 2-39}$$

Für das Verweilzeitspektrum \bar{t}_v folgt:

$$\bar{t}_v = \frac{L}{v_z(y)} = \frac{L}{\bar{v}} \cdot \frac{(m+1)}{(m+2)} \cdot \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{2y}{h}\right)^{m+1}\right]} \quad \text{Gleichung 2-40}$$

wobei: L = Länge des Flachschlitzes

Die Scherung γ ist gegeben durch:

$$\gamma(y) = \dot{\gamma}(y) \cdot t(y) = -(m+1) \cdot \frac{\frac{2L}{h} \cdot \left(\frac{2y}{h}\right)^m}{\left[1 - \left(\frac{2y}{h}\right)^{m+1}\right]} \quad \text{Gleichung 2-41}$$

Der Fließexponent m läßt sich aus der Steigung der scherratenabhängigen Viskositätskurve bestimmen. Aus Gleichung 2-27 und $\eta = \tau_{yz} / \dot{\gamma}$ folgt nach dem Logarithmieren:

$$\log \eta = C_3 + \left(\frac{1}{m} - 1\right) \cdot \log \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 2-42}$$

Hierbei ist C_3 eine Konstante.

2.4 Kleinwinkelröntgenstreuung

Neben der Neutronen- und der Lichtstreuung [72,73] ist die Röntgenstreuung eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden regulärer kondensierter Materie [74-77]. Man teilt die Röntgenstreuung in zwei Klassen mit unterschiedlichem Streuwinkelbereich ein. Bei der Kleinwinkelstreuung (engl. *small angle X-ray scattering* - SAXS) untersucht man die Streuintensität in einem Streuwinkelbereich $2\theta \leq 5^\circ$, während bei der Weitwinkelstreuung (engl. *wide angle X-ray scattering* - WAXS) die Streuintensität in einem Streuwinkelbereich von $2\theta \geq 5^\circ$ detektiert wird. Das Hauptanwendungsgebiet der Weitwinkelstreuung liegt in der Aufklärung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer Festkörper auf atomarer Ebene. Durch den kleineren Streuwinkelbereich ermöglicht die Kleinwinkelstreuung hingegen die Analyse von Strukturen auf einer größeren Längenskala. Da sich die Periodizitäten der Blockcopolymermorphologien auf dieser Längenskala befinden (1-100 nm), ist die Kleinwinkelröntgenstreuung geeignet, um diese Morphologien zu untersuchen [74]. Die zweidimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung erlaubt es, neben der Symmetrie auch die makroskopische Orientierung der Morphologie zu untersuchen.

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der Kleinwinkelröntgenstreuung unter besonderer Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente an lamellaren Blockcopolymeren vorgestellt.

2.4.1 Strukturfaktor und Formfaktor

In einem Röntgenstreuexperiment findet eine elastische Streuung der Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Atome statt. In Blockcopolymeren besitzen die Monomersorten unterschiedliche Elektronendichten. Durch die Ausbildung der Mikrophasenseparation (siehe 2.1.3) entsteht daher eine periodische Elektronendichteverteilung im Material. Durchdringt ein Röntgenstrahl die Probe so entstehen konstruktive Interferenzen der Streustrahlung, welche mit Hilfe des Detektors analysiert werden können. Einen typischen Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes zeigt Abb. 2-13.

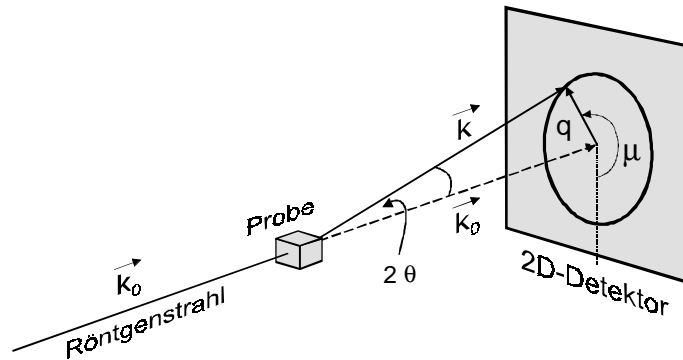


Abb. 2-13 Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperimentes.

k_0 ist der Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls (Primärstrahl), während k den elastisch gestreuten Röntgenstrahl bezeichnet. 2θ und μ repräsentieren den Streuwinkel und den azimuthalen Winkel. Bei der Kleinwinkelstreuung kann man inelastische Streuprozesse (Compton - Streuung) vernachlässigen, wodurch gilt: $|\vec{k}|_0 = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$

Den Streuvektor \vec{q} erhält man aus der Differenz der Wellenvektoren des Primärstrahls und des gestreuten Strahls. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ergibt sich [74]:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad \text{Gleichung 2-43}$$

wobei: λ = Wellenlänge des Primärstrahls (hier: $\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 0,154 \text{ nm}$)

Die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls ergibt sich zu:

$$I(\vec{q}) = I_e \cdot |A(\vec{q})|^2 \quad \text{Gleichung 2-44}$$

Dabei ist $A(\vec{q})$ die Amplitude der gestreuten Einzelwellen und I_e die von einem Elektron ausgehende Streuintensität, welche definiert ist als:

$$I_e = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad \text{Gleichung 2-45}$$

I_0 ist die Intensität des Primärstrahls und R ist der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor. Der Ausdruck e^2 / mc^2 beschreibt den klassischen Elektronenradius, wobei e die Ladung, m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Der letzte Term in Gleichung 2-45 entspricht dem Polarisationsfaktor und kann für Kleinwinkelröntgenstreuexperimente gleich 1 gesetzt werden.

In einer Probe wird jedes Elektron zu einer Quelle gestreuter Strahlung, deren Intensität durch Gleichung 2-45 gegeben ist. Aus diesen einzelnen Wellen baut sich dann durch konstruktive Interferenz der gestreute Strahl auf. Dabei addieren sich die Amplituden der gestreuten Einzelwellen zur Gesamtamplitude. Setzt man eine kontinuierliche Verteilung der Streuzentren voraus und führt man die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ als Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit am Ort \vec{r} ein, so läßt sich folgende Gleichung zur Beschreibung von $A(\vec{q})$ aufstellen:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \cdot dV \quad \text{Gleichung 2-46}$$

wobei: V = Streuvolumen

Man erkennt bei der Betrachtung der Gleichung 2-46, daß die Streuamplitude die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung ist.

Die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ kann als Faltung der differentiellen Elektronendichte innerhalb einer bestimmten Domäne $\delta\rho(\vec{r})$ mit einer Anzahl von δ -Funktionen $\Delta(\vec{r})$, die sich jeweils im Mittelpunkt einer Domäne befinden, aufgefaßt werden. Es ergibt sich:

$$\rho(\vec{r}) = \delta\rho(\vec{r}) \otimes \Delta(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 2-47}$$

Die Fouriertransformierte eines Faltungsprodukts zweier Funktionen ist gleich dem gewöhnlichen Produkt der Fouriertransformierten dieser Funktionen. Man erhält demnach aus Gleichung 2-46 unter Berücksichtigung von Gleichung 2-47 den folgenden Ausdruck für die Streuamplitude:

$$A(\vec{q}) = \int_V \delta\rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot dV \cdot \int_V \Delta(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot dV \quad \text{Gleichung 2-48}$$

Aus Gleichung 2-44 folgt für die Streuintensität:

$$I(\vec{q}) \propto |A(\vec{q})|^2 = |F(\vec{q})|^2 \cdot S(\vec{q}) \quad \text{Gleichung 2-49}$$

Die Streuintensität ist somit proportional zu dem Produkt aus $|F(\vec{q})|^2$ und $S(\vec{q})$. $|F(\vec{q})|^2$ bezeichnet man als Formfaktor und $S(\vec{q})$ als Strukturfaktor, welche in folgender Weise definiert sind:

$$|F(\vec{q})|^2 = \left| \int_V \delta\rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot dV \right|^2 \quad \text{Gleichung 2-50}$$

$$S(\vec{q}) = \left| \int_V \Delta(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot dV \right|^2 \quad \text{Gleichung 2-51}$$

Zur Darstellung des Formfaktors und des Strukturfaktors wird als Beispiel ein lamellares Diblockcopolymer, aufgebaut als Stapel aus N Lamellen der Langperiode L betrachtet (Abb. 2-14) [78]:

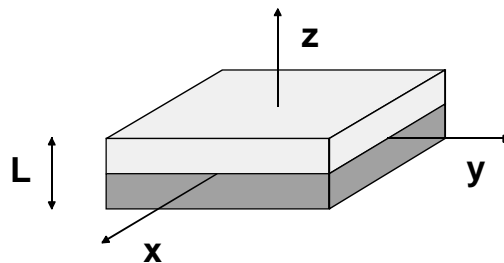


Abb. 2-14 Schematische Darstellung einer Lamelle der Langperiode L.

Die z-Richtung gibt hier die Lamellennormale an, während entlang der x- und der y-Richtung die Elektronendichte als konstant angenommen wird. Für dieses eindimensionale Problem ergibt sich $\Delta(\vec{r})$ zu:

$$\Delta(\vec{r}) = \Delta(z) = \sum_{n=0}^{N-1} \delta(z - n \cdot L) \quad \text{Gleichung 2-52}$$

wobei: $0 \leq n \leq N-1$ und $n \in \mathbb{Z}$

Die Fouriertransformierte einer Reihe von δ -Funktionen ist eine Reihe von e-Funktionen. Für den Strukturfaktor folgt durch Umformen der Reihe:

$$S(q_z) = \left| \int_0^{NL} \Delta(z) \cdot e^{-iq_z \cdot z} \right|^2 = \frac{\sin^2(q_z \cdot N \cdot L/2)}{\sin^2(q_z \cdot L/2)} \quad \text{Gleichung 2-53}$$

Bei $q_z = 2\pi k / L$ besitzt der Strukturfaktor Maxima, wobei k ein Element der ganzen Zahlen ist. Der Formfaktor $|F(\vec{q})|^2$ korreliert mit der Form einer einzelnen Domäne. Für die differentielle Elektronendichte in Richtung der z -Achse nimmt man ein symmetrisches Stufenprofil an. Damit ist:

$$\delta\rho(z) = \begin{cases} \Delta\rho & \text{für } 0 < z \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{für } \frac{L}{2} < z < L \end{cases} \quad \text{Gleichung 2-54}$$

wobei: $\Delta\rho$ = relativer Elektronendichtekontrast der beiden Phasen.

Die Fouriertransformierte eines symmetrischen Stufenprofils ist eine sinc-Funktion, wodurch sich der Formfaktor $|F(q_z)|^2$ wie folgt ergibt:

$$|F(q_z)|^2 = 4 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{\sin^2(q_z \cdot L/4)}{q_z^2} \quad \text{Gleichung 2-55}$$

Die obige Gleichung zeigt, daß der Formfaktor für $q_z = 2\pi k / L$ den Wert Null annimmt, wodurch nur Reflexe ungerader Ordnung im Streubild symmetrischer Blockcopolymer auftreten. Dies bezieht sich jedoch nur auf Blockcopolymer mit einer perfekt symmetrischen Mikrophasenseparation. Ist diese durch Schereinflüsse oder durch ein nicht optimales Blocklängenverhältnis gestört, so können auch Reflexe gerader Ordnung im Streubild erscheinen.

In den obigen Gleichungen haben wir ein stufenförmiges Profil der Mikrophase betrachtet. Dies bildet sich jedoch nur im Falle des SSL aus (siehe 2.1.3), während im WSL ein sinusförmiges Profil vorliegt. Daher soll nun auf den Formfaktor eines sinusförmigen

Elektronendichteprofiles eingegangen werden. Das sinusförmige Profil wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\rho(z) = \frac{\Delta\rho}{2} \left[1 + \sin\left(2 \cdot \pi \cdot \frac{z}{L}\right) \right] \quad \text{Gleichung 2-56}$$

Für den Formfaktor erhält man:

$$|F(q_z)|^2 = (\Delta\rho)^2 \cdot \left[\frac{1}{q_z^2} + \left(\frac{2\pi/L}{(2\pi/L)^2 - q_z^2} \right)^2 \right] \cdot \sin^2\left(\frac{q_z \cdot L}{2}\right) \quad \text{Gleichung 2-57}$$

Alle Reflexe – bis auf den Reflex 1. Ordnung – werden unterdrückt. Die Anzahl der Reflexe im Streudiagramm gibt somit einen Hinweis auf das Konzentrationsprofil der Elektronendichte im Blockcopolymer. Je größer die Anzahl der Reflexe höherer Ordnung ist, desto ausgeprägter ist der stufenförmige Charakter der Elektronendichteverteilung und desto schärfer ist die Grenzfläche zwischen den chemisch verschiedenen Blöcken.

Der obige Abschnitt bezieht sich lediglich auf die lamellare Morphologie. Auf mathematisch analoge Weise lassen sich auch die Formfaktoren anderer Symmetrien ableiten. Für monodisperse Kugeln und Zylinder (hexagonal) gilt [79,80]:

Kugeln: $|F(q)|^2 \propto \left(\frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2-58}$

wobei: R = Radius der Kugeln

Zylinder: $|F(q)|^2 \propto \left(\frac{J_1(qR)}{qR} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2-59}$

wobei: R = Radius der Zylinder

J_1 = erste Bessel-Funktion

Besitzen die Systeme Abweichungen vom Idealfall (bsp. Breitenverteilung der Kugeln), so führt dies meist zur Verschmierung der Maxima. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der

Strukturfaktor für das Auftreten von Reflexen bei bestimmten q-Werten verantwortlich ist, während der Formfaktor Auskunft über die relative Intensität der Reflexe gibt.

2.4.2 Bragg'sche Bedingung

Die Streuwinkel maximaler Intensität (θ_{\max}) ergeben sich im Streubild gemäß der Bragg'schen Bedingung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta_{\max} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Gleichung 2-60}$$

wobei: d = räumliche Periodizität der streuenden Domänen

λ = Wellenlänge des Röntgenstrahls (hier: $\text{CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$)

Der Streuvektor q eines gebeugten Röntgenstrahls kann gemäß Gleichung 2-43 aus dem Streuwinkel θ berechnet werden.

Jede Morphologie bestimmter Symmetrie eines Blockcopolymeren besitzt einen charakteristischen Strukturfaktor und damit auch eine charakteristische Abfolge der auftretenden Röntgenstreureflexe. Anhand dieser Sequenz können daher Annahmen über die morphologische Beschaffenheit der Probe getroffen werden. Aus geometrischen Überlegungen folgt, daß für lamellare Morphologien Reflexe höherer Ordnung bei Streuvektoren ganzzahliger Vielfache des 1. Bragg-Reflexes q_0 auftreten:

$$q_0, 2q_0, 3q_0, 4q_0, \dots$$

Für andere Morphologien (Abb. 2-5) gilt entsprechend [84]:

Gyroid: $q_0, 3^{1/2}q_0, 4^{1/2}q_0, 7^{1/2}q_0, 8^{1/2}q_0, 10^{1/2}q_0, 11^{1/2}q_0, \dots$

Hexagonal: $q_0, 3^{1/2}q_0, 4^{1/2}q_0, 7^{1/2}q_0, 9^{1/2}q_0, \dots$

Kubisch flächenzentriert: $q_0, 3^{1/2}q_0, 4^{1/2}q_0, 8^{1/2}q_0, 11^{1/2}q_0, \dots$

Kubisch innenzentriert: $q_0, 2^{1/2}q_0, 3^{1/2}q_0, 4^{1/2}q_0, 5^{1/2}q_0, 6^{1/2}q_0, 7^{1/2}q_0, \dots$

Kubisch einfach: $q_0, 2^{1/2}q_0, 3^{1/2}q_0, 4^{1/2}q_0, 5^{1/2}q_0, 6^{1/2}q_0, 8^{1/2}q_0, \dots$

Die Langperiode L (Abb. 2-14) beschreibt die räumliche Periodizität der Streuelemente und entspricht für Lamellen der Periodizität d in der Bragg'schen Bedingung. Kombiniert man Gleichung 2-43 und Gleichung 2-60, so erhält man die Langperiode in einem lamellaren System zu:

$$L = \frac{2 \cdot \pi}{q_0} \quad \text{Gleichung 2-61}$$

2.4.3 Berechnung des Ordnungsparameters

In Abschnitt 2.1.4 wurde erläutert, daß ein Blockcopolymer in Abwesenheit äußerer Kräfte eine mikroskopische Ordnung besitzt. In kleinen Bereichen liegt eine Vorzugsorientierung vor, während sich die Mikrophasen makroskopisch betrachtet in einem isotropen Zustand befinden. Führt man an einer solchen Probe ein 2-dimensionales Röntgenstreuexperiment durch, so treten im Streubild sogenannte Debye-Scherrer-Ringe auf, welche mit zunehmender makroskopischer Orientierung in sichelförmige Reflexe übergehen. Abb. 2-15 zeigt die schematische Zeichnung eines makroskopisch isotropen und eines orientierten Diblockcopolymers lamellarer Morphologie.

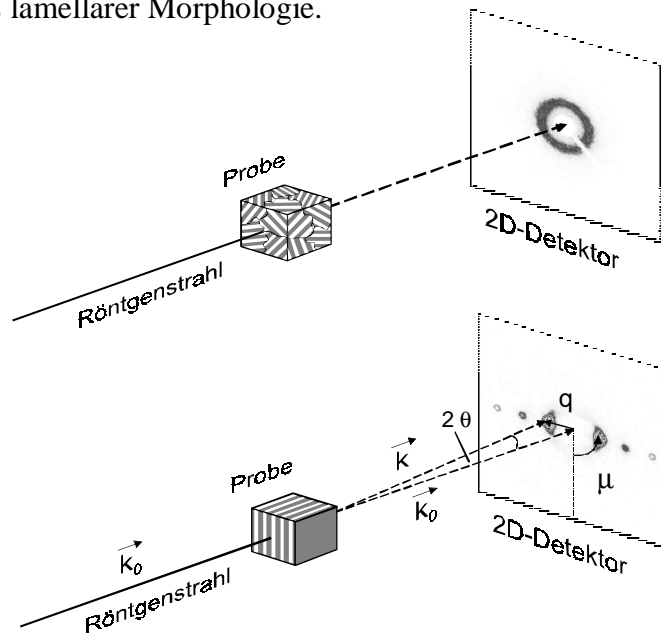


Abb. 2-15 2D-SAXS Diffraktogramme eines polykristallinen und eines makroskopisch orientierten symmetrischen Diblockcopolymers.

Die azimuthale Breite $\Delta\mu$ des Streureflexes ist ein Maß für den Orientierungsgrad der Probe. Der Ordnungsparameter einer lamellaren Probe kann mathematisch durch eine 2 dimensionale

Wahrscheinlichkeitsverteilung $\omega(\Omega)$ (Ω = Raumwinkel) des Einheitsvektors der Lamellen beschrieben werden [81]. Der Streureflex ist dabei eine Projektion der Wahrscheinlichkeitsverteilung auf eine Ebene senkrecht zur Richtung des Primärstrahls (Detektor-Ebene). Diese Projektion kann durch eine 1 dimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mu)$ ausgedrückt werden, wobei μ den Projektionswinkel des Einheitsvektors der Lamellen auf der Detektor-Ebene darstellt (vgl. Abb. 2-13). $\rho(\mu)$ kann als eine Summe von Legendre-Polynomen formuliert werden [74]:

$$\rho(\mu) = \sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \langle P_n(\cos \mu) \rangle P_n(\cos \mu) \quad \text{Gleichung 2-62}$$

Aus Symmetriegründen sind nur die Amplituden der Legendre-Polynome gerader Ordnung von Null verschieden. $\rho(\mu)$ ist normiert und der Vorfaktor $(n + 1/2)$ normiert die orthogonalen Funktionen. Die mittlere Amplitude des Legendre-Polynoms n-ter Ordnung ergibt sich zu:

$$\langle P_n(\cos \mu) \rangle = \int_0^{\pi} \rho(\mu) P_n(\cos \mu) \sin \mu d\mu \quad \text{Gleichung 2-63}$$

Die Änderung der Streuintensität mit der Orientierung unter einem konstanten Streuwinkel wird durch $I(\mu)$ beschrieben. Überführt man die Orientierungsverteilung $P(\mu)$ in eine direkt meßbare Intensitätsverteilung $I(\mu)$, so folgt aus Gleichung 2-63 nach Normierung:

$$\langle P_n(\cos \mu) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} I(\mu) P_n(\cos \mu) \sin \mu d\mu}{\int_0^{\pi} I(\mu) \sin \mu d\mu} = \frac{I_n}{I_0} \quad \text{Gleichung 2-64}$$

Zur quantitativen Beschreibung des Orientierungsgrades wurde in dieser Arbeit der Ordnungsparameter $\langle P_2(\cos \mu) \rangle$ berechnet:

$$\langle P_2(\cos \mu) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} I(\mu) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \mu - 1) \right] \sin \mu d\mu}{\int_0^{\pi} I(\mu) \sin \mu d\mu} \quad \text{Gleichung 2-65}$$

Die Berechnung von $\langle P_2 \rangle$ ist strenggenommen auf uniaxiale Symmetrien beschränkt, welches unter starker Verscherung nicht gegeben ist. Trotzdem ist die Berechnung eines Ordnungsparameters sinnvoll, da in dieser Arbeit auch ein Vergleich der Orientierungsgrade der Mikrophasenstrukturen durchgeführt werden sollte.

Neben der Bestimmung des Ordnungsgrades aus der azimuthalen Verteilung der Streuintensität kann man anhand der Schärfe des Peaks auf die Zahl der korrelierten Lamellen schließen. Solche Untersuchungen konnten in der vorliegenden Arbeit aufgrund experimenteller Beschränkungen nicht durchgeführt werden.

Unter Schereinwirkung kann eine lamellare Morphologie gemäß Abb. 5-3 drei Orientierungsrichtungen relativ zum angelegten Scherfeld annehmen. Im Fall der Reorientierungsversuche in Abschnitt 5.2 bestand die aus der Verscherung resultierende Struktur aus einer Überlagerung senkrecht und parallel orientierter Lamellen. Diese „bimodale Orientierungsverteilung“ wurde anhand von Röntgenstreureflexen in radialer Richtung an dem der Probenmitte entnommenen Streifen (vgl. Abb. 8-2) untersucht. Integriert man einen solchen 2-dimensionalen Streureflex über den Streuwinkel 2θ (vgl. Abb. 2-15), so enthält die entstandene Streukurve über den gesamten Bereich des Winkels μ vier Intensitätsmaxima. Je zwei dieser Maxima repräsentieren eine unterschiedliche Orientierung und können sich je nach Halbwertsbreite auch überlagern. Ein solcher Fall ist in Abb. 2-16 schematisch dargestellt.

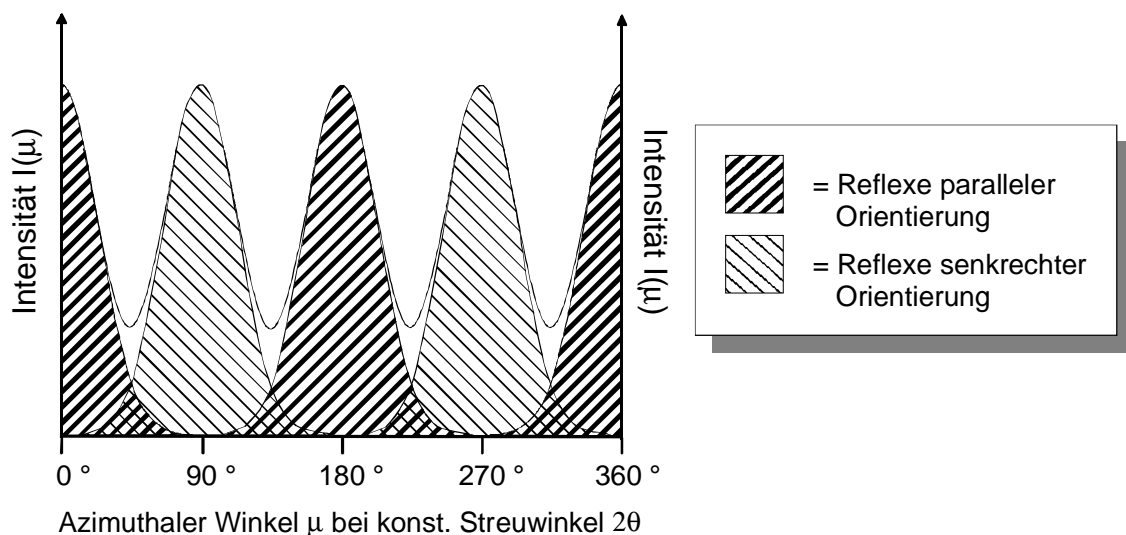


Abb. 2-16 Schematische Darstellung von vier sich überschneidenden Streureflexen gleicher Intensität als Funktion des azimuthalen Winkels; jede zwei Maxima korrelieren mit einer Vorzugsrichtung des Einheitsvektors der Lamellen.

Um in diesem Falle eine quantitative Auswertung durchzuführen, wurden die Einzelreflexe mit Hilfe einer Gauß-Funktion angepaßt. Die Flächen dieser Gauß-Funktionen wurden durch Integration ermittelt und ins Verhältnis gesetzt. Dies ist ein Maß für den relativen Anteil der Vorzugsorientierungen zueinander. Ein eventuell vorhandener Untergrund – durch einen isotropen Anteil der Lamellen verursacht – muß vor der Berechnung der Gauß-Funktionen abgezogen werden. Ferner ist zu beachten, daß aufgrund von Schwankungen in der Probendicke nur Reflexe innerhalb eines Streubildes ins Verhältnis gesetzt werden können.

3 Charakterisierung der Systeme

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, bildet ein Blockcopolymer durch mikroskopische Phasenseparation der chemisch unterschiedlichen Monomerbausteine auf der Nanometerskala eine vom Volumenbruch der Komponenten abhängige charakteristische Morphologie aus. Mit Hilfe von Röntgenstreu Kurven und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen lassen sich diese Strukturen identifizieren. Diese Strukturanalysen im Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau der Polymere werden im folgenden Kapitel diskutiert. Ferner enthält das Kapitel Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Morphologien, die rheologische Charakterisierung in Form von Masterkurven und die Analyse der Glasübergangstemperaturen mittels DSC.

3.1 Industrielle Blockcopolymere

Im folgenden Abschnitt werden die industriellen Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymere behandelt, denen zur Vereinfachung der Nomenklatur Trivialnamen gegeben wurden. Die Bezeichnung „LN“ bezieht sich dabei auf ein lineares System, während „ST“ ein sternförmiges Polymer beschreibt. Dieser Angabe folgt eine Probennummer und eine Bezeichnung „-Sxx“, wobei „xx“ den Volumenanteil an Polystyrol in Prozent beschreibt. Dieser Volumenanteil bezieht sich auf die Mengenverhältnisse zwischen den Monomersorten Styrol und Butadien und wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Diese Werte werden in Tabelle 3-1 wiedergegeben. Das Gesamtmolekulargewicht der industriellen Polymere liegt je nach Probe zwischen 110.000 g/mol und 140.000 g/mol. Die in den grafischen Darstellungen gezeigten Blocklängen geben ein ungefähres Maß für das Molekulargewicht der Blöcke relativ zueinander an. Eine Übersicht über die chemischen Strukturen der industriellen Proben gibt Abb. 3-1.

Polymer	PS-Anteil [Vol-%]	1,4-PB-Anteil [Vol-%]	1,2-PB-Anteil [Vol-%]
LN1-S74	75	23	2
LN2-S74	70	27	3
LN3-S74	72	24	4
LN4-S65	58	37	5
ST1-S74	76	21	3
ST2-S74	75	23	2
ST3-S74	72	25	3

Tabelle 3-1: Volumenanteile der einzelnen Komponenten der industriellen Blockcopolymeren.

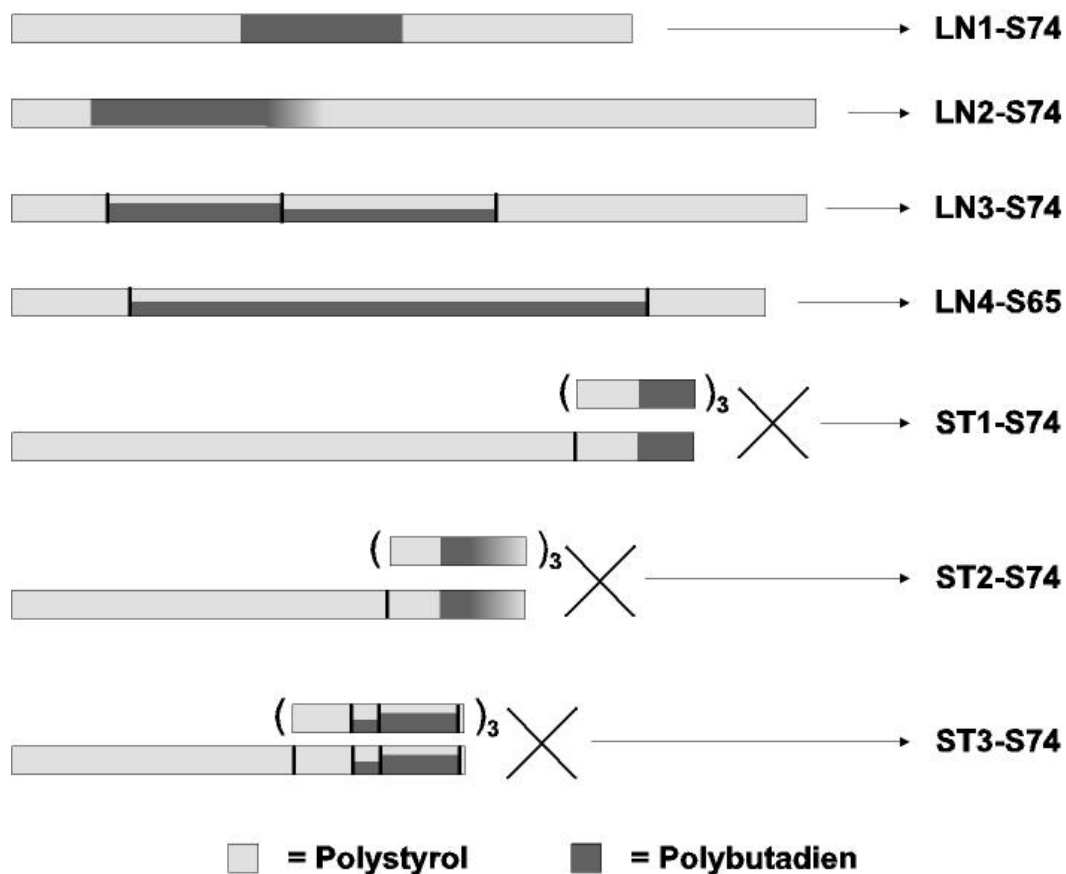


Abb. 3-1 Übersicht über die chemischen Strukturen der industriellen Blockcopolymeren. Polystyrol wird durch die hellgrauen Bereiche dargestellt, während die dunkelgrauen Bereiche Polybutadien symbolisieren.

Lediglich die Probe mit der Bezeichnung ST1-S74 wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

3.1.1 Glasübergangstemperaturen mittels DSC

Die Glasübergangstemperaturen der Weich- und Hartphasen wurden mittels DSC bestimmt. Eine Übersicht der Werte gibt die folgende Tabelle:

Polymer	T _g (Weichphase) [°C]	T _g (Hartphase) [°C]
LN1-S74	- 95	97
LN2-S74	- 53	101
LN3-S74	- 50	102
LN4-S65	- 34	ca. 70
ST1-S74	- 89	104
ST2-S74	- 79	104
ST3-S74	- 60	103

Tabelle 3-2: Glasübergangstemperaturen der Weich- und Hartphasen der industriellen Blockcopolymeren.

Bei der Betrachtung der obigen Tabelle korrelieren die Glasübergangstemperaturen sehr gut mit den chemischen Strukturen der industriellen Systeme. So nimmt der T_g der Weichphase mit zunehmender Einmischung an Polystyrol kontinuierlich zu. Während das Triblockcopolymer LN1-S74 einen T_g des reinen Polybutadiens von - 95 °C besitzt, beträgt der T_g des statistischen Mittelblocks bei dem System LN4-S65 bereits - 34 °C. Dazwischen befinden sich die anderen industriellen Blockcopolymeren gemäß des Verhältnisses zwischen Polybutadien und Polystyrol in ihrer Weichphase. Die Glasübergangstemperaturen der Hartphasen sind bei den unterschiedlichen Polymeren nahezu identisch. Eine Ausnahme bildet hier jedoch LN4-S65. Betrachtet man Abb. 3-1, so fällt auf, daß die Styrolblöcke hier gegenüber den anderen Blockcopolymeren deutlich verkürzt sind, woraus der geringere T_g resultiert.

3.1.2 Gleichgewichtsmorphologie

Probe LN1-S74

Bei Probe LN1-S74 handelt es sich um ein symmetrisches Blockcopolymer aus zwei Polystyrolblöcken und einem Polybutadienblock. Der chemische Aufbau des Polymers ist in Abb. 3-2 schematisch dargestellt.

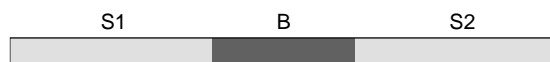


Abb. 3-2 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Industrieprobe LN1-S74

Die Styrolblöcke S1 und S2 besitzen dabei ein identisches Molekulargewicht bei einem Gesamt-molekulargewicht des Polymers zwischen 100 und 140 kg/mol. Betrachtet man den Volumenanteil an Polystyrol von 74 %, so müßte dieses Blockcopolymer laut Phasendiagramm in Abb. 2-3 – welches für lineare Di- und Multiblockcopolymer gilt – eine hexagonale Morphologie besitzen. Abb. 3-3 zeigt eine Streukurve und eine TEM-Aufnahme der verfilmten Probe.

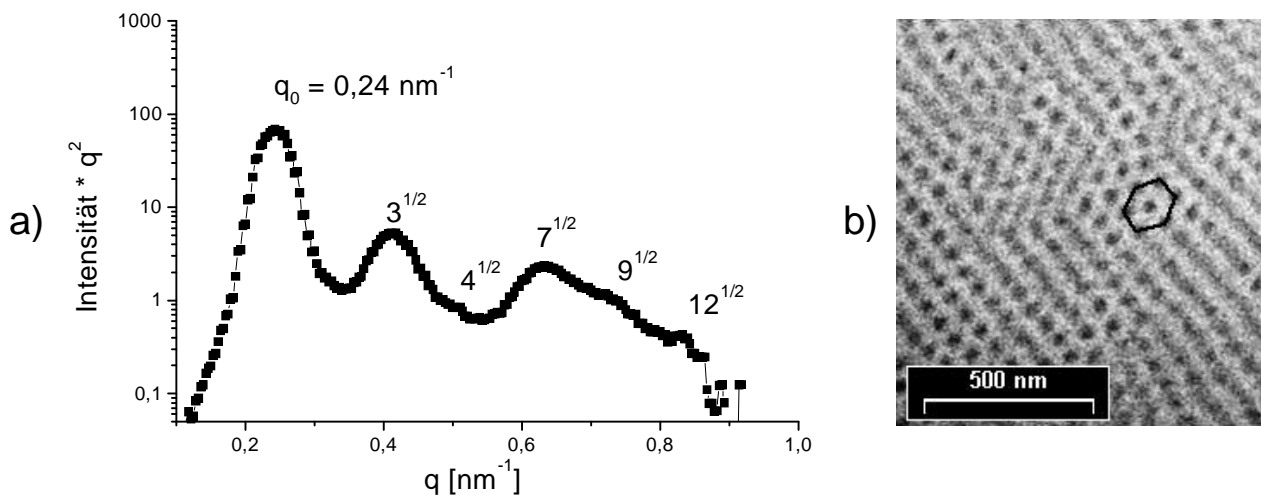


Abb. 3-3 Morphologische Charakterisierung der Probe LN1-S74 im Gleichgewichtszustand a) 1-dim. Röntgenstreu曲ve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

Anhand der Streukurve und der TEM Aufnahme zeigt sich, daß das Blockcopolymer die erwartete hexagonale Morphologie aufweist. Zur Veranschaulichung wurde ein Hexagon durch Verknüpfung benachbarter Butadien-Zylinder eingezeichnet.

Probe LN2-S74

Bei Probe LN2-S74 handelt es sich um ein Triblockcopolymer aus zwei Polystyrolblöcken und einem Polybutadienblock. Der Polybutadienblock geht hier fließend in den zweiten Polystyrolblock über und es entsteht dadurch ein „verschmierter Übergang“ bzw. ein „getapertes Interface“ zwischen den chemisch verschiedenen Sequenzen. Einen Eindruck der chemischen Struktur vermittelt Abb. 3-4.



Abb. 3-4 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Industrieprobe LN2-S74.

Man erreicht die Ausbildung eines getaperten Interfaces durch Zugabe eines Gemisches aus Butadien und Styrol nach erfolgter Polymerisation des ersten Styrolblocks (S1). Bedingt durch die unterschiedlichen Copolymerisationsparameter der beiden Monomersorten erfolgt vorerst hauptsächlich der Einbau von Butadienmolekülen, bevor mehr und mehr auch Styrolmoleküle an das aktive Kettenende addiert werden. Dadurch entsteht ein verschmierter Übergang, bevor nach nahezu vollständigem Verbrauch des Butadiens das verbleibende Styrol den S2-Block bildet. Da auch dieses Blockcopolymer einen Volumenanteil an Polystyrol von 74 % besitzt, ist auch hier wie bei der vorhergehenden Probe eine hexagonale Gleichgewichtsmorphologie zu erwarten. Abb. 3-5 zeigt die Streukurve und eine TEM-Aufnahme der verfilmten Probe.

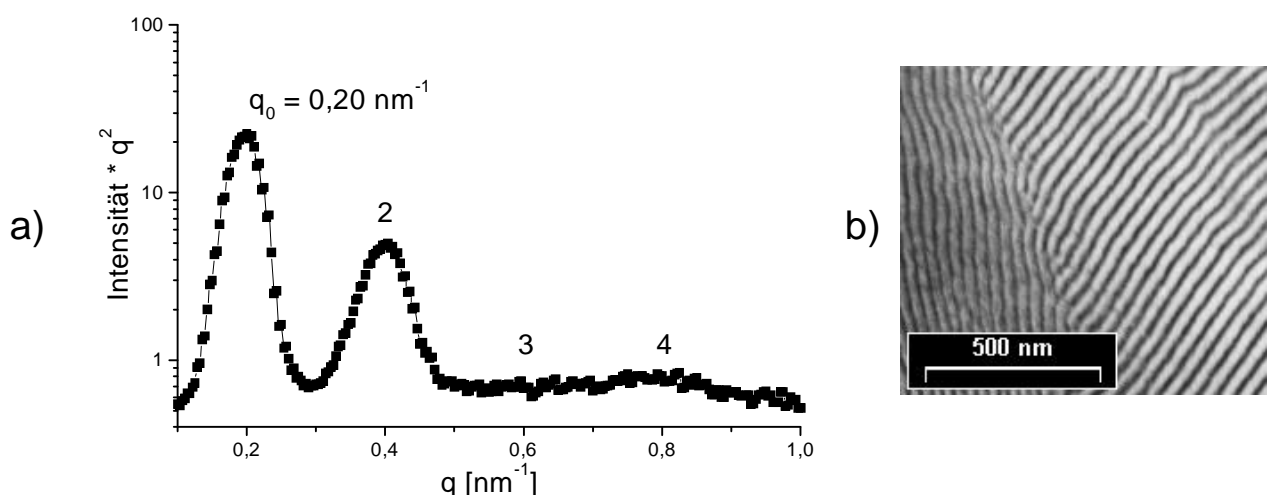


Abb. 3-5 Morphologische Charakterisierung der Probe LN2-S74 im Gleichgewichtszustand a) 1-dim. Röntgenstreukurve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

Anhand der 1 dimensionalen Röntgenstreu Kurve und der TEM-Aufnahme erkennt man das Vorliegen einer lamellaren Morphologie. Der Grund dafür, daß die Probe nicht die erwartete hexagonale Morphologie ausbildet ist das Vorhandensein des verschmierten Übergangs. Dort ist ein Teil des Styrols mit Butadien gemischt, wodurch es in die Weichphase eingebunden wird. Damit sinkt der prozentuale Anteil „reinen Polystyrols“ und man bewegt sich zur Mitte des Phasendiagramms in Abb. 2-3.

Probe LN3-S74

Bei Probe LN3-S74 handelt es sich um ein Blockcopolymer aus zwei Styrolblöcken und zwei Mittelblöcken, welche ein Styrol / Butadien - Gemisch darstellen. Die chemische Struktur zeigt Abb. 3-6.



Abb. 3-6 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Industrieprobe LN3-S74.

Nach der Polymerisation des ersten Styrolblocks S1 setzt man dem Ansatz ein Gemisch aus Styrol (S2) und Butadien (B1) zu. Im Gegensatz zur Synthese des verschmierten Übergangs in Probe LN2-S74 erfolgt hier die Zugabe des Monomergemisches in mehreren kleinen Portionen. Dadurch erhält man eine Sequenz aus einer Vielzahl von verschmierten Übergängen, welche sich in der Summe wie ein statistisches Copolymer verhalten. Ein solcher Block wird durch S2/B1 und durch S3/B2 in obiger Abbildung dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden mittleren Blöcken ist der graphisch veranschaulichte Styrolgehalt. Dieser ist bei dem zweiten Mittelblock geringer. Zur Untersuchung der Gleichgewichtsmorphologie wurde von der verfilmten Probe eine Röntgenstreu Kurve aufgenommen, sowie eine TEM-Aufnahme angefertigt. Die Resultate sind in Abb. 3-7 gezeigt.

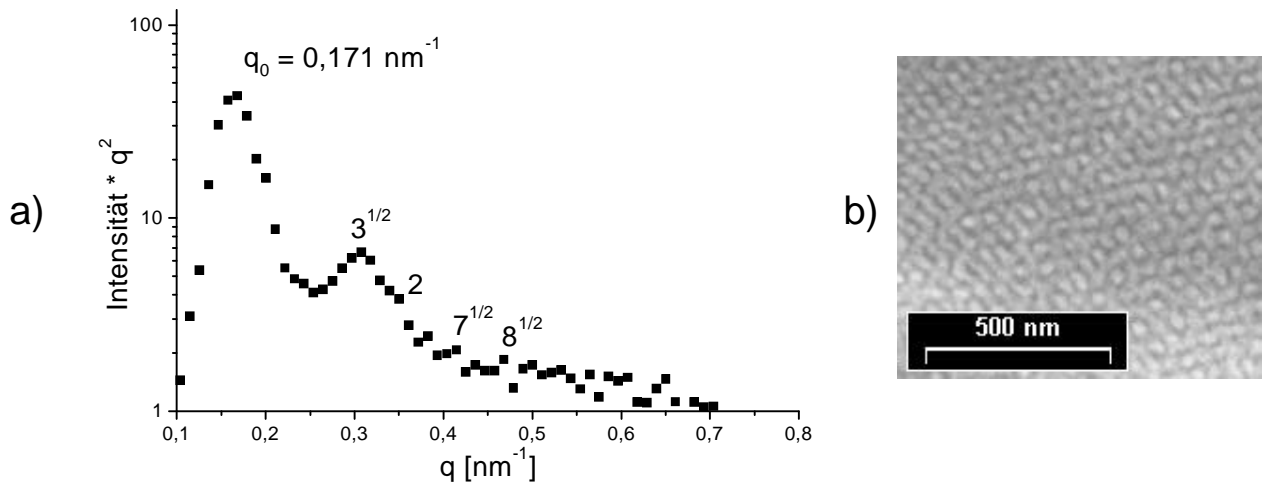


Abb. 3-7 Morphologische Charakterisierung der Probe LN3-S74 im Gleichgewichtszustand a) 1-dim. Röntgenstreukurve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

Auch bei dieser Probe könnte man anhand des Volumenanteils an Polystyrol von 74 % eine hexagonale Morphologie vermuten. Da jedoch auch hier ein Teil des Polystyrols chemisch in die Weichphase eingebunden ist, ist der Anteil „reinen Polystyrols“ geringer und man bewegt sich auch hier zur Mitte des Phasendiagramms in Abb. 2-3. Anhand der Röntgenstreukurve und der TEM-Aufnahme in Abb. 3-7 kann man der Probe eine gyroide Morphologie zuordnen, welche sich im Phasendiagramm zwischen den Bereichen der lamellaren und der hexagonalen Morphologie befindet. Es handelt sich hierbei um eine gyroide Struktur [82-84], welche bisher nur in seltenen Fällen beobachtet wurde.

Probe LN4-S65

Bei Probe LN4-S65 handelt es sich um ein symmetrisches Blockcopolymer mit einem statistischen Mittelblock aus Butadien und Styrol. Nach erfolgter Polymerisation des ersten Styrolblocks S1 wurde hier wie auch bei Probe LN3-S74 ein Butadien / Styrol - Gemisch in mehreren kleinen Portionen zugegeben, so daß man eine Sequenz aus einer Vielzahl von verschmierten Übergängen erhält, welche sich in der Summe wie ein statistisches Copolymer verhalten. Die chemische Struktur wird in Abb. 3-8 grafisch veranschaulicht.



Abb. 3-8 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Industrieprobe LN4-S65.

Die Probe LN4-S65 besitzt einen Volumenanteil von Polystyrol von 65 %. Im Phasendiagramm in Abb. 2-3 befindet man sich an der Grenze zwischen lamellarer und hexagonaler Morphologie. Betrachtet man jedoch den Mittelblock als eine einheitliche Weichphase, so beträgt der Anteil „reinen Polystyrols“ lediglich 31 %. Dies würde eine hexagonale Morphologie erwarten lassen. Zur Untersuchung der Morphologie wurde von der verfilmten Probe eine Röntgenstreucurve aufgenommen sowie ein TEM-Bild angefertigt (siehe Abb. 3-9).

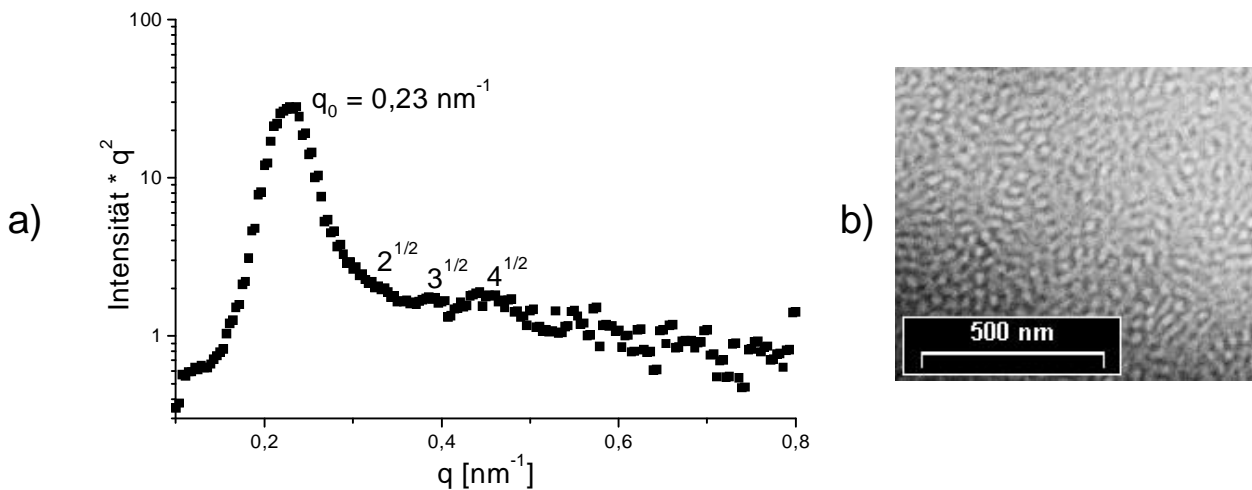


Abb. 3-9 Morphologische Charakterisierung der Probe LN4-S65 im Gleichgewichtszustand a) 1-dim. Röntgenstreucurve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

In der TEM-Aufnahme erkennt man eine Struktur die sich scheinbar an der Grenze zur kubischen Morphologie befindet. Die Streukurve zeigt geringe Streureflexe höherer Ordnung, die sich der kubischen Morphologie zuordnen lassen. Dennoch konnte bei dieser Probe die Ausbildung einer einheitlichen wohldefinierten Morphologie nicht beobachtet werden. Daher ist hier keine verlässliche Aussage über die Struktur der Mikrophasenseparation möglich.

Probe ST2-S74

Bei Probe ST2-S74 handelt es sich um ein sternförmiges Blockcopolymer mit einem verschmierten Butadien / Styrol – Übergang analog der linearen Probe LN2-S74. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 3-10 abgebildet.

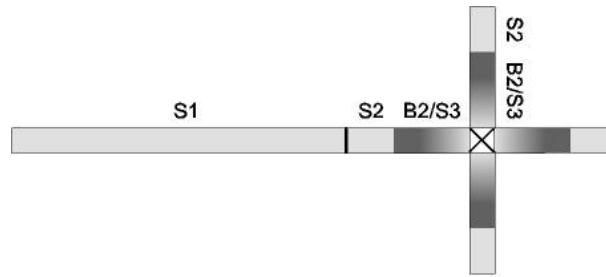


Abb. 3-10 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Industrieprobe ST2-S74.

Nach abgeschlossener Synthese des ersten Styrolblocks (S1), bei der lediglich ein Viertel der Gesamtinitiatormenge zugesetzt wird, gibt man zur Synthese des zweiten Styrolblocks (S2) weiteres Monomer und die restlichen drei Viertel des Initiators zu. Dadurch wird das bereits vorhandene Homopolystyrol verlängert, während die dreifache Menge neuer Ketten gestartet wird. Analog der Synthese des LN2-S74 führt nun das Hinzufügen eines Butadien / Styrol - Gemisches zur Ausbildung des Butadienblocks (B1) der durch einen verschmierten Übergang mit dem dritten Styrolblock (S3) endet. Um die Synthese abzuschließen wird nun ein tetrafunktionelles Kopplungsreagenz in einem Viertel der Initiatormenge zugegeben um die linearen Makromoleküle zu einem sternförmigen Polymer zu kombinieren. Da das Verhältnis von kurzen zu langen Ketten 3 : 1 beträgt, sollte das entstehende Sternpolymer typischerweise drei kurze und einen langen Arm besitzen. Die Kopplungsreaktion verläuft dabei jedoch statistisch. Es können damit auch sternförmige Blockcopolymere mit vier kurzen Armen, sowie einarmige (lineare), zweiarmige (lineare) und dreiarmige Blockcopolymere entstehen, da aus sterischen und statistischen Gründen nicht alle Makromoleküle an der Kopplungsreaktion teilnehmen. Die Streukurve und die TEM-Aufnahme der verfilmten Probe sind in Abb. 3-11 gezeigt.

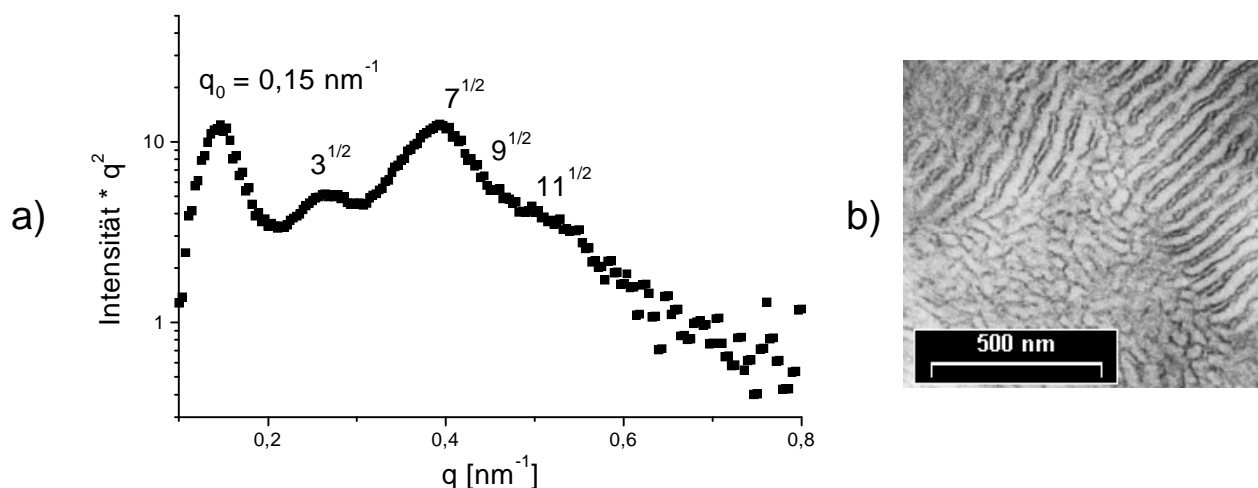


Abb. 3-11 Morphologische Charakterisierung der Probe ST2-S74 im Gleichgewichtszustand
 a) 1-dim. Röntgenstreuurve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

In der TEM-Aufnahme erkennt man eine Struktur die sich scheinbar an der Grenze zwischen lamellarer und gyroider Struktur befindet. Die Streukurve zeigt Streureflexe höherer Ordnung, die sich der gyroiden Morphologie zuordnen lassen. Betrachtet man die TEM-Aufnahme in Abb. 3-11, so erkennt man zwischen den breiten Lamellen zusätzliche dünne Lamellen, welche in der Butadienphase eingeschlossen sind. Man kann vermuten, daß die dickeren Lamellen von den Styrolblöcken S1 und S2 gebildet werden, während der dritte Styrolblock (S3) für die dünneren Lamellen verantwortlich ist. Diese Vermutung ergibt sich aus der Betrachtung der chemischen Struktur in Abb. 3-10, welche zeigt, daß der Styrolblock S3 chemisch im Kern des sternförmigen Blockcopolymers zwischen den Butadienblöcken eingeschlossen ist. Auch bei dieser Probe konnte keine einheitlich strukturierte Morphologie beobachtet werden. Gründe hierfür sind die statistische Kopplungsreaktion, die zu einem Produktgemisch führt, sowie der komplexe Aufbau des sternförmigen Systems. Für diese komplexen Systeme gibt es zur Zeit keine Theorie, welche die Phasenseparation analog Kapitel 2.1.3 beschreiben könnte.

Probe ST3-S74

Bei Probe ST3-S74 handelt es sich um ein sternförmiges Blockcopolymer dessen Weichphase dem Mittelblock der linearen Probe LN3-S74 ähnelt. Die chemische Struktur wird in Abb. 3-12 schematisch dargestellt.

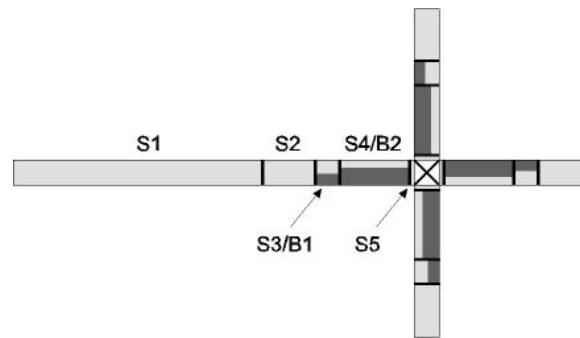


Abb. 3-12 Schematische Darstellung des chemischen Aufbaus der Probe ST3-S74.

Analog der Synthese des sternförmigen Blockcopolymers „ST2-S74“ wird hier zu Beginn der Synthese lediglich ein Viertel der gesamten Initiatormenge eingesetzt. Nach erfolgter Polymerisation des Styrolblocks S1 findet die Zugabe des restlichen Initiators und weiteren Styrols zur Bildung des Styrolblocks S2 statt. Nun werden die beiden statistischen Mittelblöcke durch Hinzufügen von Butadien / Styrol - Gemischen in mehreren kleinen Portionen an die gebildeten Homopolystyrole addiert. Der Block S3/B1 besitzt hierbei einen geringeren Butadienanteil als der Block S4/B2. Im Anschluß findet das Aufpfropfen des Styrolblocks S5 durch eine weitere Styrolzugabe statt. Wie schon bei dem vorhergehenden System ST2-S74 erfolgt am Ende der Polymerisation eine Kombination der entstandenen Makromoleküle durch Beimengen eines Kopplungsreagenzes in einem Viertel der Initiatorkonzentration. Das gewünschte Produkt ist idealerweise eine Verknüpfung aus einer langen Kette und drei kurzen Ketten. Da die Kopplungsreaktion jedoch statistisch verläuft, können auch hier einarmige, zweiarmige und dreiarmige Systeme unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Zur Strukturaufklärung der Mikrophasenseparation wurde eine Röntgenstreu Kurve aufgenommen, sowie eine TEM-Aufnahme angefertigt. Beides ist in Abb. 3-13 gezeigt.

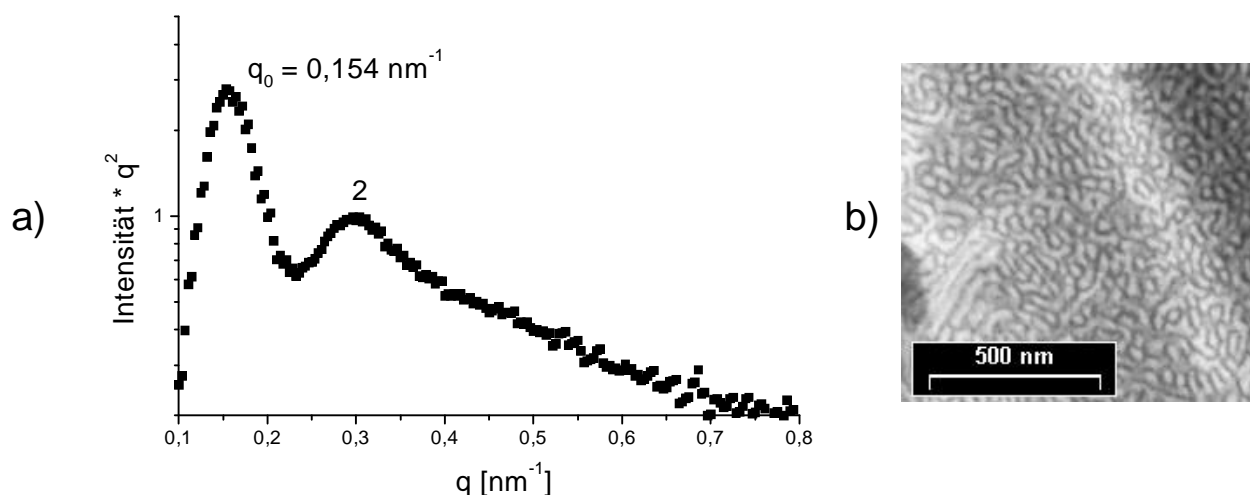


Abb. 3-13 Morphologische Charakterisierung der Probe ST3-S74 im Gleichgewichtszustand
 a) 1-dim. Röntgenstreucurve b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme.

Der Reflex zweiter Ordnung deutet in der Röntgenstreucurve auf das mögliche Vorliegen einer lamellenartigen Struktur. Die TEM-Aufnahme zeigt, daß sich die Mikrophase der Probe ST3-S74 an der Grenze zwischen lamellarer und gyroider Morphologie befindet. Von diesem Blockcopolymer konnte keine einheitlich strukturierte Morphologie erhalten werden. Ursache hierfür ist das Vorliegen eines Produktgemisches aufgrund der statistischen Kopplungsreaktion und der komplexe chemische Aufbau der Probe. Wie bereits bei der Diskussion des Blockcopolymer ST2-S74 erwähnt, gibt es zur Zeit keine Theorie, welche die Phasenseparation für solch komplexe Strukturen analog Kapitel 2.1.3 beschreiben könnte.

3.1.3 Rheologische Masterkurven

Für das Erstellen einer Masterkurve werden frequenzabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei wird darauf geachtet, daß die Messungen bei geringen Dehnamplituden im linearen viskoelastischen Bereich stattfinden um eine Gültigkeit des „Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips“ zu gewährleisten (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Orientierung der Morphologie unter Extrusion erfolgt jedoch im stark nicht-linear viskoelastischen Bereich. Daher können mit Hilfe der Masterkurven keine Aussagen über das Orientierungsverhalten der Blockcopolymer gemacht werden.

Jedoch benötigt man die aus den Masterkurven gewonnenen „shift-Faktoren“ um eine bessere Darstellung von temperaturabhängigen Änderungen des Elastizitätsmoduls G' zu gewährleisten, welche durch temperaturinduzierte morphologische Übergänge hervorgerufen werden (vgl. 3.1.4).

Lediglich die Masterkurve der Probe LN1-S74 soll hier exemplarisch gezeigt werden, da bei diesem Triblockcopolymer bis zu Temperaturen, bei denen bereits eine chemische Vernetzung in der Butadienphase stattfindet, die elastischen Eigenschaften überwiegen. Die Masterkurve von LN1-S74 wurde bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt und ist in Abb. 3-14 zu sehen.

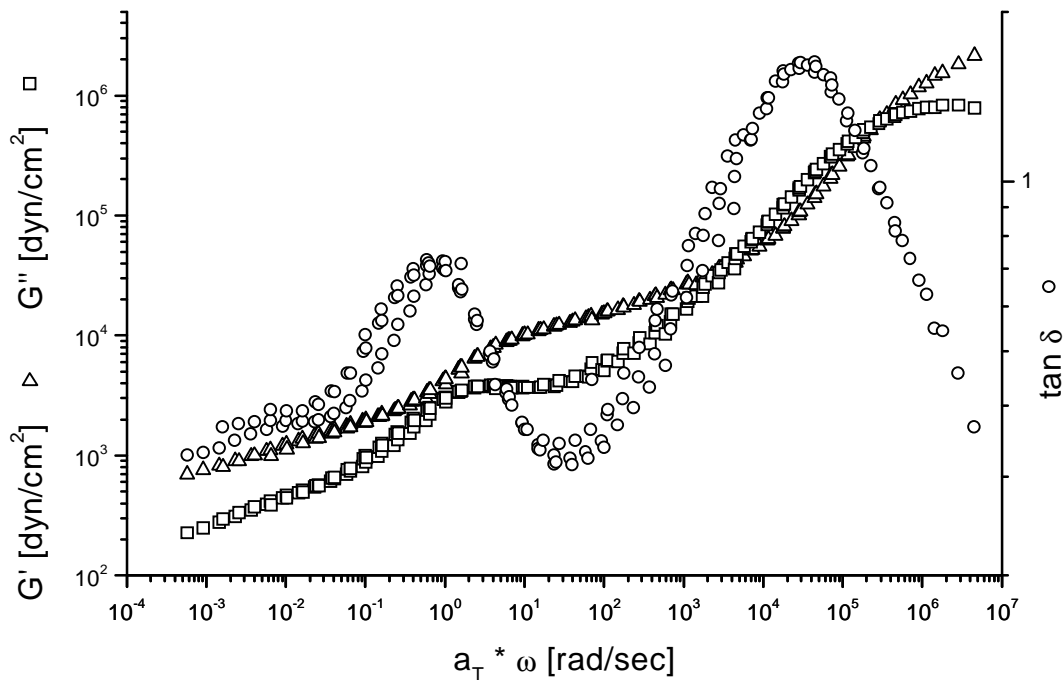


Abb. 3-14 Masterkurve des linearen Triblockcopolymers „LN1-S74“. Die Referenztemperatur T_{ref} beträgt 140 °C.

Durch das bei der Anfertigung der Masterkurve durchgeführte „Shiften“ der Einzelmessungen gelangen die bei höheren Temperaturen aufgenommenen Meßwerte in den Bereich niedrigerer Frequenzen. In diesem Bereich erkennt man deutlich, daß das Elastizitätsmodul G' gegenüber dem Verlustmodul G'' dominiert, d.h. selbst bei maximal anwendbaren Temperaturen dominiert ein elastisches Verhalten. Aufgrund der großen Blocklängen besitzt dieses Polymer einen sehr hohen T_{ODT} , welcher selbst bei experimentellen Temperaturen nahe der thermischen Vernetzung des Polybutadiens nicht erreicht wird. Da es sich um ein Triblockcopolymer handelt, liegt auch bei diesen Temperaturen eine physikalische Vernetzung innerhalb der Mikrophasenseparation vor, denn aufgrund der chemischen Inkompatibilität können die Styrolblöcke die Butadienphase nur schwer durchdringen. Diese

physikalische Vernetzung bewirkt das beobachtete elastische Verhalten bei hohen Temperaturen.

3.1.4 Temperaturinduzierte Morphologieänderungen

Bei Variation der Temperatur zeigen die Industrieproben thermisch induzierte Änderungen in der Struktur der Mikrophasenseparation. Lediglich die Mikrophasenstruktur des linearen Blockcopolymers LN1-S74 zeigt keinerlei Temperaturabhängigkeit. Diese Beobachtungen sollen im Folgenden diskutiert werden.

Von Hashimoto et. al. wurden zahlreiche Morphologieänderungen durch temperaturabhängige Röntgenstreuxperimente untersucht [85-88]. Dabei zeigte sich durch die sogenannte „Mean-Field Theorie“ von Leibler [38] (siehe auch Kapitel 2.1.3), daß die reziproke Röntgenstreuintensität I_m^{-1} in einem linearen Zusammenhang mit der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} steht. Bei der Analyse der verfilmten Probe zeigt sich ein morphologischer Übergang demnach durch eine Änderung der Steigung in der Auftragung der reziproken maximalen Röntgenstreuintensität gegen die reziproke Temperatur.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Messungen ergaben, daß die Proben LN2-S74, LN3-S74, ST2-S74 und ST3-S74 jeweils einen morphologischen Übergang in einem Temperaturbereich von 130 °C bis 140 °C besitzen, welcher vermutlich auf die Gemeinsamkeit einer partiellen Vermischung von Butadien und Styrol in der Weichphase zurückzuführen ist und am Beispiel von ST2-S74 erläutert werden soll. Die analogen Untersuchungsergebnisse bezüglich der anderen Systeme sind zusammenfassend in Kapitel 7.2 aufgelistet und werden hier nicht näher erläutert. Abb. 3-15 zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} . Nach einstündigem Tempern bei 120 °C wurde die Temperatur in Schritten von 3 °C angehoben. Vor jeder 5 minütigen Einzelmessung erfolgte das Tempern für eine Dauer von ebenfalls 5 Minuten. Man erkennt deutlich eine Änderung in der temperaturabhängigen Entwicklung der Streuintensität bei einer Temperatur von ca. 137 °C.

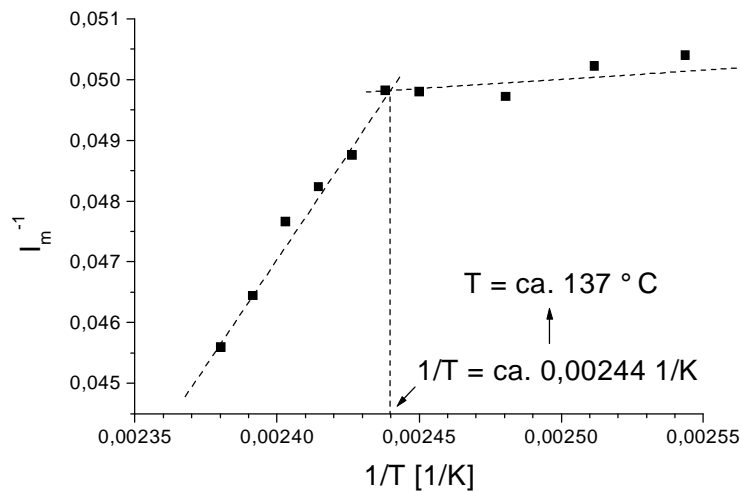


Abb. 3-15 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von ST2-S74 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Die mittels Röntgenstreuung gewonnene charakteristische Temperatur konnte durch rheologische Messungen bestätigt werden, da das Elastizitätsmodul G' bei Blockcopolymeren auch von der Struktur der Mikrophasenseparation abhängt. Aufgrund des hohen Molekulargewichtes des untersuchten Systems war die Änderungen von G' jedoch nur von sehr geringem Ausmaß. Um eine effizientere Darstellung dieser Daten zu gewährleisten wurden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Elastizitätsmodule auf eine bestimmte Referenzfrequenz bei einer gewählten Referenztemperatur mit Hilfe der probenspezifischen „shift-Faktoren“ der Masterkurve (Gleichung 2-18 aus Kapitel 2.3.1) umgerechnet. Dadurch ergibt sich die folgende Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls:

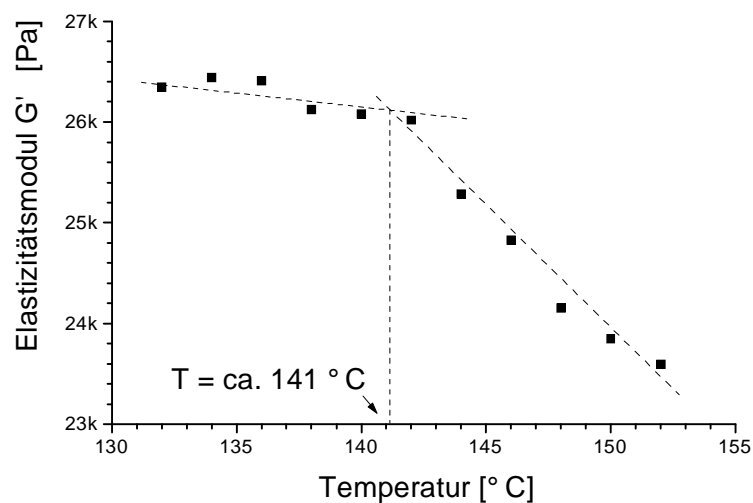


Abb. 3-16 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe ST2-S74, normiert mit Hilfe von „shift-Faktoren“ auf eine Frequenz von $\omega/2\pi = 0,01$ Hz bei einer Referenztemperatur von 140°C .

Die charakteristische Temperatur von 141 °C, bei der das Elastizitätsmodul deutlich absinkt stimmt gut mit dem Ergebnis der Röntgenstreuung überein. Um nun die Art der Morphologieänderung zu bestimmen wurde unterhalb und oberhalb der charakteristischen Temperatur eine Röntgenstreu Kurve nach ca. einstündigem Tempern aufgenommen. Das Tempern ist notwendig, um eine abgeschlossene Phasenumwandlung gewährleisten zu können. Die gewählten Temperaturen betragen 120 °C, sowie 160 °C und die Streukurven sind in Abb. 3-17 dargestellt.

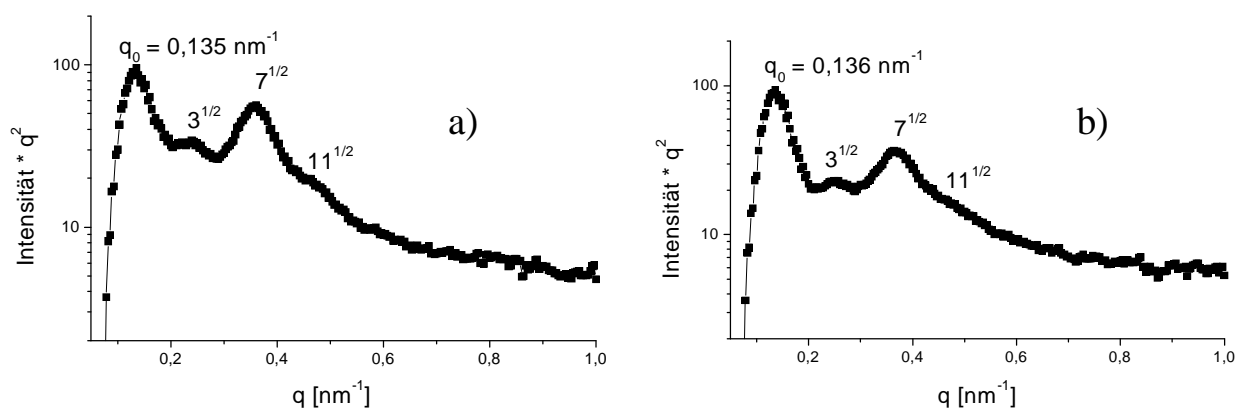


Abb. 3-17 Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie von ST2-S74 bei zwei verschiedenen Temperaturen: a) 120 °C und b) 160 °C.

Man erkennt in Abb. 3-17, daß sich die Streukurven des Materials nur geringfügig durch ein leichtes Absinken der Intensität der Peaks höherer Ordnung geändert haben. Wie auch bei den Proben LN2-S74, LN3-S74 und ST3-S74 (siehe Kapitel 7.2) findet bei der Übergangtemperatur von ca. 140 °C kaum eine Änderung in der Struktur der Mikrophasenseparation statt. Es ist anzunehmen, daß in diesem Temperaturbereich die kurzen Polystyrolblöcke der erwähnten Proben mit den Weichphasen verträglich werden. Dadurch findet eine leichte Aufweitung der Weichphasen statt, welche allerdings aufgrund der geringen Molekulargewichte der Polystyrolblöcke keinen Einfluß auf die Mikrophasenstrukturen besitzt.

Die Probe ST2-S74 besitzt eine zweite charakteristische Temperatur bei ca. 175 °C. Die Entwicklung der reziproken Streuintensität für dieses Material im entsprechenden Temperaturbereich zeigt Abb. 3-18. Nach einstündigem Tempern bei 160 °C wurden hier zwischen 160 °C und 190 °C zahlreiche Röntgenstreuexperimente in Schritten von 3 °C durchgeführt. Vor jeder 5 minütigen Messung wurde bei der entsprechenden Meßtemperatur für eine Dauer von ebenfalls 5 Minuten getempert.

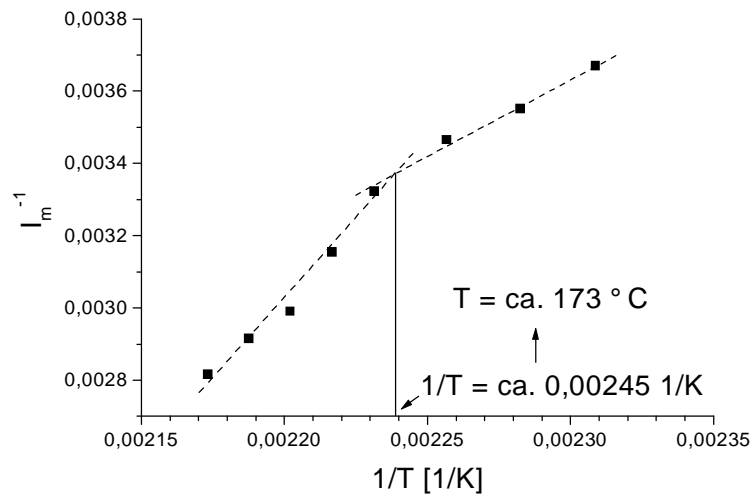


Abb. 3-18 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von ST2-S74 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Durch die Änderung in der Temperaturabhängigkeit der rez. Streuintensität kann man bei der Betrachtung der obigen Abbildung eine charakteristische Übergangstemperatur von ca. 173 °C ermitteln. Dieser Wert konnte experimentell durch die Messung des Elastizitätsmoduls G' in diesem Temperaturbereich anhand von Abb. 3-19 bestätigt werden.

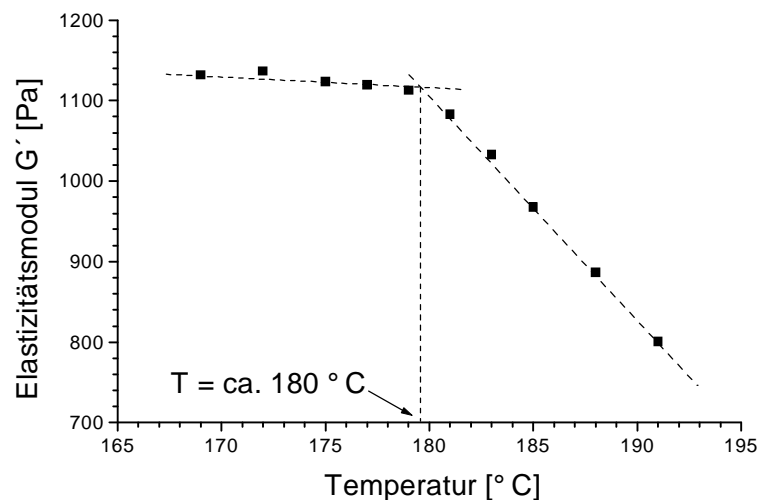


Abb. 3-19 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe ST2-S74, normiert mit Hilfe von „shift-Faktoren“ auf eine Frequenz von $\omega/2\pi = 0,01 \text{ Hz}$ bei einer Referenztemperatur von 177 °C.

Auch hier wurde zur Bestimmung der Art der Morphologieänderung eine Röntgenstreukurve unterhalb und oberhalb der charakteristischen Temperatur aufgenommen. Die gewählten Temperaturen betragen 160 °C sowie 200 °C und die Streukurven sind in Abb. 3-20 gezeigt.

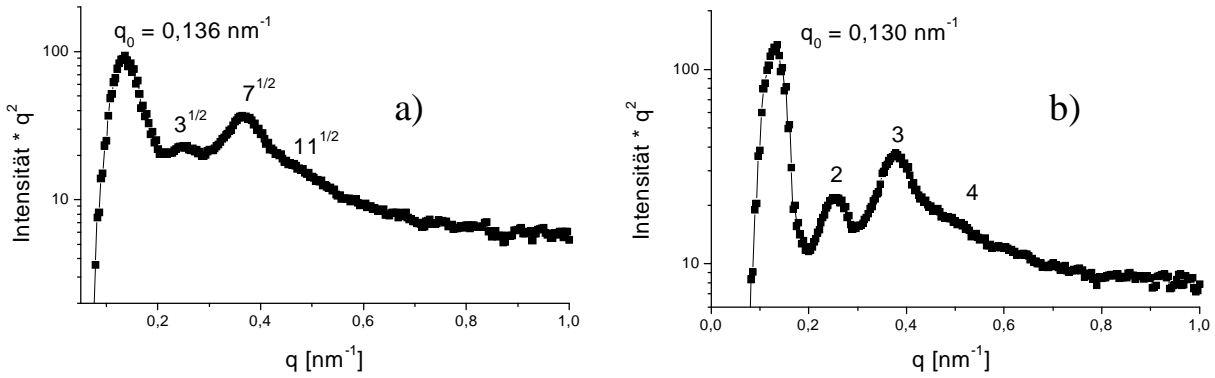


Abb. 3-20 Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie von ST2-S74 bei zwei verschiedenen Temperaturen: a) 160 ° C und b) 200° C.

Hier erkennt man nun eine deutliche Änderung in der Form der Röntgenstreukurve, welche mit einer Änderung der Mikrophasenstruktur einhergeht. Während die linke Streukurve (a) der Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie aus Kapitel 3.1.2 ähnelt, erkennt man in der rechten Streukurve (b) Streureflexe, die einer lamellaren Morphologie entsprechen. Es wurde festgestellt, daß dieses Blockcopolymer im Gleichgewichtszustand eine nicht genau zu bestimmende Morphologie besitzt. Diese scheint bei einer Temperatur von ca. 175 °C in ein definiert lamellares System überzugehen. Um dieses Ergebnis zu überprüfen wurde eine TEM-Aufnahme von einer Probe angefertigt, welche nach 30 minütigem Tempern bei 200 °C mittels flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. Zur Fixierung der entstandenen Mikrophasenstruktur wurde die Probe daraufhin sofort mit Hilfe von UV-Licht ($\lambda = 256 \text{ nm}$) bestrahlt, wodurch eine Vernetzung der Doppelbindungen des Butadiens in der Weichphase stattfindet. Die TEM-Aufnahme der so präparierten Probe gegenüber einer ungetemperten Probe ist in Abb. 3-21 gezeigt.

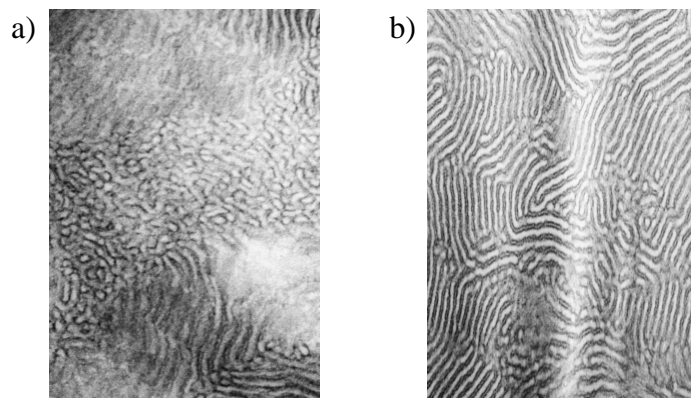


Abb. 3-21 TEM-Aufnahme der Gleichgewichtsmorphologie von ST2-S74 bei a) Raumtemperatur und b) nach 30 minütigem Tempern bei 200° C mit anschließender UV-Vernetzung.

Die TEM-Aufnahme in Abb. 3-21 (b) bestätigt den Befund der Röntgenstreuungsmethode. Oberhalb der charakteristischen Temperatur von ca. 175 °C geht die Mikrophase des Blockcopolymers ST2-S74 in eine gut definierte lamellare Morphologie über. Bei der Betrachtung des Aufbaus dieses Blockcopolymers in Abb. 3-1 läßt sich vermuten, daß bei dieser Temperatur die Polystyrolblöcke der kürzeren Ketten, welche im dreifachen Überschuß vorhanden sind, mit der Weichphase verträglich werden. Somit besteht die Hartphase oberhalb von 175 °C lediglich aus dem hochmolekularen Polystyrolblock, der 46 Vol-% des polymeren Materials einnimmt. Diese Tatsache untermauert die Vermutung, daß das Vorliegen der lamellaren Morphologie mit der temperaturabhängigen Verträglichkeit der kurzen Polystyrolblöcke begründet werden kann.

Ein weiterer morphologischer Übergang findet sich bei der Probe LN4-S65. Trägt man die reziproke Streuintensität des Streureflexes 1.Ordnung gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so ergibt sich folgender Verlauf:

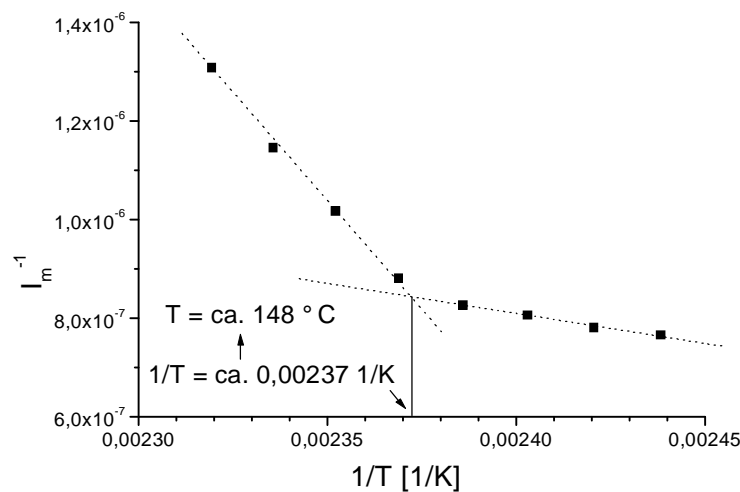


Abb. 3-22 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von LN4-S65 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Nach einstündigem Tempern bei 130 °C wurden hier zwischen 130 °C und 160 °C zahlreiche Röntgenstreuexperimente in Schritten von 3 °C durchgeführt. Vor jeder 5 minütigen Messung wurde bei der entsprechenden Meßtemperatur für eine Dauer von ebenfalls 5 Minuten getempert. In Abb. 3-22 erkennt man einen morphologischen Übergang bei einer Temperatur von ca. 148 °C. Durch eine einfache Messung des temperaturabhängigen Elastizitätsmoduls

ohne Berücksichtigung der probenspezifischen „shift-Faktoren“ der Masterkurve läßt sich diese charakteristische Temperatur bestätigen. Zur besseren Verdeutlichung des Abfalls im Verlauf von G' wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Dies ist in Abb. 3-23 dargestellt.

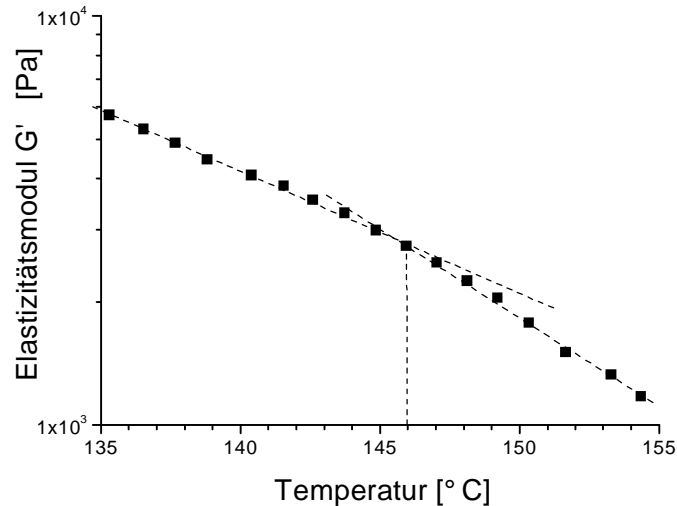


Abb. 3-23 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe LN4-S65.

Bei der Betrachtung des Aufbaus dieses Blockcopolymers in Abb. 3-1 ist zu vermuten, daß die Weichphase bei dieser Temperatur mit der Hartphase aus Homopolystyrol verträglich wird und die Mikrophasenseparation aufgehoben wird. Tatsächlich nimmt die Intensität des Röntgenstreureflexes bei längerem Tempnern oberhalb von 150 °C kontinuierlich ab. Es handelt sich somit um den thermischen Übergang von einer Mikrophasenseparation in eine ungeordnete Struktur, d.h. um die sogenannte „order-disorder-transition-temperature“ (T_{ODT}) der Probe LN4-S65.

In diesem Abschnitt wurden exemplarisch nur die temperaturabhängigen Messungen an den Proben ST2-S74 und LN4-S65 diskutiert. Die temperaturabhängigen Messungen an den anderen industriellen Proben finden sich in Kapitel 7.2.

Abschließend werden die ermittelten charakteristischen Übergangtemperaturen der untersuchten Systeme in Abb. 3-24 zusammengefaßt.

LN1	—————>	kein Übergang
LN2	—————>	ca. 131 °C Verträglichkeit des niedermolekularen PS-Blocks (keine Strukturänderung)
LN3	—————>	ca. 133 °C Verträglichkeit des niedermolekularen PS-Blocks (keine Strukturänderung)
LN4	—————>	ca. 147 °C T_{ODT} (Verlust der Mikrophasenseparation)
ST2	—————>	ca. 139 °C Verträglichkeit des niedermolekularen PS-Blocks (keine Strukturänderung)
		ca. 176 °C T_{OOT} (Übergang in eine lamellare Morphologie)
ST3	—————>	ca. 140 °C Verträglichkeit des niedermolekularen PS-Blocks (keine Strukturänderung)

Abb. 3-24 Übersicht über die temperaturinduzierten morphologischen Übergänge der industriellen Blockcopolymeren.

3.2 Synthetisierte Blockcopolymeren

Zur systematischen Untersuchung des Orientierungsverhaltens von Blockcopolymeren unter Extrusionsbedingungen wurden auch symmetrische Di- und Triblockcopolymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert. Es wurde Polyisopren als Weichphase verwendet, da aus einer früheren Arbeit [89] Erkenntnisse über das Orientierungsverhalten von niedermolekularen PS-*b*-PI Blockcopolymeren unter Extrusionsbedingungen vorliegen. Weitere Gründe sind die chemische und physikalische Ähnlichkeit von PS-*b*-PI und PS-*b*-PB, sowie die leichtere Handhabbarkeit des flüssigen Isoprens gegenüber dem gasförmigen Butadien während der Synthese der Blockcopolymeren im Labormaßstab. Die Mengenverhältnisse zwischen den beiden Polymerarten wurde so gewählt, daß alle Systeme eine lamellare Morphologie aufweisen. Tabelle 3-3 zeigt auf der nächsten Seite die Molekulargewichte der synthetisierten Polymeren. Diese wurden mittels GPC des ersten bzw. einzigen Styrolblocks (Präpolymer) und ¹H-NMR des fertigen Blockcopolymeren ermittelt. Eine direkte Bestimmung des Gesamt-molekulargewichts des fertigen Blockcopolymeren mittels GPC ist aufgrund fehlender Standardproben zur Kalibrierung nicht möglich. Die Molekulargewichte wurden so gewählt, daß Di- und Triblocke im Molekulargewichtsbereich von ca. 50.000 g/mol bis ca. 125.000 g/mol zur Verfügung stehen.

Polymer	Molekulargewicht $M_n \cdot 10^{-3}$ [g/mol]	Polydispersität D
PS- <i>b</i> -PI A	46,5	1,03
PS- <i>b</i> -PI B	76,7	1,03
PS- <i>b</i> -PI C	123	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS A	48,9	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS B	74,9	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS C	131,2	1,04

Tabelle 3-3 Molekulargewichte und Polydispersitäten der synthetisierten Blockcopolymeren.

Die Überprüfung der Systeme mittels $^1\text{H-NMR}$ führte zu den in Tabelle 3-4 wiedergegebenen Volumenanteilen der einzelnen Komponenten.

Polymer	PS-Anteil [Vol-%]	1,4-PI-Anteil [Vol-%]	1,2-PI-Anteil [Vol-%]
PS- <i>b</i> -PI A	50,4	46,8	2,8
PS- <i>b</i> -PI B	50,2	47,1	2,7
PS- <i>b</i> -PI C	50,1	46,6	3,3
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS A	50,0	47,4	2,6
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS B	50,2	47,2	2,6
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS C	50,1	47,3	2,6

Tabelle 3-4 Volumenanteile der einzelnen Komponenten der synthetisierten Blockcopolymeren.

Man erkennt anhand der obigen Tabelle, daß die Volumenanteile der Hart- und Weichphase nahezu den angestrebten Wert von 50 % erreichen. Daher sollten die Mikrophasen der hergestellten Systeme eine lamellare Struktur aufweisen. Um dies zu überprüfen wurden die Polymere nach der auf Seite 130 geschilderten Methode verfilmt. Die von diesen Filmen aufgenommenen Röntgenstreuern sind im Kapitel 7.1 gezeigt. Bei ihrer Betrachtung erkennt man die für die lamellare Struktur typischen höheren Streureflexe, deren Streuvektor ein ganzzahliges Vielfaches des Streureflexes 1. Ordnung ist. Aus den ermittelten Hauptreflexen der erwähnten Streukurven gewinnt man dann die in Tabelle 3-5 aufgeführten Langperioden der lamellaren Struktur:

Polymer	Hauptreflex q_0 [nm^{-1}]	Langperiode L [nm]
PS- <i>b</i> -PI A	0,236	26,6
PS- <i>b</i> -PI B	0,154	40,8
PS- <i>b</i> -PI C	0,105	59,8
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS A	0,316	19,9
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS B	0,236	26,6
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS C	0,171	36,7

Tabelle 3-5 Streuvektoren q_0 der Reflexe 1. Ordnung (Hauptreflexe) und Langperioden L der lamellaren Struktur der synthetisierten Blockcopolymeren.

Wie zu erwarten nimmt die Dicke der Lamellen durch den erhöhten Platzbedarf der Blöcke mit steigendem Molekulargewicht zu. Zusätzlich fällt auf, daß die Langperioden der Triblocke gegenüber den Langperioden der Diblockcopolymeren gleichen Molekulargewichtes erniedrigt sind. Grund hierfür ist die Tatsache, daß im Falle der Triblockcopolymeren zwei Polystyrolblöcke mit halbem Molekulargewicht vorliegen. Der Gyrationradius der sterisch anspruchsloseren kürzeren Ketten ist geringer und dies resultiert in einer Struktur mit kürzeren Abständen zwischen den Lamellen.

Zum Schluß sind in Tabelle 3-6 die Glasübergangstemperaturen der Komponenten zusammengefaßt, welche mittels DSC ermittelt wurden.

Polymer	T_g (Polyisopren) [$^{\circ}\text{C}$]	T_g (Polystyrol) [$^{\circ}\text{C}$]
PS- <i>b</i> -PI A	- 60	100
PS- <i>b</i> -PI B	- 62	106
PS- <i>b</i> -PI C	- 65	105
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS A	- 62	90
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS B	- 61	98
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS C	- 61	108

Tabelle 3-6 Glasübergangstemperaturen der Polyisoprenphase und der Polystyrolphase der industriellen Blockcopolymeren.

4 Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren unter Extrusion

Nachdem in Kapitel 3 die Gleichgewichtsmorphologien sowie die temperaturinduzierten Morphologieänderungen der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymeren untersucht wurden, widmet sich dieses Kapitel den Änderungen der Mikrophasenstrukturen dieser Systeme unter Extrusionsbedingungen. Die Extrusionen wurden mit Hilfe eines Hochdruckkapillarviskosimeters (HKV – siehe Kapitel 8.3.1) durchgeführt. Der Temperaturbereich der Untersuchungen beträgt 140 °C bis 190 °C und der Bereich der angewandten Scherraten reicht von 2 s^{-1} bis 10.000 s^{-1} . Da die verschiedenen Proben unterschiedliche Viskositäten besitzen wurden die genauen experimentellen Parameter der jeweiligen Probe angepaßt. Nach erfolgter Extrusion durch die vertikale Schlitzgeometrie des HKV kühlten die Stränge durch die umgebende Raumtemperatur aufgrund ihrer geringen Dicke von $100 \mu\text{m}$ rasch ab, so daß davon ausgegangen wird, daß die ausgebildete Orientierung durch die hohe Glasübergangstemperatur des Polystyrols eingefroren wurde. Die anschließende Strukturanalyse erfolgte analog der Bestimmung der Gleichgewichtsmorphologien mittels 2 dimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM). Zusätzlich wurden die Ordnungsparameter der entstandenen Orientierungen aus den 2 dimensional Streureflexen gemäß Kapitel 2.4.3 in Abhängigkeit der Scherrate ermittelt und die entsprechenden Doppelbrechungswerte der Stränge gemessen.

Mit Hilfe von Zugversuchen wurde dann im Fall der industriellen Polymere die Festigkeit der Proben bestimmt, um diese mit dem Ordnungsparameter zu korrelieren.

4.1 Extrusion industrieller Blockcopolymeren

Bei der Untersuchung des Orientierungsverhaltens der industriellen Produkte stellte sich heraus, daß die Morphologien der Systeme in Extrusionsrichtung verstreckt werden. Dadurch ergeben sich bei der Untersuchung mittels 2D-SAXS Streureflexe, welche einer senkrecht orientierten lamellaren Struktur entsprechen. Dies wird im Verlauf dieses Kapitels anhand der Probe ST2-S74 gezeigt. Abweichend hiervon verhält sich lediglich das im folgenden

behandelte symmetrische Triblockcopolymer LN1-S74. Die Ergebnisse bezüglich der anderen Produkte (LN2-S74, LN3-S74, LN4-S65 und ST3-S74) werden wie schon in Kapitel 3 im Anhang (Kapitel 7.3) aufgeführt.

Probe LN1-S74

Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt, besitzt dieses Polymer eine hexagonale Gleichgewichtsmorphologie. Diese wird während des Extrusionsprozesses makroskopisch ausgerichtet, wobei der Ordnungsgrad mit der Scherrate variiert. Abb. 4-1 vergleicht die Röntgenstreucurve der Gleichgewichtsmorphologie mit der Röntgenstreucurve einer Probe nach der Extrusion.

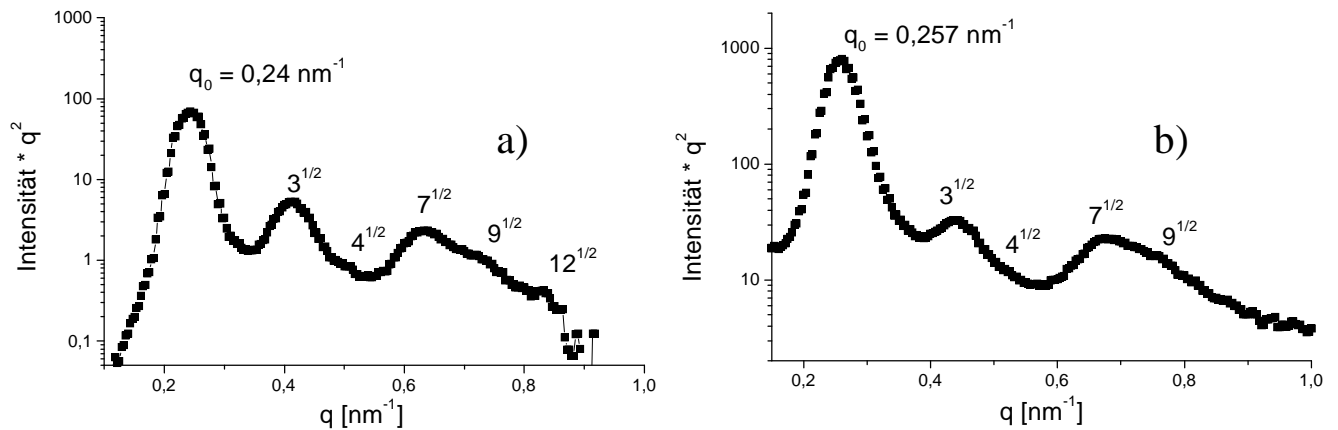
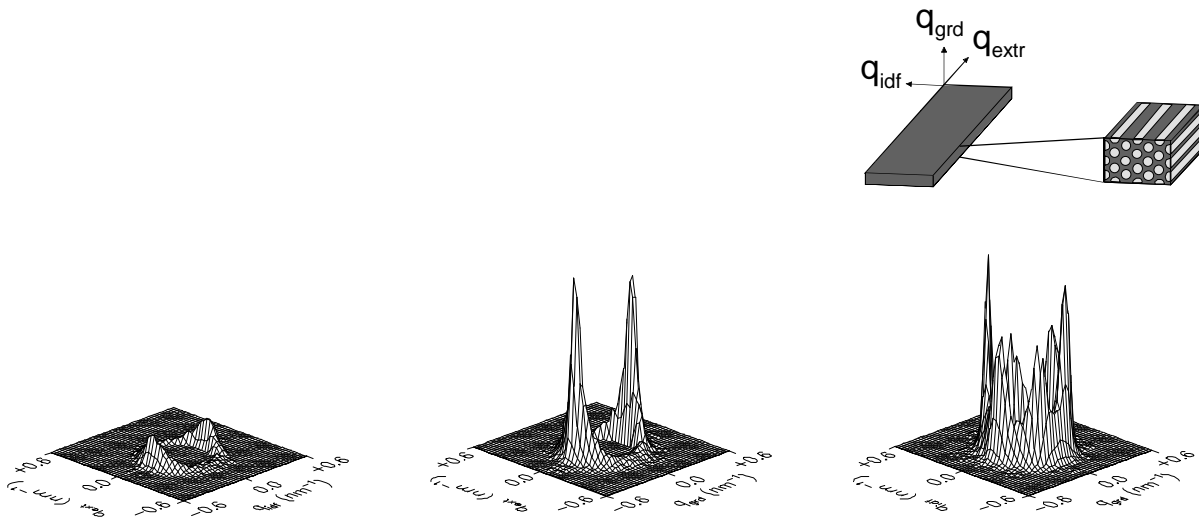


Abb. 4-1 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von LN1-S74 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion ($T_{\text{exp}} = 170 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 10 \text{ s}^{-1}$).

Die Orientierungsrichtung der Zylinder wurde in Abb. 4-2 mittels 2 dimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung in drei Raumrichtungen ermittelt. Hierbei handelt es sich um die Extrusionsrichtung (q_{extr}), die indifferente Richtung (q_{idf}) und die Richtung des Schergradienten (q_{grd}). Anhand der Streureflexe kann man die Orientierung der zylindrischen Morphologie in Extrusionsrichtung erkennen. Ferner zeigt sich am Streureflex der indifferenten Richtung eine hohe Orientierung zwischen benachbarten Zylindern in der Ebene, welche durch Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung aufgespannt wird. Zur Überprüfung der Orientierung wurden TEM-Aufnahmen in Extrusionsrichtung angefertigt,

d.h. von der Ebene welche durch Gradientenrichtung und indifferente Richtung gebildet wird. Zwei dieser Aufnahmen mit unterschiedlichen Größenordnungen zeigt Abb. 4-3.



Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 4-2 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe LN1-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

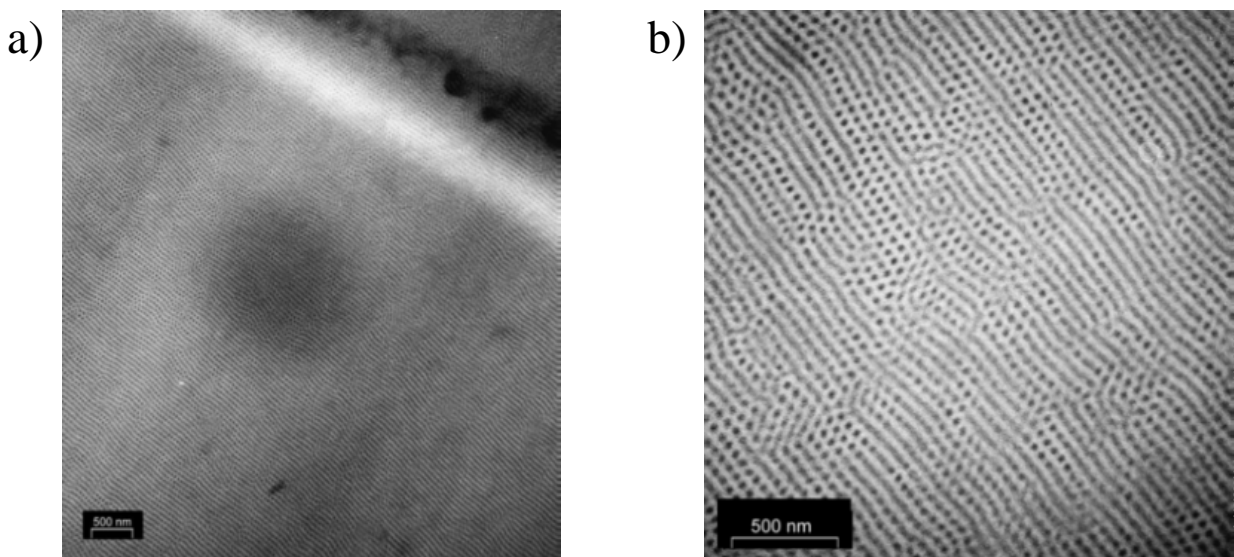


Abb. 4-3 TEM-Aufnahmen eines extrudierten Stranges der Probe LN1-S74 in unterschiedlicher Vergrößerung.

Man erkennt sehr gut die in Extrusionsrichtung zeigenden Zylinder aus Polybutadien in der umgebenden Polystyrolmatrix. Aufnahme b gibt einen Eindruck von der Größenordnung der Orientierung. Auf allen angefertigten TEM-Aufnahmen waren lediglich Zylinder zu sehen,

welche in Extrusionsrichtung orientiert sind. Diese TEM-Aufnahmen und die Streubilder in Abb. 4-2 wurden von einer Probe angefertigt, die bei einer Temperatur von 170 °C mit einer Scherrate von 10 s⁻¹ extrudiert wurde. Diese Probe wurde gewählt, da sie einen besonders hohen Ordnungsgrad besaß. Um den Einfluß der Scherrate auf den Ordnungsgrad zu bestimmen, wurde der aus den Röntgenstreubildern bestimmte Orientierungsparameter in Abb. 4-4 gegen die Scherrate aufgetragen.

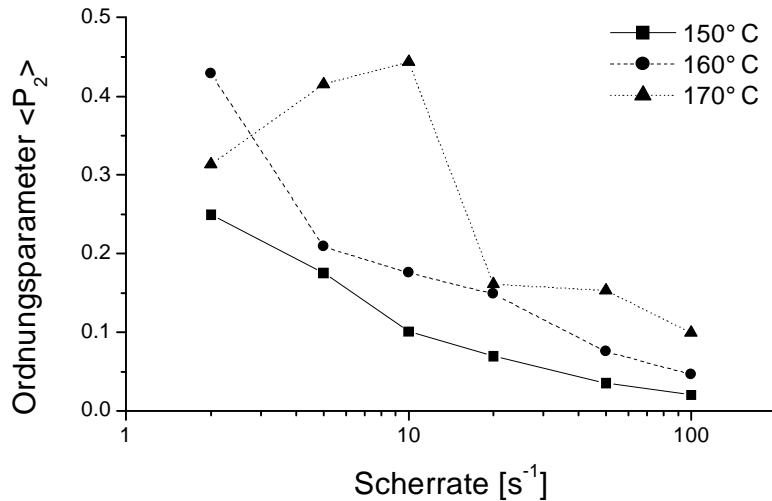


Abb. 4-4 Ordnungsparameter der hexagonalen Struktur extrudierter Stränge der Probe LN1-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Abb. 4-4 läßt erkennen, daß der Ordnungsparameter sowohl von der Temperatur als auch von der Scherrate abhängt. Bei niedriger Temperatur nimmt der Ordnungsparameter mit zunehmender Scherrate ab, während bei 170 °C der Ordnungsparameter bei einer Scherrate von 10 s⁻¹ einen Maximalwert annimmt. Bei der Betrachtung der anderen Proben (siehe unten und Kapitel 7.3) stellt sich heraus, daß dieses Maximum bei Erhöhung der Extrusionstemperatur zu höheren Scherraten verschoben wird. Die experimentellen Daten aus der Röntgenstreuunganalyse lassen sich durch die Ergebnisse von Doppelbrechungsmessungen (Abb. 4-5) bestätigen.

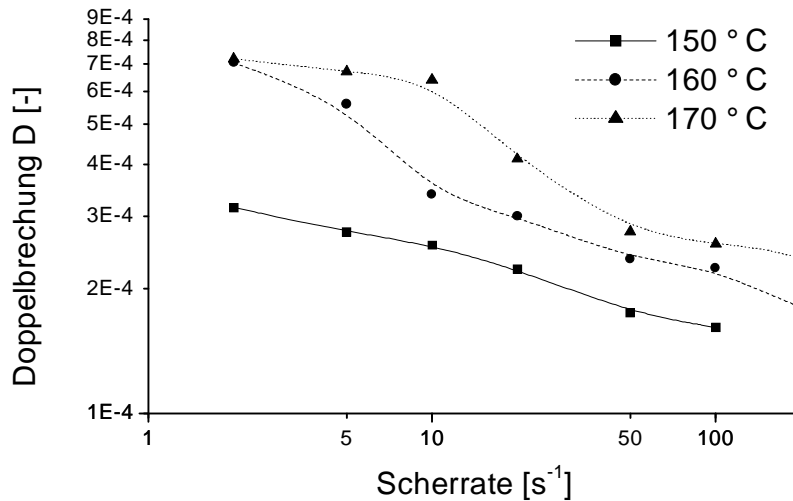


Abb. 4-5 Doppelbrechungswerte der hexagonalen Struktur extrudierter Stränge der Probe LN1-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Man sieht, daß die Scherratenabhängigkeit der Doppelbrechung mit dem Verlauf des Ordnungsparameters korreliert. In der Literatur wurden Doppelbrechungswerte und Ordnungsparameter bereits erfolgreich in Bezug zueinander gesetzt [90,91], wonach die beiden Größen direkt proportional zueinander sind.

Welchen Einfluß die Abnahme des Ordnungsparameters bei hohen Scherraten auf die mechanische Festigkeit der Probe hat, kann mittels Zugversuchen bei Raumtemperatur festgestellt werden.

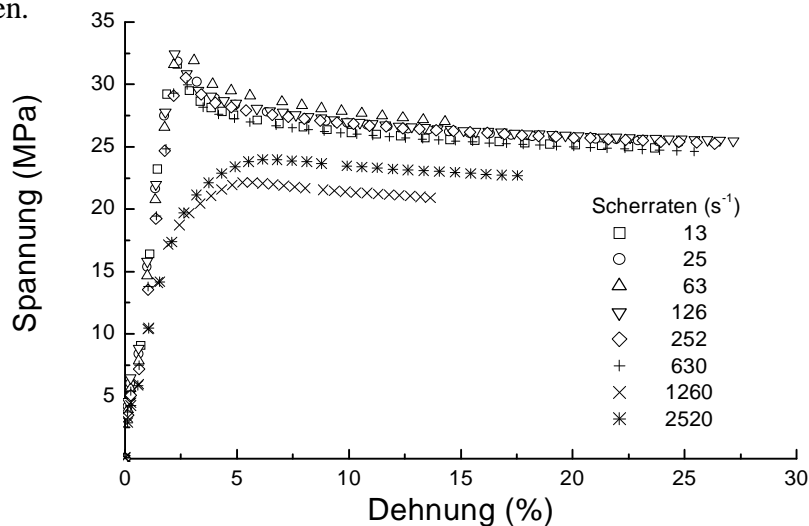


Abb. 4-6 Zugdiagramme extrudierter Stränge unterschiedlicher Scherraten der Probe LN1-S74. Die Extrusionstemperatur betrug 170 °C und die Zugspannung wurde bei Raumtemperatur in Extrusionsrichtung angelegt.

Dabei wird die mechanische Dehnung in Abhängigkeit der angelegten Zugspannung aufgezeichnet. Solche Messungen sind für die Probe LN1-S74 in Abb. 4-6 gezeigt. Leider

konnten im Rahmen dieser Arbeit nur an Proben bei einer Extrusionstemperatur Zugversuche durchgeführt. Die Zugspannung wurde dabei in Extrusionsrichtung des Stranges angelegt. Man erkennt, daß die Stränge höherer Scherraten bereits bei kleineren Zugspannungen eine merkliche Deformation zeigen. Dies ist vermutlich auf die mittels Röntgenstreuung und Doppelbrechung gefundene geringere Ordnung der Mikrostruktur zurückzuführen. Um diese Abhängigkeit zu verdeutlichen wurden in Abb. 4-7 die Zugspannungen, die nötig sind um eine Deformation von 2,5 % zu erreichen, gegen die Scherraten aufgetragen. Bei dieser Auftragung erkennt man noch deutlicher die Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit des Extrudats von der Scherrate des Extrusionsprozesses und der damit korrelierenden Ordnung der Mikrophasenstruktur.

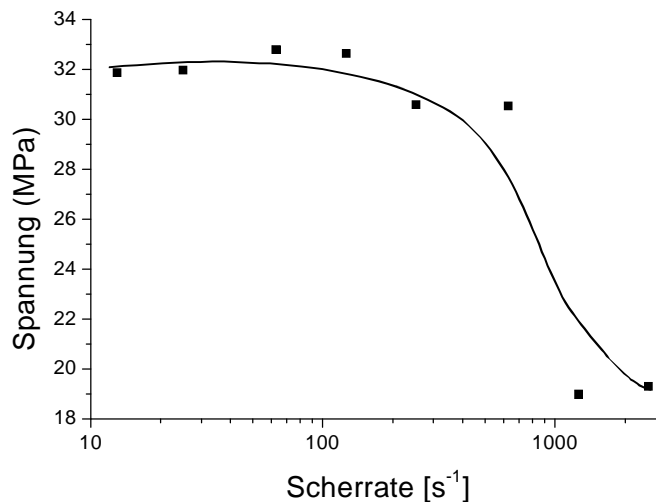


Abb. 4-7 Erforderliche Zugspannung um bei einem Strang der Probe LN1-S74 eine Dehnung von 2,5 % zu erreichen. Der Probenstrang wurde zuvor mit einer bestimmten Scherrate extrudiert, welche auf der x-Achse aufgetragen ist.

In Übereinstimmung mit dem abnehmenden Ordnungsparameter in Abb. 4-4 und der abnehmenden Doppelbrechung in Abb. 4-5 benötigt man bei Extrudaten höherer Scherrate eine geringere Zugspannung um eine merkliche Deformation der Probe von 2,5 % zu erzielen.

Probe ST2-S74

Das Extrusionsverhalten der Probe ST2-S74 ist vergleichbar mit dem der Proben LN2-S74, LN3-S74, LN4-S65 und ST3-S74 und wird daher in diesem Abschnitt exemplarisch diskutiert.

Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren unter Extrusion

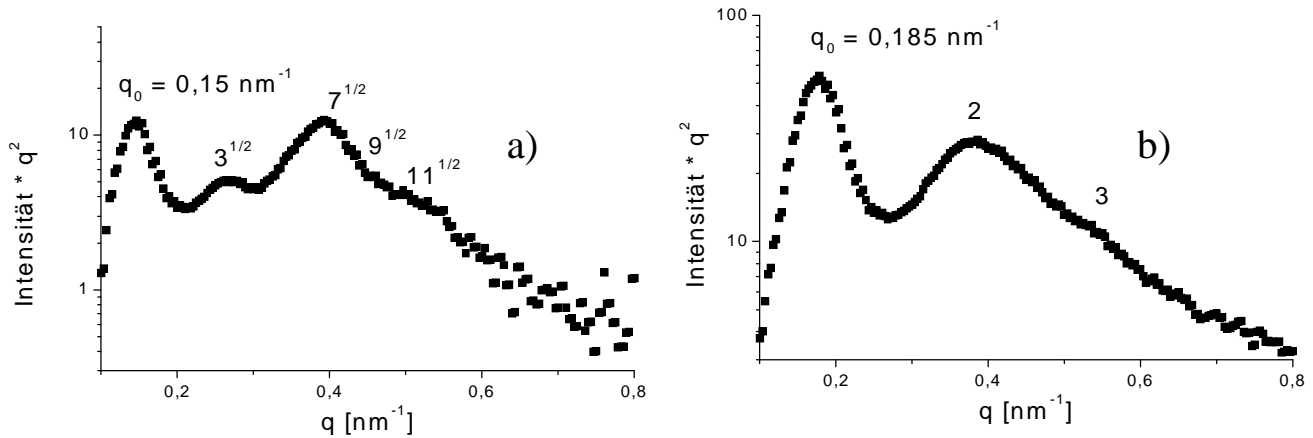


Abb. 4-8 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von ST2-S74 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion ($T_{\text{exp}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 100 \text{ s}^{-1}$).

In Abb. 4-8 ist die Röntgenstreucurve der Gleichgewichtsmorphologie (a) der Röntgenstreucurve des Extrudats (b) gegenübergestellt. Während die Streureflexe der Gleichgewichtsmorphologie, wie bereits in 3.1.2 diskutiert, einer gyroiden Morphologie entsprechen zeigt die Streukurve der extrudierten Probe Reflexe einer lamellaren Morphologie. Diese entsteht durch das Verstrecken der Mikrophasenstruktur im Extrusionsprozeß. Die Orientierung der Lamellen wurde durch 2 dimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung ermittelt und in Abb. 4-9 dargestellt.

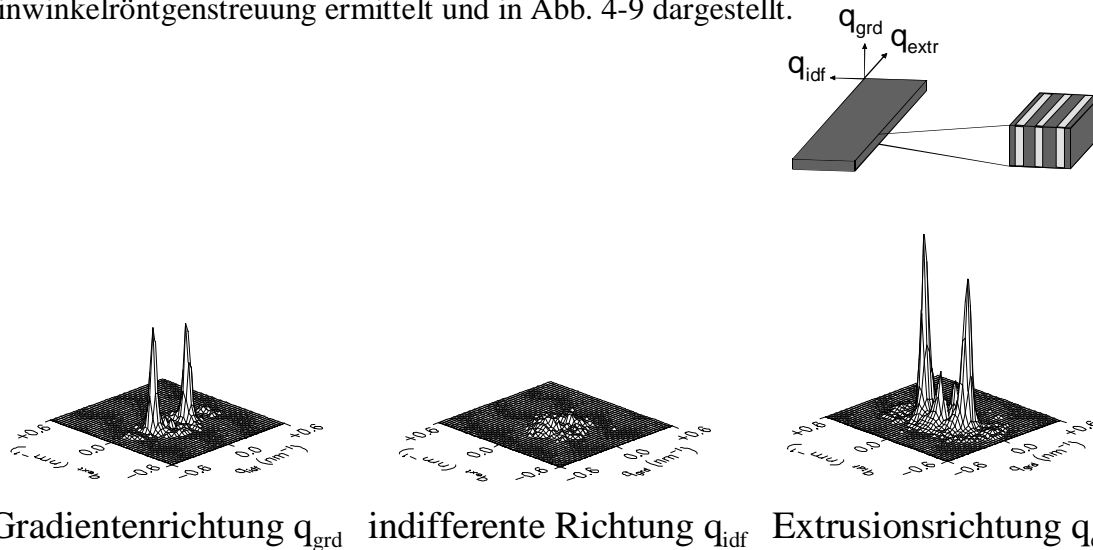


Abb. 4-9 2D-SAXS Röntgenstreuereflexe eines extrudierten Stranges der Probe ST2-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Anhand der Reflexe in der Richtung des Schergradienten und in der Extrusionsrichtung erkennt man das Vorliegen einer lamellenartigen Struktur, wobei die Lamellen parallel zu der Ebene stehen, welche durch Extrusions- und Gradientenrichtung aufgespannt wird. Das

Vorliegen einer solch gestreckten pseudo-lamellaren Morphologie zeigt auch die TEM-Aufnahme in Abb. 4-10. Das Bild wurde von einem Strang angefertigt, welcher mit einer mittleren Scherrate von 100 s^{-1} bei einer Temperatur von $190 \text{ }^\circ\text{C}$ extrudiert wurde. Die Aufnahmen sind in Extrusionsrichtung (senkrecht zur indifferenten Richtung und senkrecht zur Gradientenrichtung) aufgenommen und bestätigen die mittels 2 dimensionaler Röntgenstreuung ermittelte Orientierung.

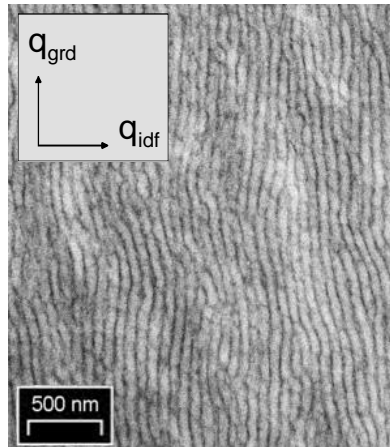


Abb. 4-10 TEM-Aufnahme eines extrudierten Stranges der Probe ST2-S74.

Um die Abhängigkeit der strukturellen Ordnung von den Extrusionsbedingungen zu untersuchen wurden auch bei dieser Probe die Ordnungsparameter für Stränge bestimmt, die unter verschiedenen Temperaturen und Scherraten extrudiert wurden. Die Resultate zeigt Abb. 4-11.

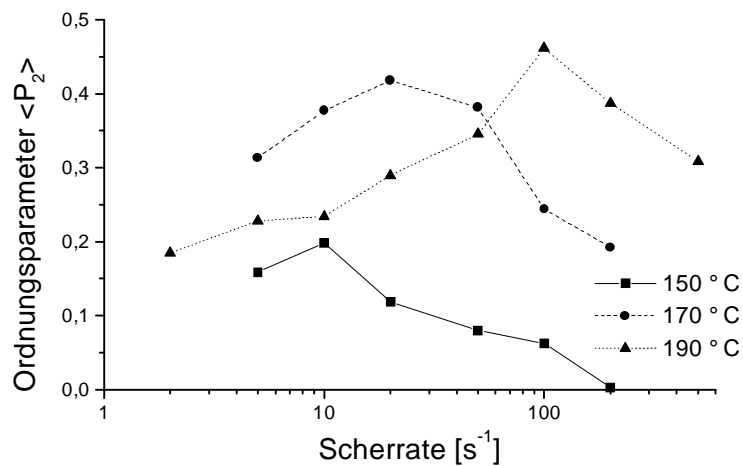


Abb. 4-11 Ordnungsparameter der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe ST2-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

In der obigen Abbildung erkennt man, daß der Ordnungsparameter mit zunehmender Scherrate einen Maximalwert erreicht und danach wieder absinkt. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Scherrate dieser maximalen Ordnung zu höheren Werten.

Dies liegt vermutlich an der Viskosität der extrudierten Schmelze, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Die niedrigere Viskosität bewirkt einen verringerten Impulsübertrag zwischen den Strömungsschichten des Extrusionskanals und die induzierte Ordnung nimmt in der Mitte des Kanals ab. Daher sind bei höherer Temperatur größere Scherraten notwendig um den Einfluß der Kanalwände auf das Innere des Extrudats zu übertragen. Die Entwicklung des Ordnungsparameters kann qualitativ durch Doppelbrechungsmessungen in Abb. 4-12 bestätigt werden.

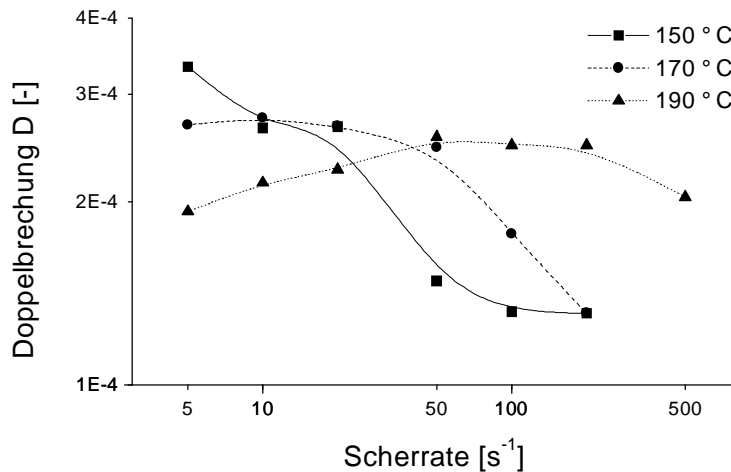


Abb. 4-12 Doppelbrechungswerte der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe ST2-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Auch hier sieht man die abnehmende Orientierung mit zunehmenden Scherraten, wobei das Maximum der Orientierung bei einer Extrusionstemperatur von 190 °C zu einem wesentlich höheren Wert verschoben ist.

Der Einfluß der scherratenabhängigen Ordnung auf die mechanische Festigkeit der Extrudate wird durch die Zugdiagramme in Abb. 4-13 verdeutlicht. In dieser Abbildung bemerkt man zwar die gegenüber der Probe LN1-S74 deutlich erhöhte Dehnbarkeit von Probe ST2-S74, doch die Veränderung der mechanischen Belastbarkeit der verschiedenen Stränge unterschiedlicher Scherrate ist schwer zu erkennen.

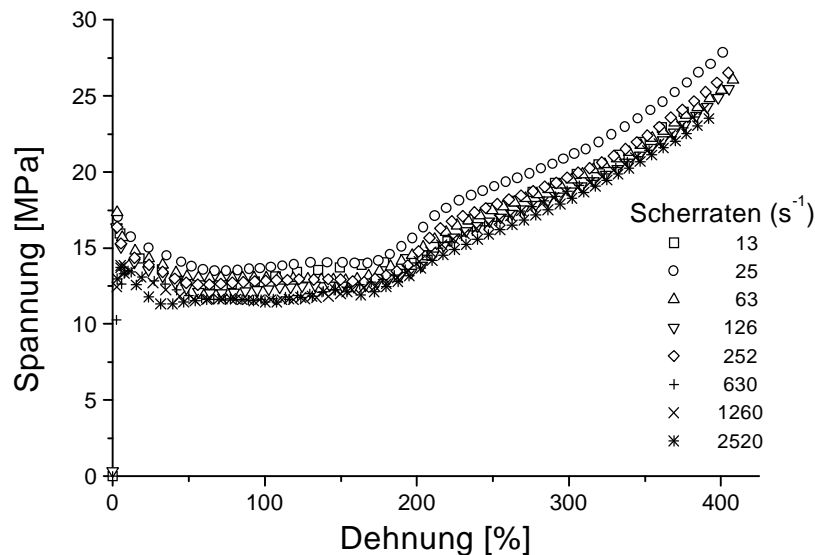


Abb. 4-13 Zugdiagramme extrudierter Stränge unterschiedlicher Scherraten der Probe ST2-S74. Die Extrusionstemperatur betrug 170 ° C und die Zugspannung wurde bei Raumtemperatur in Extrusionsrichtung angelegt.

Ein klareres Bild erhält man, wenn man die zur Einleitung der Deformation (ca. 1 % Dehnung) nötige Zugspannung gegen die Scherrate des Extrusionsprozesses aufträgt (Abb. 4-14).

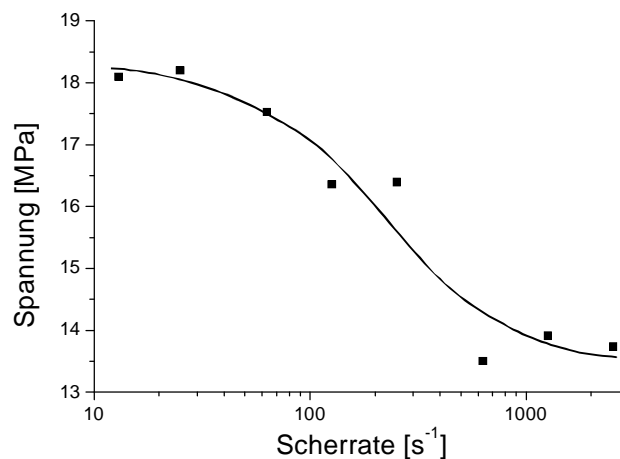


Abb. 4-14 Erforderliche Zugspannung um bei einem Strang der Probe ST2-S74 eine merkliche Verformung (ca. 1 % Dehnung) zu erreichen. Der Probenstrang wurde zuvor mit einer bestimmten Scherrate extrudiert, welche auf der x-Achse aufgetragen ist.

Diese Abbildung zeigt, daß die zur merklichen mechanischen Deformation (ca. 1 % Dehnung) nötige Zugspannung die gleiche Scherratenabhängigkeit aufweist, wie die Entwicklung der Ordnungsparameter in Abb. 4-11 und der Doppelbrechungswerte in Abb. 4-12, wobei die Spannung in Extrusionsrichtung angelegt wurde. Damit zeigt sich auch bei dieser Probe ein direkter Zusammenhang zwischen der mechanischen Festigkeit und dem scherratenabhängigen Ordnungsgrad eines extrudierten Stranges. Ein analoges Verhalten

konnte bei den Proben LN2-S74, LN3-S74, LN4-S65 und ST3-S74 beobachtet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Daten dieser Proben im Kapitel 7.3 aufgeführt.

4.2 Extrusion synthetisierter Blockcopolymerer

Im vorigen Abschnitt wurde das Orientierungsverhalten industrieller Blockcopolymerer unter Extrusion untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß alle Proben bis auf das hexagonale LN1-S74 unter Schereinwirkung eine lamellare Morphologie ausbilden, wobei die Lamellen in Extrusionsrichtung zeigen und senkrecht zur Scherebene stehen, welche durch die Extrusionsrichtung und die indifferente Richtung aufgespannt wird. Aus einer vorhergehenden Arbeit [89] ist bekannt, daß ein niedermolekulares lamellares PS-*b*-PI Diblockcopolymer ($M_n \approx 20.000$ g/mol) unter vergleichbaren Extrusionsbedingungen bei der Anwendung niedriger Scherraten eine parallele Ausrichtung der Lamellen zeigt, während bei höheren Scherraten eine ebenfalls senkrechte Orientierung vorherrscht. Gegenüber diesem Blockcopolymer sind die industriellen Systeme jedoch Multiblockcopolymerer mit hohen Molekulargewichten von $M_n = 110.000$ g/mol bis $M_n = 140.000$ g/mol.

Um festzustellen, ob die senkrechte Ausrichtung der Morphologie der industriellen Proben aus dem deutlich höheren Molekulargewicht oder aus der physikalischen Verknüpfung zwischen den verschiedenen Polystyrolblöcken der Multiblockarchitektur resultiert, wurden lamellare Di- und Triblockcopolymerer aus Polyisopren und Polystyrol mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert. Zusammenfassend werden in Tabelle 4-1 noch einmal die Molekulargewichte der synthetisierten Polymerer angeführt.

Man erkennt, daß die Di- und Triblockcopolymerer in jeweils drei unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt wurden. Diese Polymerer erweitern den zuvor bekannten Fall des niedermolekularen PS-*b*-PI bis hin zu einem Molekulargewichtsbereich, in dem sich auch die industriellen Proben befinden. Damit ist ein direkter Vergleich des Orientierungsverhaltens von Diblockcopolymeren zum Orientierungsverhalten von Triblockcopolymeren und ein Vergleich des Orientierungsverhaltens von niedermolekularen Blockcopolymeren zum Orientierungsverhalten von hochmolekularen Blockcopolymeren möglich.

Polymer	Molekulargewicht $M_n \cdot 10^{-3}$ [g/mol]	Polydispersität D
PS- <i>b</i> -PI A	46,5	1,03
PS- <i>b</i> -PI B	76,7	1,03
PS- <i>b</i> -PI C	123	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS A	48,9	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS B	74,9	1,04
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS C	131,2	1,04

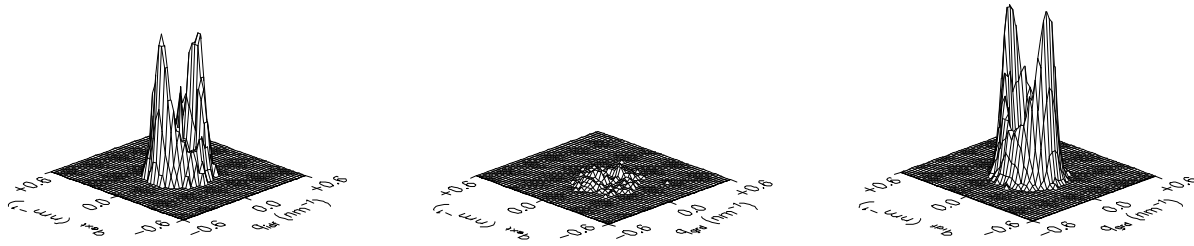
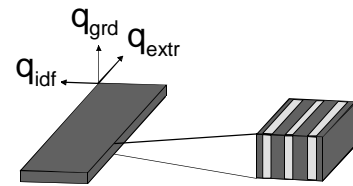
Tabelle 4-1: Molekulargewichte und Polydispersitäten der synthetisierten Blockcopolymeren.

Diese Modellsysteme, deren morphologische Untersuchungen auch in Kapitel 3.2 angeführt sind, wurden ebenso wie die industriellen Blockcopolymeren mit Hilfe des Hochdruckkapillarviskosimeters unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen extrudiert. Die Extrusionstemperaturen lagen zwischen 140 °C und 190 °C und der Bereich der angewandten Scherraten betrug $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 10.000 \text{ s}^{-1}$. Die experimentellen Parameter wurden der Fließfähigkeit der jeweiligen Probe angepaßt.

Von den extrudierten Proben wurden RöntgenstreuKurven angefertigt, die aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang unter Kapitel 7.4 zusammengefaßt und mit den Streukurven der Gleichgewichtsmorphologien verglichen werden. Es ist zu bemerken, daß bei allen 6 Proben die lamellare Morphologie erhalten bleibt. Um die Orientierungsrichtung der Lamellen zu bestimmen wurden an den Extrudaten aller Proben 2 dimensionale Röntgenstreuexperimente (2D-SAXS) durchgeführt.

Aufgrund der Erfahrungen mit den industriellen Blockcopolymeren ist anzunehmen, daß durch die Extrusion mittels des Hochdruckkapillarviskosimeters eine senkrechte Ausrichtung der Morphologie bei der hochmolekularen Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C erzeugt wird. Die Reflexe der 2 dimensional Röntgenstreuung für ein Extrudat dieser Probe sind in Abb. 4-15 dargestellt. Anhand der Reflexe in Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Morphologie wie erwartet in Extrusionsrichtung und senkrecht zur Scherebene, welche aus indifferenter Richtung und Extrusionsrichtung gebildet wird, orientiert ist. Der Mechanismus der Ausbildung einer solchen senkrechten Orientierung ist vermutlich eine Art „Roll-Mechanismus“ der Polymerketten. Durch die starke Schereinwirkung des herrschenden Geschwindigkeitsprofils entlang der Gradientenrichtung

findet ein Abrollen der Ketten statt und somit orientiert sich die Hauptachse des Polymers parallel zur indifferenten Richtung, woraus eine senkrechte Orientierung resultiert.



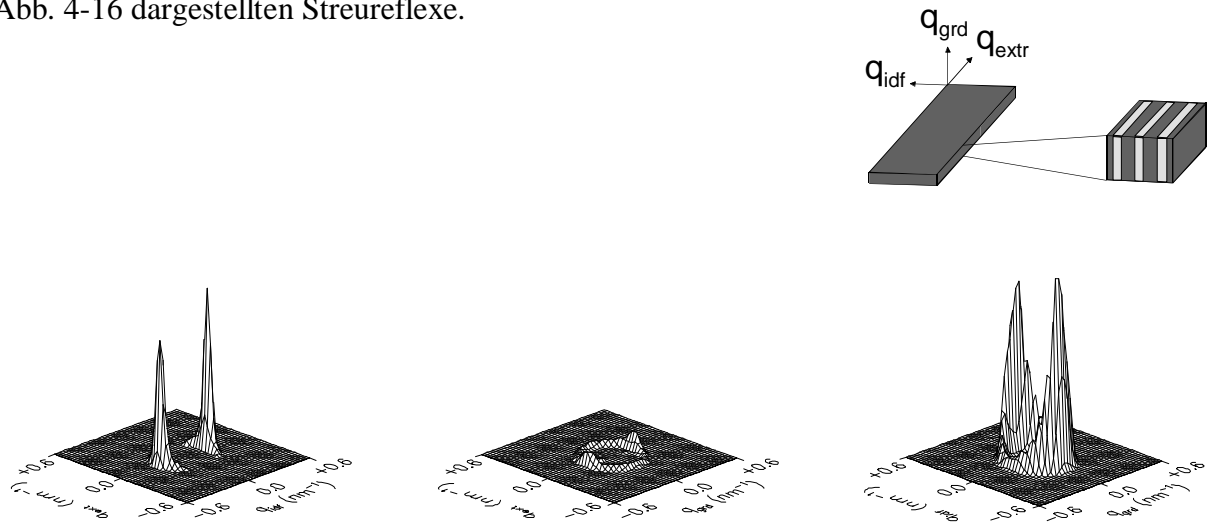
Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 4-15 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Das in einer früheren Arbeit [89] untersuchte lamellare PS-*b*-PI Diblockcopolymer mit einem deutlich geringeren Molekulargewicht von $M_n \approx 20.000$ g/mol zeigte hingegen eine parallele Ausrichtung der Morphologie. Grund hierfür ist die Tatsache, daß der Glaspunkt des Polyisoprens mit $T_g \approx -60$ °C deutlich geringer ist als der Glaspunkt des Polystyrols mit $T_g \approx 100$ °C. Daher ist die Viskosität der Polyisopren-Lamellen unter den experimentellen Temperaturen stark verringert und die parallele Orientierung entsteht durch eine Verscherung der dieser flüssigkeitsähnlichen Lamellen zwischen den steiferen Polystyrolschichten. Dieser Mechanismus tritt jedoch vermutlich nur bei geringen Scherraten auf. Bei deutlicher Erhöhung der Scherrate zeigte sich eine Zerstörung der Lamellen und nach dem Tempern dieser Proben konnte eine senkrechte Orientierung festgestellt werden.

Um festzustellen, ob das Fliessen der Polyisopren-Lamellen zwischen den steiferen Polystyrolschichten auch bei höhermolekularen Diblockcopolymeren möglich ist, wurde das Orientierungsverhalten der synthetisierten PS-*b*-PI Blockcopolymeren unter Extrusion untersucht. Dabei stellte sich bereits bei der niedermolekularsten Probe PS-*b*-PI A mit einem Molekulargewicht von $M_n = 46.500$ g/mol heraus, daß die Lamellen über den gesamten Scherratenbereich ($\dot{\gamma} = 2$ s⁻¹ bis $\dot{\gamma} = 5.000$ s⁻¹) in Extrusionsrichtung und senkrecht zur

Scherebene aus indifferenter Richtung und Extrusionsrichtung orientiert waren. Die Untersuchung einer extrudierten Probe mittels 2 dimensionaler Röntgenstreuung ergab die in Abb. 4-16 dargestellten Streureflexe.



Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 4-16 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI A in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenter Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Anhand der Streureflexe in Gradientenrichtung und in Extrusionsrichtung erkennt man die relativ zur Scherebene senkrechte Orientierung der lamellaren Mikrophasenstruktur.

Somit ist bereits das Molekulargewicht dieser Probe zu hoch, um den angesprochenen Fließmechanismus zu ermöglichen. Grund hierfür sind vermutlich die Verschlaufungen innerhalb der Polyisoprenschicht, welche zu einer physikalischen Verknüpfung zwischen den Polystyrolschichten führen.

Interessant wäre hier nun die Synthese weiterer PS-*b*-PI Diblockcopolymeren im Molekulargewichtsbereich zwischen $M_n = 20.000 \text{ g/mol}$ und $M_n = 45.000 \text{ g/mol}$. Damit könnte man herausfinden ab welchem Molekulargewicht die parallele Ausrichtung der lamellaren Morphologie bei geringen Scherraten verloren geht und ob die Grenzscherate, bei der die parallele Orientierung zusammenbricht bei höheren Molekulargewichten zu höheren Werten verschoben wird.

5 Orientierungsverhalten von Blockcopolymeren unter LAOS

mittels FT-Rheologie und 2D-SAXS

Mit Hilfe der FT-Rheologie (siehe Kapitel 2.3.2) läßt sich auf einfache Weise die nicht-lineare Antwort eines Polymers auf eine oszillatorische Beanspruchung quantifizieren. Dabei handelt es sich um sogenannte LAOS-Experimente („large-amplitude-oscillatory-shear“) welche mittels eines Rotationsrheometers (siehe Kapitel 2.3.3) durchgeführt werden können und eine oszillatorische Kraft hoher Scheramplitude auf die Probe ausüben. Die Antwortfunktion des Drehmomentes eines solchen Prozesses wird aufgezeichnet und mittels Fouriertransformation erhält man ein Frequenzspektrum in dem die Obertöne der mechanischen Anregung analysiert werden können. Das Intensitätsverhältnis des 3. Obertons gegenüber dem Grundton I_3/I_1 ist dabei ein quantitatives Maß für den nicht-linearen Anteil der Antwortfunktion auf die mechanische Beanspruchung.

Wendet man LAOS-Bedingungen auf ein lamellares Blockcopolymer an, so findet eine Orientierung der Mikrophasenseparation statt, welche mittels Kleinwinkelröntgenstreuung analysiert werden kann. In dieser Arbeit wurde hierzu ein lamellares Diblockcopolymer aus Polyisopren und Polystyrol verwendet. Im folgenden wird die Charakterisierung dieses Systems beschrieben.

Die Molekulargewichte der Blöcke betragen 10.700 g/mol im Falle des Polystyrols und 9.200 g/mol im Falle des Polyisoprens. Diese Werte wurden durch GPC und $^1\text{H-NMR}$ von einer entnommenen Probe des Polystyrolblocks und des Gesamtsystems ermittelt und führen zu einem Volumenanteil beider Blöcke von je 50 % (± 1 %) und damit zu der gewünschten lamellaren Morphologie. Alle in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen wurden an Proben gemessen, die aus einem einzigen Syntheseansatz stammen. Die Glastemperaturen von 74 °C für den PS-Block und -63 °C für den PI-Block wurden mittels DSC bei einer Heizrate von 20 °C/min gemessen. Die Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur T_{ODT} (siehe Kapitel 2.1.3) wurde zu ca. 159 °C (± 1 °C) bestimmt. Dies geschah durch eine temperaturabhängige Messung des Elastizitätsmoduls G' (Abb. 5-1), welches bei Erreichen des T_{ODT} drastisch abfällt. Wie auch die später vorgestellten Scherexperimente wurde diese Messung unter Verwendung eines ARES[®]-Rheometers der Firma Rheometrics durchgeführt (vgl. Kapitel 8.2.8).

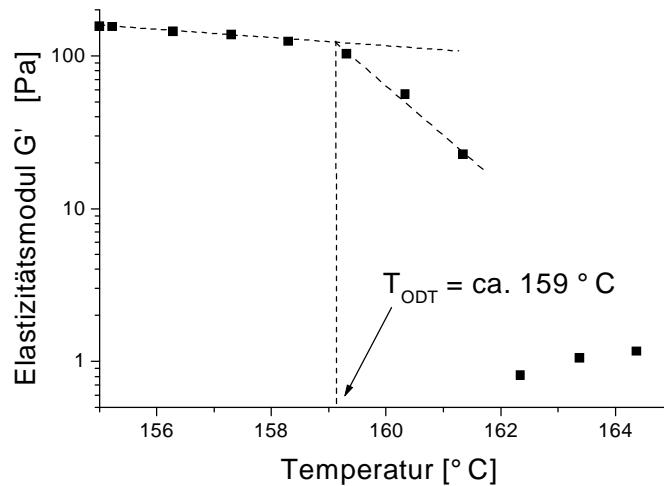


Abb. 5-1 Verlauf des Elastizitätsmoduls G' mit der Temperatur zur Bestimmung des T_{ODT} unter folgenden Bedingungen: Scherfrequenz $\omega/2\pi = 0,05$ Hz; Scheramplitude $\gamma_0 = 0,03$; Heizrate = $0,3$ °C/min.

Wie bereits beschrieben führt die Anwendung von LAOS-Bedingungen zur makroskopischen Orientierung der lamellaren Struktur. Im folgenden wird gezeigt, daß der induzierte Orientierungsprozeß einen direkten Einfluß auf den nicht-linearen Anteil der rheologischen Charakterisierung hat, wodurch die FT-Rheologie eine Quantifizierung der Kinetik des Orientierungsprozesses ermöglicht. Die Daten des folgenden Teilkapitels 5.1 entstammen einer Vorarbeit an der weitere Personen beteiligt waren [92].

5.1 Kinetik der makroskopischen Orientierung mittels FT-Rheologie

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 gezeigt, besitzt die lamellare Struktur eines Blockcopolymers eine mikroskopische Ordnung, die auf den Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ in sogenannten Körnern beschränkt ist. Diese mikroskopische Ordnung kann durch die Anwendung einer oszillatorischen Verscherung mit hoher Scheramplitude, wie in Abb. 5-2 gezeigt, in eine makroskopische Orientierung der Lamellen überführt werden.



Abb. 5-2 Schematisches Bild der scherinduzierten Orientierung eines lamellaren Blockcopolymers.

Bei der Orientierung eines lamellaren Systems unter oszillatorischer Verscherung sind prinzipiell drei Ausrichtungen der Lamellen in Bezug auf die Scherebene denkbar. Diese sind in Abb. 5-3 gezeigt.

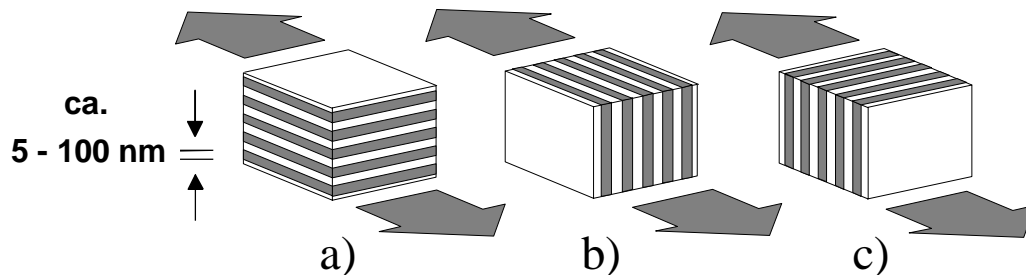


Abb. 5-3 Mögliche Orientierungen einer lamellaren Struktur eines Blockcopolymeren unter LAOS-Bedingungen: a) parallel b) senkrecht c) transversal.

Welche Orientierung sich bei einem LAOS-Experiment einstellt, hängt stark von den experimentellen Parametern ab und kann mittels 2 dimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) nach erfolgter Probenpräparation (Kapitel 8.3.3) ermittelt werden. Für LAOS-Experimente mittels einer Platte-Platte-Geometrie konnte gezeigt werden [93,94], daß die vier wichtigsten Parameter die Scherfrequenz (ω_1), die Scheramplitude (γ_0), die Temperatur (T_{exp}) und die Dauer der Verscherung sind. Unter LAOS-Bedingungen werden nach längerer Scherzeit (ca. 10 Std.) und bei Temperaturen von ca. 10 °C bis 15 °C unter dem T_{ODT} bevorzugt die parallele und die senkrechte Orientierung gebildet. Unter diesen experimentellen Rahmenbedingungen konnte für PS-*b*-PI ein Orientierungsdiagramm erstellt werden [94], in dem die vorherrschende Orientierung – ähnlich den analogen Experimenten an lyotropen lamellaren Phasen [95,96] – von einer effektiven Scherrate abhängt. Abb. 5-4 zeigt ein solches Orientierungsdiagramm für ein lamellares PS-*b*-PI Blockcopolymer mit einem Volumenanteil von 50 % für jeden Block, einem Gesamtmolekulargewicht von 20.000 g/mol und bei einer Temperatur, die 15 °C unter dem T_{ODT} liegt. Der Pfeil kennzeichnet die für das untersuchte Orientierungsexperiment verwendeten Parameter. Da eine Platte-Platte Geometrie verwendet wurde, ist die Scheramplitude eine lineare Funktion des Probenradius. Sie nimmt vom Mittelpunkt der Probe ($\gamma_0 = 0$) zum Rand der Probe ($\gamma_0 = 2$) kontinuierlich zu. Eine Scherfrequenz von $\omega_1/2\pi = 0,1$ Hz wurde für die Bestimmung der Kinetik des Orientierungsprozesses benutzt.

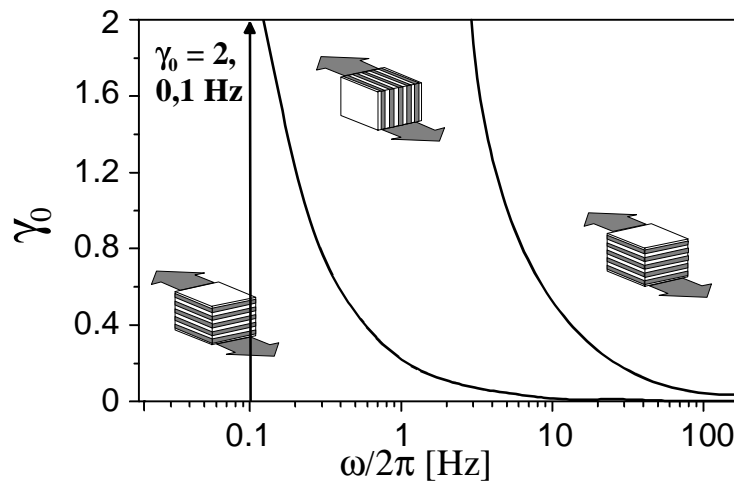


Abb. 5-4 Schematisches Orientierungsdiagramm einer stabilen makroskopischen Orientierung eines PS-*b*-PI Blockcopolymeren unter LAOS-Bedingungen. Der Pfeil veranschaulicht die zur Untersuchung der Kinetik des Orientierungsprozesses verwendete Frequenz und Scheramplitude.

Diese Bedingungen wurden für die Dauer von 10 Stunden auf eine Probe angewendet, deren Streureflexe in Abb. 5-5 gezeigt werden.

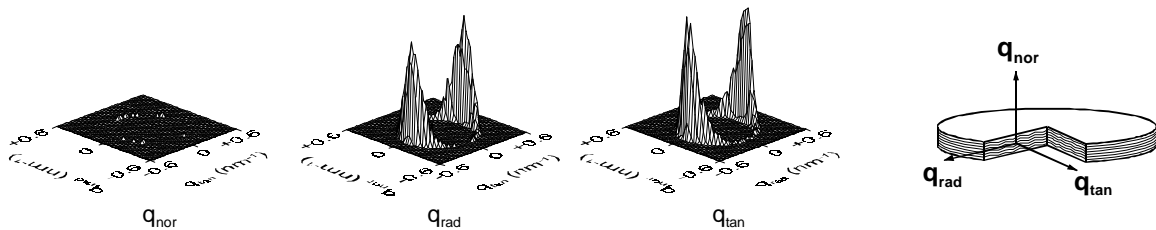


Abb. 5-5 2D-SAXS Streureflexe einer PS-*b*-PI Probe in drei kartesische Richtungen (normal q_{nor} , radial q_{rad} und tangential q_{tan}) nach zehnstündiger Verscherung mit einer Scherfrequenz von $\omega/2\pi = 0,1$ Hz und einer Scheramplitude von $\gamma_0 = 2$.

Die Röntgenstreureflexe in radialer und normaler Richtung zeigen, daß die erwartete parallele Orientierung entstanden ist. Während des gesamten Orientierungsprozesses wurde die Antwortfunktion der mechanischen Belastung aufgezeichnet, um nach Beendigung des Experiments Fouriertransformationen zur Bestimmung des nichtlinearen Anteils durchführen zu können. Das Fourier-Spektrum des zeitabhängigen Drehmomentes zu Beginn und während des Orientierungsprozesses bei $t = 0$ s und $t = 15.000$ s zeigt Abb. 5-6.

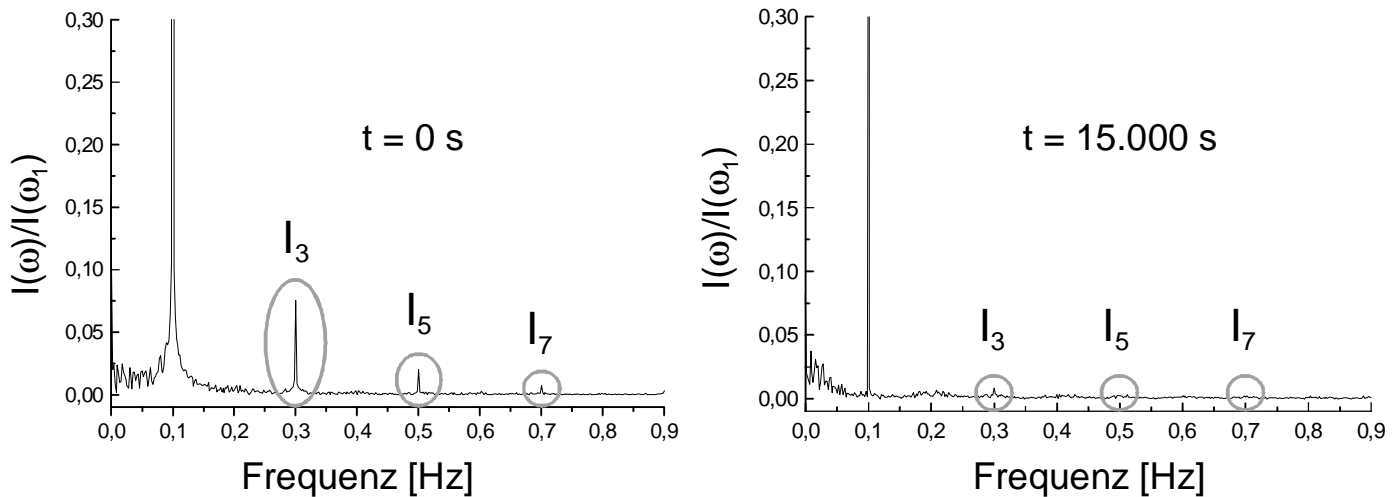


Abb. 5-6 Frequenzspektren der fouriertransformierten Antwortfunktion des Drehmoments während der oszillatorischen Verscherung eines PS-*b*-PI a) zu Beginn des Orientierungsprozesses und b) nach einer Scherzeit von 15.000 Sekunden (ca. 4 Std.).

Das linke FT-Rheologiespektrum in der oberen Abbildung wurde zu Beginn des Orientierungsprozesses aufgenommen und zeigt deutliche Anteile ungerader Obertöne. Die relative Intensität des 3. Obertons beträgt $I_3/I_1 = 7,5 \%$, die des 5. Obertons beträgt $I_5/I_1 = 2 \%$ und die des 7. Obertons beträgt $I_7/I_1 = 0,7 \%$. Das Auftreten dieser Obertöne der mechanischen Antwortfunktion ist ein deutliches Anzeichen für das Vorhandensein von nicht-linearen Prozessen während der Orientierung der lamellaren Mikrostruktur. Betrachtet man jedoch das Frequenzspektrum nach einer Scherzeit von 15.000 Sekunden, so haben die nicht-linearen Anteile während des Orientierungsprozesses deutlich abgenommen. Dieser Abfall der nicht-linearen Antwort kann mit den unterschiedlichen Mobilitäten in den beiden Polymerphasen sowie der Topologie des Diblockcopolymeren erklärt werden. Das Experiment wurde bei $145 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, was ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ über dem Glasspunkt des Polystyrols liegt. Der Glasspunkt des Polyisoprens ist bei dieser Temperatur jedoch um ca. $210 \text{ }^\circ\text{C}$ überschritten worden. Dadurch ist die Mobilität des Polyisoprens gegenüber der Mobilität des Polystyrols deutlich erhöht und die Verscherung innerhalb der Polyisoprenphase trägt kaum zur Ausbildung nicht-linearer Anteile bei. Die parallele Ausrichtung der Lamellen relativ zum herrschenden Scherfeld bewirkt, daß sich die Polystyrolschichten ohne größere mechanische Beanspruchung zwischen den flüssigkeitsähnlichen Polyisoprenschichten bewegen können, wodurch die nicht-linearen Anteile der mechanischen Antwortfunktion abnehmen und die relative Intensität der ungeraden Obertöne sinkt. Während des gesamten Orientierungsprozesses von 10 Stunden wurden die Zeitdaten der Antwortfunktion

aufgezeichnet und nach je 500 Sekunden wurde aus diesen Zeitdaten mittels Fouriertransformation ein Spektrum erstellt. Trägt man die aus den verschiedenen Spektren ausgewerteten relativen Intensitäten des 3. Obertons gegen die Scherzeit auf, so erhält man den in Abb. 5-7 gezeigten Verlauf.

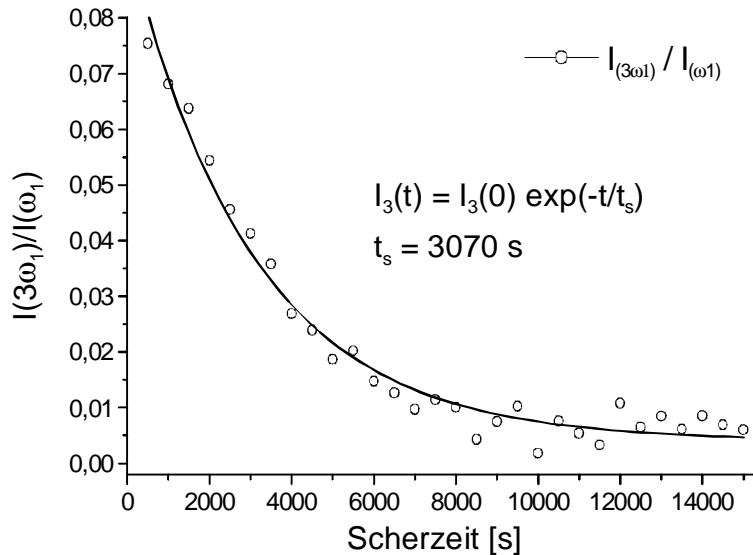


Abb. 5-7 Zeitliche Entwicklung des Intensitätsverhältnisses zwischen dem 3. Oberton und dem Grundton der Fouriertransformierten der mechanischen Antwortfunktion während des Orientierungsprozesses.

Der Verlauf der relativen Intensität des 5. und des 7. Obertons zeigt die gleiche Zeitabhängigkeit, jedoch sind die Absolutwerte des 3. Obertons größer, was zu einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis führt. Bei der Betrachtung der Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons beobachtet man einen exponentiellen Abfall mit zunehmender Scherzeit. Die Zeitkonstante dieser Exponentialfunktion konnte zu $t_s = 3.070 \text{ s}$ bestimmt werden.

Durch den Einsatz der FT-Rheologie konnte somit die Zeitabhängigkeit des makroskopischen Orientierungsprozesses einer lamellaren Mikrostruktur unter LAOS-Bedingungen gemessen werden. Das Experiment endet mit dem Vorhandensein einer parallelen Orientierung der Lamellen im Bezug auf die Scherebene entsprechend der Anwendung experimenteller Parameter die dem parallelen Regime des Orientierungsdiagramms in Abb. 5-4 entsprechen. Im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluß eine oszillatorische Verscherung unter Verwendung experimenteller Parameter des senkrechten Regimes auf die bereits entstandene parallele Orientierung hat, und ob die Kinetik des Umorientierungsprozesses mit Hilfe der FT-Rheologie verfolgt werden kann.

5.2 Umorientierung der Mikrophasenstruktur mittels FT-Rheologie

Im vorangegangenen Abschnitt konnte die Kinetik des Orientierungsprozesses einer lamellaren Mikrophasenstruktur gemessen werden, welcher mit einer makroskopischen parallelen Ausrichtung der Lamellen in Bezug auf die Scherebene endet. In diesem Abschnitt werden zwei Orientierungsversuche miteinander kombiniert, deren experimentelle Parameter im Orientierungsdiagramm in Abb. 5-8 eingezeichnet sind.

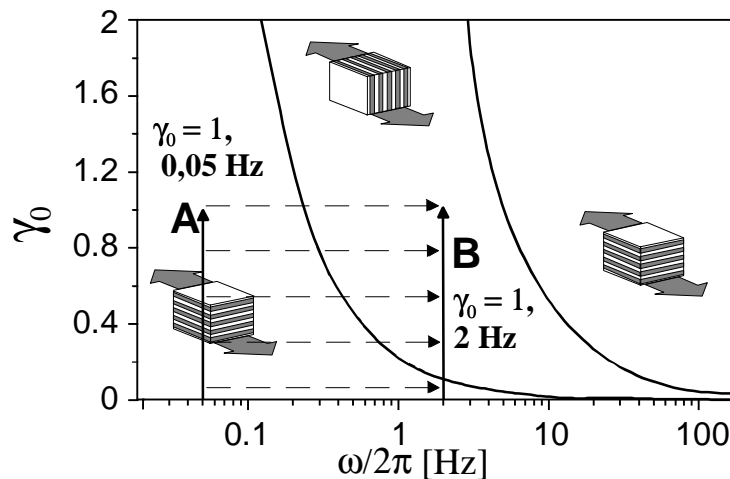


Abb. 5-8 Schematisches Orientierungsdiagramm einer stabilen makroskopischen Orientierung eines PS-*b*-PI Blockcopolymeren unter LAOS-Bedingungen. Die Pfeile veranschaulichen die zur Untersuchung der Kinetik des Umorientierungsprozesses verwendeten Parameter.

Untersucht wird in diesem Abschnitt der Einfluß der höheren Scherfrequenz des Regimes senkrechter Orientierung (Pfeil B) auf die durch die Anwendung der Bedingungen A entstandenen makroskopisch parallelen Orientierung. Dazu wird die lamellare Mikrostruktur in einem zehnstündigen Scherprozeß vororientiert, bevor für weitere 10 Stunden die Verscherung mit der erhöhten Frequenz von $\omega_1/2\pi = 2$ Hz bei gleicher Dehnamplitude fortgesetzt wird. Zur Untersuchung des nicht-linearen Anteils im Verlauf des Reorientierungsprozesses verwendete man die Option „nonlinear monitoring“ des ARES[®]-Rheometers, welche die relative Intensität 3. Obertons wiedergibt. Um die so erhaltene Nichtlinearität mit strukturellen Änderungen zu korrelieren, wurden Scherexperimente an signifikanten Punkten der zeitlichen Entwicklung des 3. Obertons gestoppt und die Orientierung der Probe durch 2 dimensionale Röntgenstreuung ermittelt. Die römischen Ziffern an den abgebildeten Streureflexen und in Abb. 5-11 markieren die wichtigsten Streuexperimente.

5.2.1 Vororientierung bei niedriger Frequenz

Analog des Orientierungsexperimentes in Abschnitt 5.1 wurde eine parallele Vororientierung durch oszillatorische Verscherung mit einer niedrigen Frequenz von $\omega/2\pi = 0,05$ Hz bei einer Dehnamplitude von $\gamma_0 = 1$ erreicht. Die Röntgenstreureflexe der so erhaltenen Orientierung mit einem Ordnungsparameter von $\langle \overline{P}_2 \rangle = 0,51$ sind in Abb. 5-9 abgebildet.

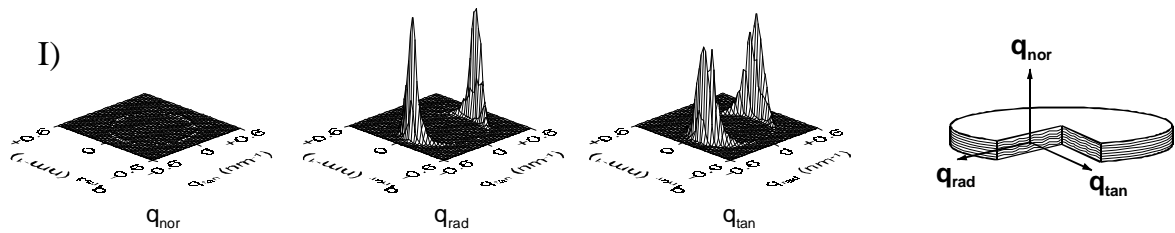


Abb. 5-9 2D-SAXS Streureflexe einer PS-*b*-PI Probe in drei kartesische Richtungen (normal q_{nor} , radial q_{rad} und tangential q_{tan}) nach zehnstündiger Verscherung mit einer Scherfrequenz von $\omega/2\pi = 0,05$ Hz und einer Scheramplitude von $\gamma_0 = 1$.

Die Streureflexe in radialer und tangentialer Richtung lassen deutlich das Vorliegen einer parallelen Orientierung erkennen.

5.2.2 Zeitliche Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons

2D Röntgenstreureflexe einer Probe nach einer Gesamtexperimentdauer von 20 Stunden unter den beschriebenen Bedingungen zeigt Abb. 5-10.

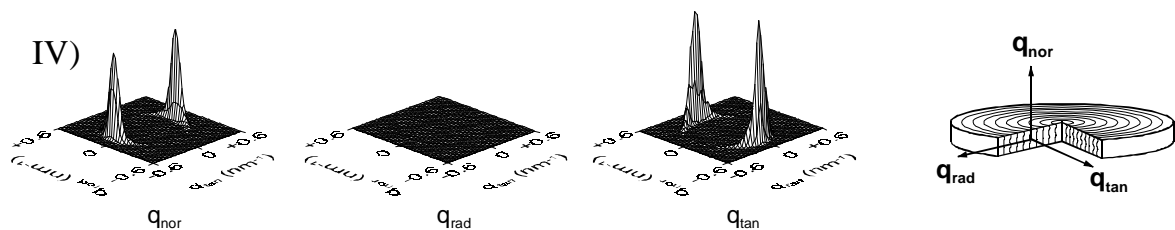


Abb. 5-10 2D-SAXS Streureflexe einer PS-*b*-PI Probe in drei kartesische Richtungen (normal q_{nor} , radial q_{rad} , tangential q_{tan}) nach zehnstündiger Orientierung mit einer Frequenz von $\omega/2\pi = 0,05$ Hz und zehnstündiger Umorientierung mit einer Frequenz von $\omega/2\pi = 2$ Hz jeweils mit einer Dehnamplitude von $\gamma_0 = 1$

Die Streureflexe in der normalen und der tangentialen Richtung zeigen das Vorhandensein der durch die Bedingungen des senkrechten Regimes erwarteten senkrechten Orientierung der lamellaren Struktur. Die durch die Vororientierung entstandene parallele Anordnung der Lamellen (siehe Abb. 5-9) wird also durch den Scherprozeß mit der höheren Frequenz in eine senkrechte Orientierung umgewandelt. Der Ordnungsparameter von $\langle \bar{P}_2 \rangle = 0,51$ für die anfänglich parallele Orientierung steigt dabei auf den Wert $\langle \bar{P}_2 \rangle = 0,75$ für die senkrechte Orientierung bei Beendigung des Gesamtexperiments (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Die Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons im Verlauf des 20 stündigen Experiments zeigt Abb. 5-11. Die relative Intensität des 3. Obertons nimmt in den ersten 10 Stunden monoton, unter Bildung der parallelen Vororientierung, von $I_3/I_1 = 0,077$ auf einen Plateau-Wert von $I_3/I_1 = 0,061$ ab. (Dieser Wert ist höher als der Plateau-Wert in Abb. 5-7, da dort die doppelte Frequenz und die doppelte Dehnamplitude eingesetzt wurden.) Danach wurden die Scherbedingungen geändert um eine Umorientierung der Lamellen in eine makroskopisch senkrechte Orientierung zu erreichen. Zu Beginn dieses Reorientierungsprozesses nimmt die relative Intensität des 3. Obertons rasch ab und erreicht nach 10 Minuten ein Minimum von $I_3/I_1 = 0,014$. Danach steigt sie stark an und erreicht innerhalb der nächsten 1-2 Stunden ein Maximum von $I_3/I_1 = 0,018$. Der weitere und endgültige Abfall des 3. Obertons endet in einem asymptotischen Plateau mit einem Wert von $I_3/I_1 = 0,016$. (vgl. Abb. 5-11)

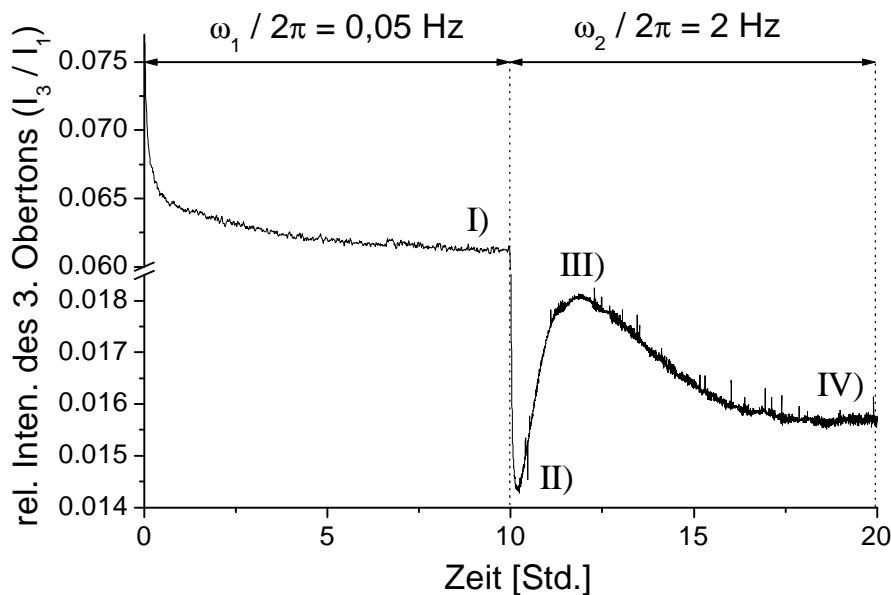


Abb. 5-11 Verlauf der relativen Intensität des 3. Obertons während des 20 stündigen makroskopischen Orientierungs/Umorientierungs-Prozesses.

Zum Ende des 20 stündigen Experiments liegt die makroskopisch senkrechte Orientierung vor, wie sie in Abb. 5-10 gezeigt wurde. Die Reproduzierbarkeit für den Kurvenverlauf der relativen Intensität des 3. Obertons ist gegeben, jedoch hängen die erzielten Werte für I_3/I_1 von experimentellen Vorbedingungen ab und können in einem Bereich von 5 % der relativen Anteile variieren.

Zum Vergleich wurden eine Homopolystyrol- und eine Homopolyisoprenschmelze unter Verwendung der Bedingungen des Umorientierungsprozesses (Scherfrequenz $\omega_1/2\pi = 2$ Hz, Scheramplitude $\gamma_0 = 1$) gemessen. Die Homopolymere besaßen dabei die Molekulargewichte und die Glasübergangstemperaturen der beiden Blöcke des untersuchten Copolymers. Dabei zeigte sich, daß das Homopolystyrol bei der Temperatur des Umorientierungsprozesses einen nicht-linearen Anteil von $I_3/I_1 = 0,002$ aufweist. Die relative Intensität des 3. Obertons der Homopolyisopren-Probe besaß schon bei Raumtemperatur, d.h. 120 °C unter der Temperatur des Umorientierungsexperiments, einen geringen Wert von $I_3/I_1 = 0,0002$. Diese geringen nicht-linearen Anteile deuten darauf hin, daß das beobachtete nicht-lineare Verhalten während des gesamten Experiments nahezu vollständig von der Orientierung und der Reorientierung der lamellaren Mikrophasenseparation herrührt.

5.2.3 Orientierungsverteilung als Funktion der Scherzeit

Um den Zusammenhang zwischen der relativen Intensität des 3. Obertons und der Orientierung der Lamellen näher zu untersuchen, wurden Scherexperimente an interessanten Punkten der zeitlichen Entwicklung des 3. Obertons gestoppt und die Orientierung der Probe durch 2 dimensionale Röntgenstreuung ermittelt.

Besonders auffällig ist der plötzliche Abfall der relativen Intensität des 3. Obertons nach Erhöhung der Scherfrequenz (vgl. Punkt II in Abb. 5-11). Um die zugrundeliegenden strukturellen Änderungen im Detail zu untersuchen, wurde eine Probe für die Dauer von 10 Stunden vororientiert, bevor zur weiteren Verscherung die erhöhte Frequenz für eine Dauer von 10 Minuten angewendet wurde. Damit befindet man sich beim Verlauf des nicht-linearen Anteils I_3/I_1 im Minimum von Abb. 5-11. Die 2-dimensionalen Röntgenstreureflexe dieser Probe sind in Abb. 5-12 dargestellt.

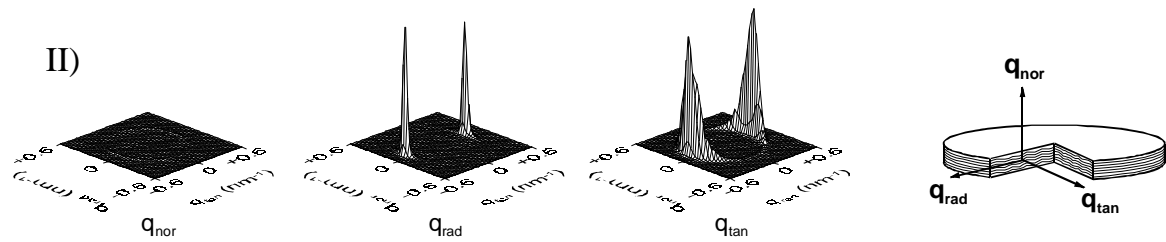


Abb. 5-12 2D-SAXS Streureflexe einer PS-*b*-PI Probe in drei kartesische Richtungen (normal q_{nor} , radial q_{rad} , tangential q_{tan}) nach den folgenden Bedingungen: Zehnständige Orientierung mit $\omega_1/2\pi = 0,05$ Hz und $\gamma_0 = 1$, anschließend zehnminütige Verscherrung mit $\omega/2\pi = 2$ Hz und $\gamma_0 = 1$.

Ein Vergleich der Röntgenstreureflexe in der oberen Abbildung mit den Reflexen der vororientierten Probe in Abb. 5-5 zeigt, daß auch nach zehnminütiger Anwendung der höheren Scherfrequenz immer noch eine vollständig parallele Orientierung der Mikrostruktur vorliegt. Ein Unterschied ist jedoch in dem Ordnungsgrad der Probe festzustellen, da der Ordnungsparameter mit $\langle \overline{P}_2 \rangle = 0,78$ um einen Absolutwert von 0,27 gegenüber dem Ordnungsparameter der vororientierten Probe deutlich erhöht ist. Dies bedeutet, daß die Erhöhung der Frequenz für eine Dauer von nur zehn Minuten eine mehr als 50 %ige Steigerung des Ordnungsparameters zur Folge hat.

Somit bewirkt die Anwendung der höheren Scherfrequenz keine unverzügliche Änderung der Orientierungsrichtung der Lamellen. Statt dessen bleibt die parallele Orientierung erhalten und deren Ordnungsgrad steigt signifikant an. Vermutlich steht dies in direktem Zusammenhang mit dem beobachteten Minimum der relativen Intensität des 3. Obertons.

Die weitere Entwicklung zeigt einen Anstieg des 3. Obertons in den nächsten zwei Stunden zu einem Maximum von $I_3/I_1 = 0,018$. Um den zugrundeliegenden Orientierungsprozeß zu untersuchen wurden zahlreiche Proben 10 Stunden bei niedriger Scherfrequenz vororientiert, bevor man für die Dauer von 1 - 2 Stunden auf erhöhte Scherfrequenz von $\omega_1/2\pi = 2$ Hz wechselte. Die 2 dimensional Röntgenstreureflexe einer Probe mit zehnständiger Vororientierung und exakt einstündiger Verscherrung unter den Umorientierungsbedingungen zeigt Abb. 5-13.

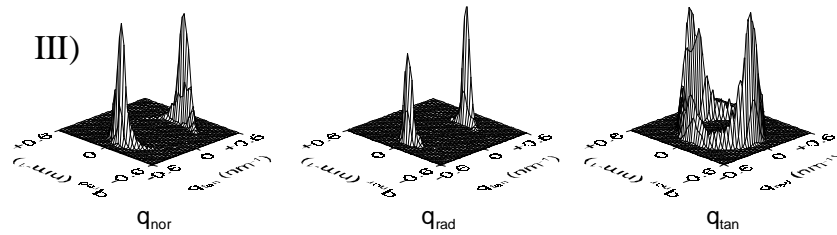


Abb. 5-13 2D-SAXS Streureflexe einer PS-*b*-PI Probe in drei kartesische Richtungen (normal q_{nor} , radial q_{rad} , tangential q_{tan}) nach den folgenden Bedingungen: Zehnständige Orientierung mit $\omega_1/2\pi = 0,05$ Hz und $\gamma_0 = 1$, anschließend einstündige Verschering mit $\omega/2\pi = 2$ Hz und $\gamma_0 = 1$.

Bei der Betrachtung von Abb. 5-13 erkennt man Streureflexe von sowohl senkrecht wie auch parallel orientierten Lamellen. Die Reorientierungszeit von einer Stunde entspricht dem Maximum des 3. Obertons in Abb. 5-11. Somit scheint der Anstieg der relativen Intensität des 3. Obertons mit der Reorientierung der Lamellen zu korrelieren.

Die weitere Entwicklung des 3. Obertons besteht aus dem monotonen Abfall bis auf einen Wert von $I_3/I_1 = 0,016$ nach zehnstündiger Reorientierung unter Verwendung der höheren Scherfrequenz. Die Analyse einer Probe nach der gesamten Experimentdauer von 20 Stunden in Abb. 5-10 zeigte, daß nach dieser Zeit eine makroskopisch senkrechte Orientierung vorliegt und der Reorientierungsprozeß abgeschlossen ist. Damit weist der Plateauwert des 3. Obertons nach 20 stündiger Verschering auf die Beendigung der Reorientierung und auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichtszustandes hin, der bei anschließender Reduktion der Scheramplitude durchaus metastabil sein könnte.

5.2.4 Zusammenhang zwischen Bimodalität und nicht-linearem Verhalten

Um eine bessere Interpretation und Quantifizierung der Ergebnisse zu erreichen, wurden von den an interessanten Stellen der zeitlichen Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons gewonnenen Proben 2D-SAXS Streureflexe entlang des Radius in tangentialer Richtung aufgenommen. Wie in Abb. 5-13 gezeigt, erzeugen die senkrechte und die parallele Orientierung der Lamellen einen Streureflex in tangentialer Richtung. Diese Streureflexe sind jedoch um 90° gegeneinander versetzt und deren Flächen können durch Integration ins Verhältnis gesetzt werden (siehe Abschnitt 2.4.3). Dieses Verhältnis wurde entlang des Probenradius des radialen Streifens untersucht, welcher der Probenmitte entstammt (siehe Abschnitt 8.3.3). Das Ergebnis dieser Analyse wird in Form der in Gleichung 5-1 definierten

parallele Überschusorientierung (excess of parallel orientation - e.p.o.) in Analogie zu dem Enantiomerenüberschuß in der organischen Chemie diskutiert.

$$e.p.o. \equiv \frac{A_{par} - A_{perp}}{A_{par} + A_{perp}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

wobei: A_{par} = Fläche des integrierten 2D-SAXS Reflexes paralleler Orientierung in tangentialer Richtung

A_{perp} = Fläche des integrierten 2D-SAXS Reflexes senkrechter Orientierung in tangentialer Richtung

In Abb. 5-14 sieht man den zeitlichen und räumlichen Verlauf der parallelen Überschusorientierung. Die Maximalwerte betragen +1 für eine perfekte parallele Orientierung und -1 für eine perfekte senkrechte Orientierung. Die verschiedenen Symbole stehen für unterschiedliche Abstände zur Symmetrieachse des Rheometers (verschiedene Probenradien). Man sollte beachten, daß die lokale Scheramplitude mit dem Probenradius linear variiert. In der Probenmitte findet praktisch keine Verscherung statt, während am Rand der Probe die maximale Scheramplitude von $\gamma_0 = 1$ erreicht wird. Somit stehen die Symbole für unterschiedliche lokale Scheramplituden.

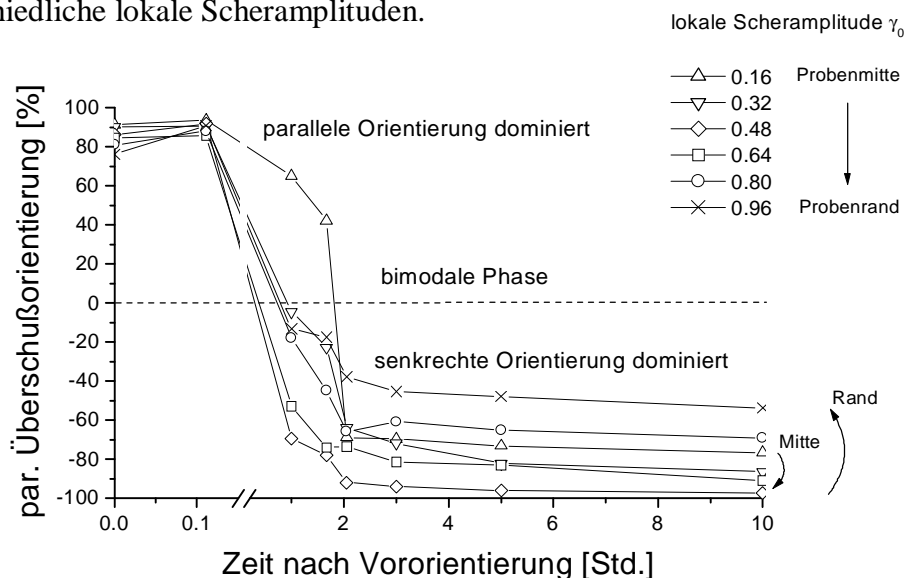


Abb. 5-14 Zeitliche Entwicklung der Orientierung nach Anwendung der höheren Scherfrequenz. Die Orientierung der Proben wurde durch Integration der in tangentialer Richtung gemessenen Streureflexe bestimmt.

Nach der Vororientierung startet der makroskopische Reorientierungsprozeß mit einer parallel orientierten Morphologie. In den ersten 10 Minuten steigt die parallele Überschußorientierung leicht an und die Struktur mit den in Abb. 5-12 gezeigten Streureflexen wird gebildet, welche einen deutlich erhöhten Ordnungsparameter besitzt.

Im weiteren Verlauf nimmt die parallele Überschußorientierung rasch ab und erreicht die bimodale Region, in der Reflexe paralleler und senkrechter Orientierung in tangentialer Richtung gleichermaßen vorhanden sind. Dies korrespondiert mit dem Maximum der relativen Intensität des 3. Obertons, welches in Abb. 5-11 beobachtet wurde. Zum Ende des Experiments nimmt dann die parallele Überschußorientierung weiter ab und es bildet sich die makroskopisch senkrechte Orientierung.

Für die verschiedenen Probenradien zeigt sich in Abb. 5-14 ein ähnlicher Verlauf, doch zwei Unterschiede machen sich bemerkbar:

- 1) Am Ende der Vororientierung nimmt die parallele Überschußorientierung vom Probenrand zur Probenmitte hin zu. Dies stimmt qualitativ mit dem in Abb. 5-8 gezeigten Orientierungsdiagramm überein. Pfeil A zeigt die Bedingungen der Verscherung in den ersten 10 Stunden des Experiments zur Bildung der Vororientierung. Die Scheramplitude nimmt von $\gamma_0 = 0$ nach $\gamma_0 = 1$ entlang des Probenradius zu. Der Pfeil symbolisiert dabei die Zunahme der Scheramplitude vom Inneren der Probe zum Probenrand. Die wesentlich höheren Werte am Probenrand befinden sich näher am Regime der senkrechten Orientierung. Damit ist plausibel, daß die beste parallele Orientierung in der Probenmitte zu finden ist.
- 2) Am Ende des Gesamtexperiments findet man die geringsten Werte der parallelen Überschußorientierung im Bereich einer Scheramplitude von $\gamma_0 = 0,5$. Zur Probenmitte und zum Rand der Probe nimmt die parallele Überschußorientierung wieder zu, was bedeutet, daß die beste senkrechte Orientierung zwischen Probenrand und Probenmitte zu finden ist. Auch dies stimmt qualitativ mit dem in Abb. 5-8 gezeigten Orientierungsdiagramm überein. Die Bedingungen der Umorientierung als Funktion des Probenradius werden durch Pfeil B gezeigt. Dieser symbolisiert die Zunahme der Scheramplitude von der Probenmitte zum Probenrand. An seinen beiden Extremwerten befindet er sich in der Nähe der Regime paralleler Orientierung, wodurch klar wird, daß die beste senkrechte Orientierung in der Region mittlerer Scheramplituden zu finden ist.

Dem beobachteten Reorientierungsprozeß der lamellaren Mikrostruktur in dieser zeitlichen Dimension liegt vermutlich ein sehr inhomogener Mechanismus zugrunde. Die relative Intensität des 3. Obertons ist jedoch eine über die gesamte Probe gemessene integrale Größe. Um die Analyse der Röntgenstreureflexe besser mit dem 3. Oberton ins Verhältnis setzen zu können, wurde der Grad bimodaler Orientierung (degree of bimodal alignment - d.b.a.) nach folgender Gleichung berechnet:

$$d.b.a. \equiv 1 - \left| \frac{A_{par} - A_{perp}}{A_{par} + A_{perp}} \right| \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Die Berechnung des Grades der bimodalen Orientierung unterscheidet nicht zwischen einem Überschuß paralleler und senkrechter Orientierung. Er reicht von dem Wert 0 für eine perfekte parallele oder senkrechte Orientierung zum Wert 1 für eine Probe, deren Reflexe paralleler und senkrechter Orientierung in tangentialer Richtung identisch sind. Im Gegensatz zur Berechnung der parallelen Überschußorientierung nach Gleichung 5-1 werden hier die radiusabhängigen Flächen der integrierten Streureflexe gemäß den korrespondierenden Volumina gemittelt. Das Resultat der Röntgenanalyse in Kombination mit I_3/I_1 als Maß für den nicht-linearen Anteil der mechanischen Antwortfunktion zeigt Abb. 5-15.

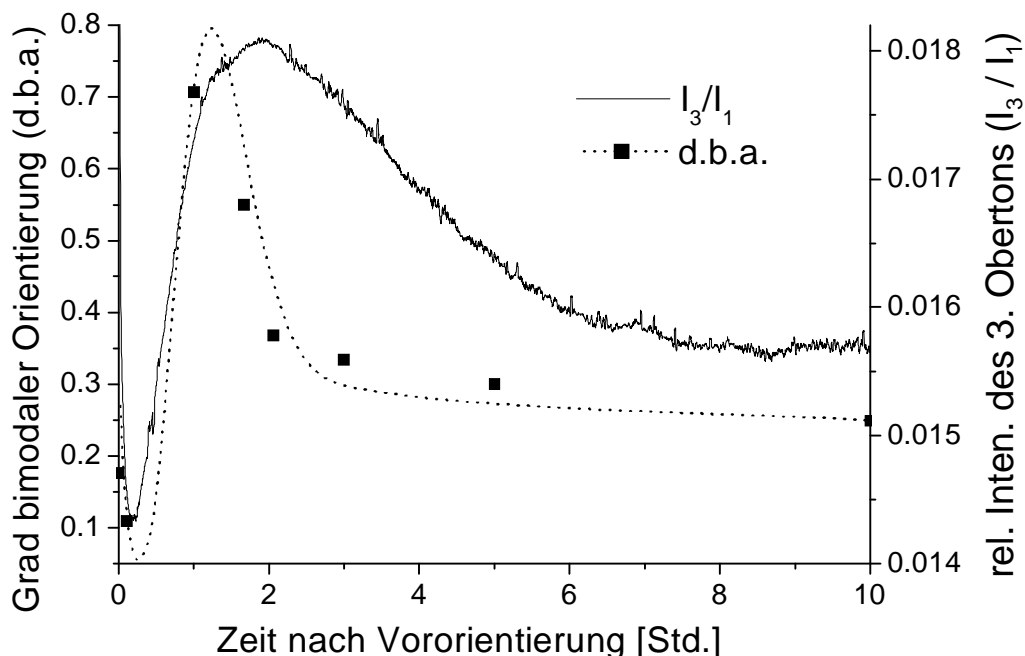


Abb. 5-15 Vergleich zwischen der zeitlichen Entwicklung der relativen Intensität des 3. Obertons und des durch Integration der Streureflexe in tangentialer Richtung berechneten Grades der Bimodalität.

Im Verlauf des Reorientierungsprozesses mit der erhöhten Scherfrequenz von $\omega_1/2\pi = 2$ Hz stimmt der Verlauf der relativen Intensität des 3. Obertons qualitativ mit der Entwicklung der Bimodalität überein. In den ersten 10 Minuten erreichen beide Größen ein Minimum unter Bildung einer parallelen Orientierung mit erhöhtem Ordnungsparameter wie durch die Streureflexe in Abb. 5-12 gezeigt wurde. In den nächsten 2 Stunden findet bei beiden Größen ein Anstieg unter Bildung einer Mikrophasenstruktur statt, welche aus parallel und senkrecht orientierten Lamellen besteht. Zum Ende des Experiments stellt sich die makroskopisch senkrechte Orientierung ein und sowohl die relative Intensität des 3. Obertons als auch der Grad der Bimodalität sinken wieder ab und erreichen ein terminales Plateau. Die genaue zeitliche Entwicklung der beiden Größen ist zwar nicht identisch, doch es ist ein klarer Zusammenhang zu erkennen.

5.2.5 Vergleich zwischen linearer und nicht-linearer Antwortfunktion

In dieser Arbeit wurde auch untersucht, ob bei Betrachtung des konventionellen Elastizitätsmoduls G' vergleichbare Aussagen gemacht werden können wie bei der Verfolgung der relativen Intensität des 3. Obertons. Dazu wurde in Abb. 5-16 die zeitliche Entwicklung beider Größen über die Gesamtdauer des Experiments in einem Diagramm aufgetragen.

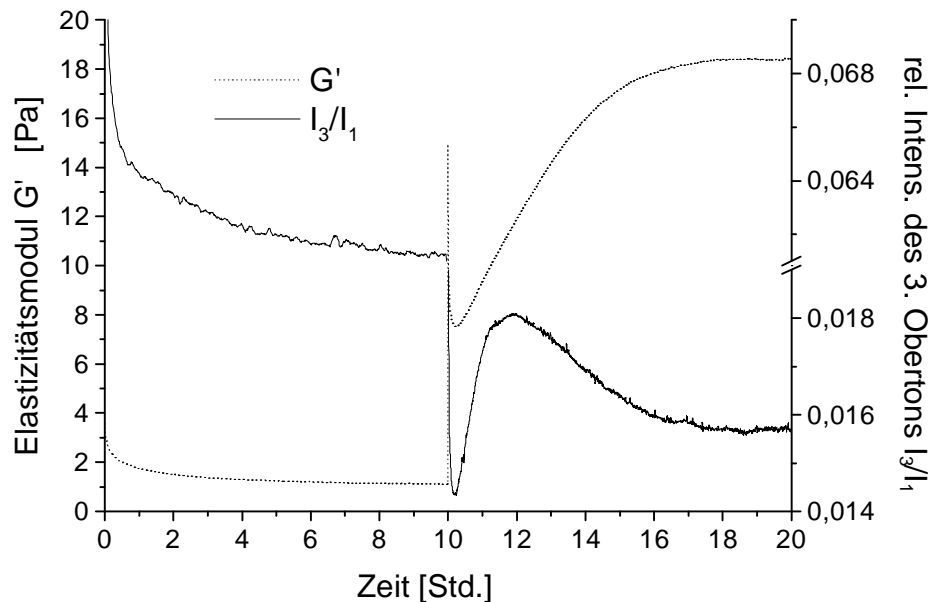


Abb. 5-16 Zeitliche Entwicklung des Elastizitätsmoduls G' und der relativen Intensität des 3. Obertons im Verlauf des Orientierungs / Umorientierungs - Prozesses.

Wie auch die relative Intensität des 3. Obertons sinkt das Elastizitätsmodul in den ersten 10 Stunden der parallelen Vororientierung kontinuierlich ab. Nach dem Wechsel zu den Reorientierungsbedingungen startet G' aufgrund der erhöhten Scherfrequenz bei einem erhöhten Wert. In den ersten 10 Minuten des Reorientierungsprozesses nehmen beide Größen drastisch ab und die parallele Orientierung mit dem höheren Ordnungsparameter wird gebildet. Die beginnende Reorientierung der lamellaren Mikrostruktur führt dann bei beiden Kurven zu einem Anstieg innerhalb der nächsten 1-2 Stunden. Vergleicht man die weitere Entwicklung des Elastizitätsmoduls mit der des 3. Obertons, so durchläuft der 3. Oberton zu dem Zeitpunkt der einsetzenden Reorientierung ein Maximum, während das konventionelle Elastizitätsmodul streng monoton bis zum Ende der Gesamtdauer des Experiments von 20 Stunden ansteigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß G' hauptsächlich auf die höhere Festigkeit der Probe reagiert, da durch die Entstehung einer senkrechten Ausrichtung der Lamellen das Polystyrol zwischen den Platten in der eigenen Phase verschert wird. Beim Vorliegen einer parallelen Orientierung können die Polystyrolschichten zwischen den flüssigkeitsähnlichen Polyisoprenschichten verschert werden, woraus eine geringere Festigkeit des Systems resultiert. Die relative Intensität des 3. Obertons hingegen folgt besser der Entwicklung der Bimodalität in Abb. 5-15 und ist daher ein sehr nützliches Hilfsmittel zur Beschreibung des Reorientierungsprozesses.

6 Ergebnis und Ausblick

6.1 Orientierung von Blockcopolymeren unter Extrusion

In Kapitel 4 wurde das Orientierungsverhalten der Mikrophasenseparation von industriellen und eigens synthetisierten Blockcopolymeren unter Extrusion untersucht. Für die Extrusionsexperimente wurde ein Hochdruckkapillarviskosimeter (vgl. 8.3.1) verwendet. Dabei stellte sich heraus, daß sich die hexagonale Gleichgewichtsmorphologie der Industrieprobe LN1-S74 unter dem Schereinfluß in Extrusionsrichtung orientiert. Die Mikrophasenstruktur der anderen industriellen Proben wird unter dem Einfluß der Scherströmung derart in Extrusionsrichtung gedehnt, daß eine Art „pseudo-lamellare“ Morphologie entsteht, welche mit Hilfe von Röntgenstreuungsmessungen und Transmissionselektronenmikroskopie identifiziert werden konnte. Aus den Röntgenstreuungsmessungen wurde die Güte dieser Orientierung in Form von Ordnungsparametern bestimmt. Dabei zeigte sich, daß der Orientierungsgrad der Proben zunächst mit der Scherrate der Extrusion zunimmt und nach Durchlaufen eines Maximums bei hohen Scherraten wieder deutlich abfällt.

Um den Einfluß dieses scherratenabhängigen Ordnungsgrades auf die mechanische Belastbarkeit der extrudierten Stränge zu untersuchen, wurden Zugversuche an den Extrudaten bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Resultat dieser Zugversuche war eine Probenfestigkeit, die ebenfalls scherratenabhängig ist. Die Stränge, welche bei sehr hohen Scherraten hergestellt wurden ($\dot{\gamma} > \text{ca. } 100 \text{ s}^{-1}$), zeigen schon bei deutlich geringeren Zugspannungen eine merkliche Deformation.

Da die Herstellung von kommerziellen Produkten aus solchen Polymeren mittels Extrusion und Spritzguß stets unter der Anwendung hoher Scherraten geschieht, wäre ein künftiges Forschungsziel die gezielte Entwicklung von Blockcopolymeren, deren Morphologie auch unter diesen Bedingungen hohe Orientierungsgrade besitzt.

Mit Hilfe der 2-dimensionalen Kleinwinkelröntgenstreuung konnte auch die relative Orientierungsrichtung der beobachteten „pseudo-lamellaren“ Morphologie der industriellen Blockcopolymeren bestimmt werden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Lamellen aller Proben in Extrusionsrichtung und senkrecht zur Scherebene im Extrusionskanal orientiert waren,

welche durch die indifferente Richtung und die Extrusionsrichtung aufgespannt wird. Aus einer früheren Arbeit [92] ist bekannt, daß lamellare Polyisopren/Polystyrol-Diblockcopolymer (PS-*b*-PI) mit einem Molekulargewicht von $M_n \approx 20.000$ g/mol bei niedrigen und mittleren Scherraten eine parallele Ausrichtung der Lamellen relativ zur Scherebene zeigen. Unter der Anwendung höherer Scherraten erhält man Proben, deren Morphologie zerstört wurde und bei denen ein Tempern bei ca. 90 °C binnen weniger Minuten eine senkrechte Orientierung hervorruft.

Um zu untersuchen, ob das Fehlen einer parallelen Orientierung bei den Extrudaten der industriellen Systeme auf deren hohes Molekulargewicht oder auf die Triblockarchitektur zurückzuführen ist, wurden lamellare PS-PI Di- und Triblockcopolymer in jeweils drei unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert. Bemerkenswerterweise zeigte keines dieser Modellsysteme eine senkrechte Ausrichtung seiner lamellaren Mikrophasenstruktur durch den Extrusionsvorgang.

Ermöglicht wurde die parallele Orientierung des niedermolekularen PS-*b*-PI vermutlich durch die Tatsache, daß der Glaspunkt des Polyisoprens mit $T_g \approx -60$ °C deutlich geringer ist als der Glaspunkt des Polystyrols mit $T_g \approx 100$ °C. Daher ist die Viskosität der Polyisopren-Lamellen unter den experimentellen Temperaturen von $T \approx 160$ °C stark verringert und die parallele Orientierung entsteht durch eine Verscherung dieser flüssigkeitsähnlichen Lamellen zwischen den steiferen Polystyrolschichten (Fließ-Mechanismus“). Es ist anzunehmen, daß bei höheren Scherraten die Scherkräfte zu groß werden, so daß die Ketten in Extrusionsrichtung abrollen, wobei die Hauptachse der Polymerkette in die indifferente Richtung zeigt. Somit bildet sich durch diesen „Roll-Mechanismus“ bei starker Verscherung eine senkrechte Morphologie aus. Bei den industriellen Proben verhindert die physikalisch vernetzte Triblockarchitektur und die hohe Verschlaufung der Ketten durch die hohen Molekulargewichte den Fließmechanismus zur Ausbildung der parallelen Orientierung. Somit setzt bereits bei geringen Scherraten der vermutete „Roll-Mechanismus“ ein und erzeugt eine senkrechte Orientierung der Mikrophasenseparation.

Gleiches findet man bei den synthetisierten Modellschubstanzen. Selbst bei dem Diblockcopolymer PS-*b*-PI A mit einem Molekulargewichtsmittel von $M_n \approx 46.500$ g/mol ist das Molekulargewicht zu hoch, um ein Fließen des Polyisoprens zwischen den Polystyrolschichten und damit eine parallele Orientierung der Lamellen zu ermöglichen. Interessant wäre hier nun die Synthese weiterer PS-*b*-PI Diblockcopolymer im

Molekulargewichtsbereich zwischen $M_n = 20.000$ g/mol und $M_n = 45.000$ g/mol. Damit könnte man herausfinden, ab welchem Molekulargewicht die parallele Ausrichtung der lamellaren Morphologie bei geringen Scherraten verloren geht und ob die Grenzscherate, bei der die parallele Orientierung zusammenbricht bei höheren Molekulargewichten zu höheren Werten verschoben wird. Dies wäre ein potentieller Ansatzpunkt für weitergehende Untersuchungen.

6.2 Orientierung von Blockcopolymeren mittels FT-Rheologie

In Kapitel 5 wurde die Orientierung und die Reorientierung einer lamellaren Morphologie durch oszillatorische Verscherung mit großen Amplituden (LAOS) untersucht.

Bei der Untersuchung des Orientierungsexperimentes zeigte sich, daß die relative Intensität des 3. Obertons (I_3/I_1) des fouriertransformierten Spektrums des Drehmomentes eine geeignete Meßgröße darstellt, um die Kinetik des Orientierungsprozesses zu bestimmen. Der Grund für die exponentielle Abnahme der nichtlinearen Anteile der mechanischen Antwortfunktion während der Orientierung ist die Tatsache, daß sich das Polystyrol unter den experimentellen Bedingungen ca. 71 °C über seiner Glasübergangstemperatur befindet, während die Glasübergangstemperatur des Polyisoprens ca. 208 °C überschritten wurde. Ähnlich dem diskutierten „Fließmechanismus“ der Extrusion niedermolekularer Blockcopolymeren werden die flüssigkeitsähnlichen Polyisoprenschichten zwischen den festeren Polystyrolschichten bei der Ausbildung der parallelen Orientierung verschert. Der Großteil der Scherenergie wird von der Polyisoprenphase dissipiert, welche durch ihre schnellen Relaxationszeiten kaum nicht-lineare Anteile im fouriertransformierten Zeitspektrum des Drehmomentes erzeugt.

Zur Untersuchung des Umorientierungsprozesses war die Kenntnis der gesamten Orientierungsverteilungsfunktion der lamellaren Mikrostruktur in Abhängigkeit der Zeit notwendig. Dies wurde mit Hilfe von 2 dimensionaler Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) erreicht, welche auch die Ermittlung bimodaler Verteilungen aus Anteilen senkrecht und parallel orientierter Lamellen zuließ.

Es wurde gezeigt, daß eine Betrachtung linearer rheologischer Größen, wie dem Elastizitätsmodul G' , bei der Verfolgung des Umorientierungsprozesses nicht ausreicht. Das Verhalten des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Orientierung kann wie folgt

beschrieben werden: Wie bereits oben beschrieben, befindet sich das Polystyrol unter den experimentellen Bedingungen ca. 71 °C über seiner Glasübergangstemperatur, während die Glasübergangstemperatur des Polyisoprens um ca. 208 °C überschritten ist. Somit nimmt das Elastizitätsmodul durch die Bildung einer parallelen Orientierung der Lamellen ab, da die flüssigkeitsähnliche Polyisoprenphase zwischen den festeren Polystyrolschichten verschert werden kann. Nach der Erhöhung der Scherfrequenz zum Einleiten der makroskopischen Umorientierung fällt das Elastizitätsmodul innerhalb der nächsten zehn Minuten analog der relativen Intensität des 3. Obertons unter Bildung einer parallelen Orientierung mit einem deutlich erhöhten Ordnungsgrad ab. Das Elastizitätsmodul reagiert im Gegensatz zu I_3/I_1 jedoch nicht auf den anschließenden Umorientierungsprozeß und steigt bis zum Ende des 20 stündigen Experimentes monoton an.

Die relative Intensität des 3. Obertons stellt eine effizientere Meßgröße zum Verfolgen von Orientierungsänderungen dar. I_3/I_1 zeigt die Umorientierung der Lamellen durch ein Maximum an, welches ca. 2 Stunden nach Erhöhung der Scherfrequenz erreicht wird. Die relative Intensität des 3. Obertons reagiert somit sensibel auf eine Erhöhung des Orientierungsgrades und auf das Vorliegen bimodaler Orientierungsverteilungen.

Da die Detektion der nicht-linearen Anteile des fouriertransformierten Drehmomentspektrums immer empfindlicher geworden ist, können komplexe Orientierungsprozesse in Zukunft wahrscheinlich leicht mit einem entsprechend ausgerüsteten Rheometer verfolgt werden.

Es wurde gezeigt, daß die nicht-lineare mechanische Antwort geeignet ist, um die Entwicklung bimodaler Orientierungsverteilungen zu verfolgen. Da die Messungen mit dem selben Gerät durchgeführt wurden, welches die mechanische Deformation der Probe bewirkt, werden keine zusätzlichen Geräte benötigt, um die zeitliche Änderung der Orientierungsverteilungsfunktion des lamellaren Systems zu verfolgen.

7 Anhang

Im Anhang sollen alle Daten aufgeführt und kurz diskutiert werden, die zwar wichtige Bestandteile der Arbeit darstellen, jedoch im Hauptteil aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht näher diskutiert wurden.

7.1 Röntgenstreukurven synthetisierter Polymere

Im nachfolgenden sind die in Kapitel 3.2 erwähnten Röntgenstreukurven der synthetisierten Blockcopolymere aufgeführt, welche alle eine lamellare Morphologie besitzen, welches an den höheren Ordnungen der Streukurven zu erkennen ist, deren Streuvektor q ein ganzzahliges Vielfaches des Streuvektor q_0 des Grundpeaks darstellt. Die Gesamtmolekulargewichte dieser Proben, sowie die Glasübergangstemperaturen und die Volumenanteile der Styrol- und Isoprenbestandteile sind im Kapitel 3.2 zu finden.

Probe PS-*b*-PI A

Die Röntgenstreukurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI A zeigt Abb. 7-1.

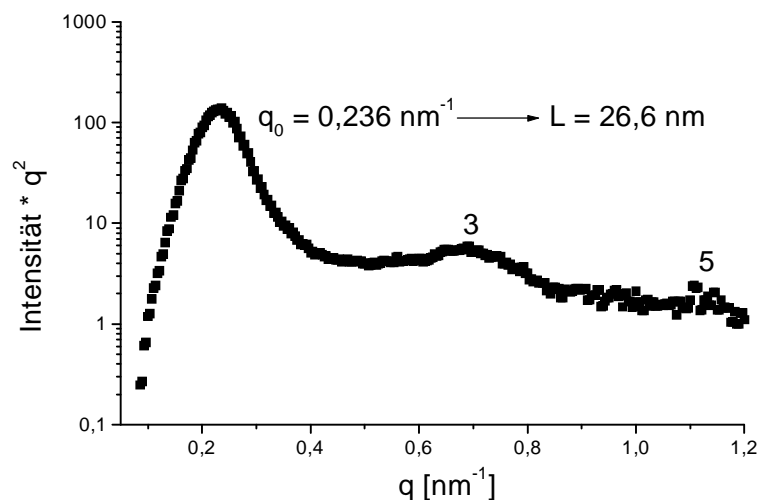


Abb. 7-1 Röntgenstreukurve von Probe PS-*b*-PI A im Gleichgewichtszustand.

Probe PS-*b*-PI B

Die Röntgenstreuurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI B zeigt Abb. 7-2.

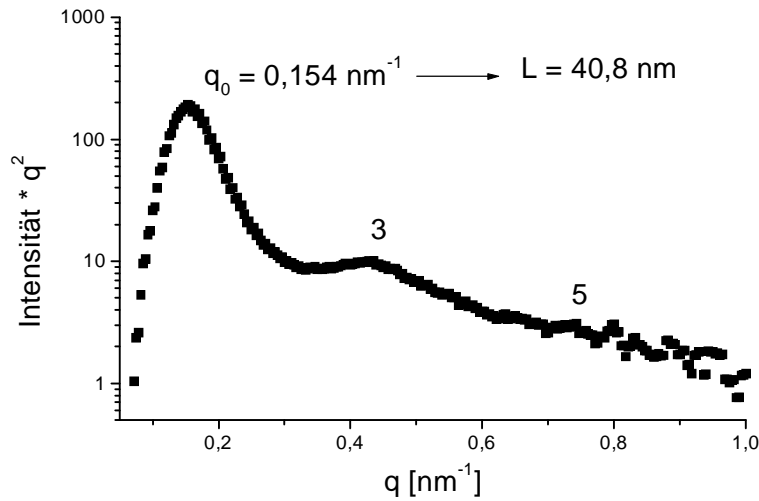


Abb. 7-2 Röntgenstreuurve von Probe PS-*b*-PI B im Gleichgewichtszustand.

Probe PS-*b*-PI C

Die Röntgenstreuurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI C zeigt Abb. 7-3.

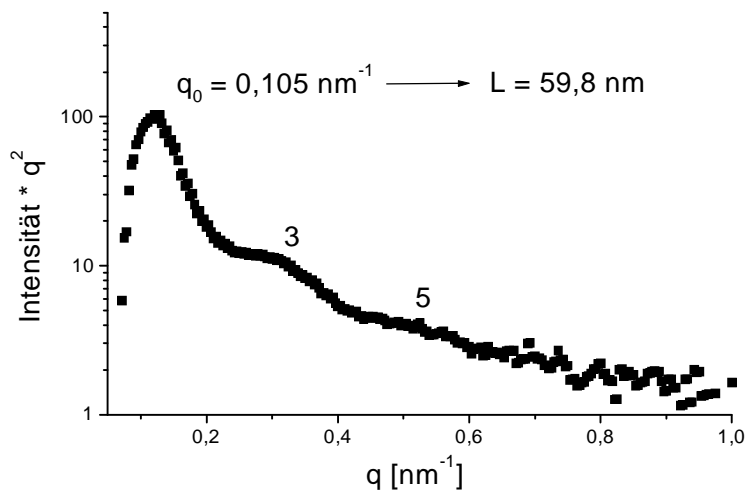


Abb. 7-3 Röntgenstreuurve von Probe PS-*b*-PI C im Gleichgewichtszustand.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A

Die Röntgenstreuurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A zeigt Abb. 7-4.

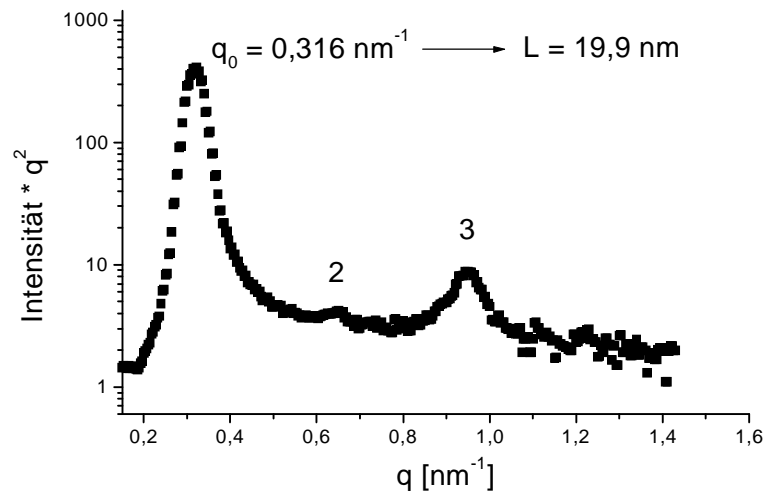


Abb. 7-4 Röntgenstreuurve von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A im Gleichgewichtszustand.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B

Die Röntgenstreuurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B zeigt Abb. 7-5.

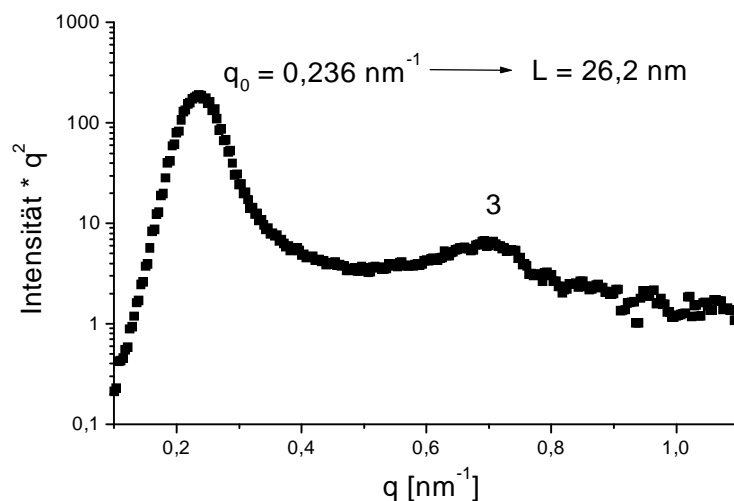


Abb. 7-5 Röntgenstreuurve von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B im Gleichgewichtszustand.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C

Die Röntgenstreucurve der Gleichgewichtsmorphologie von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C zeigt Abb. 7-6.

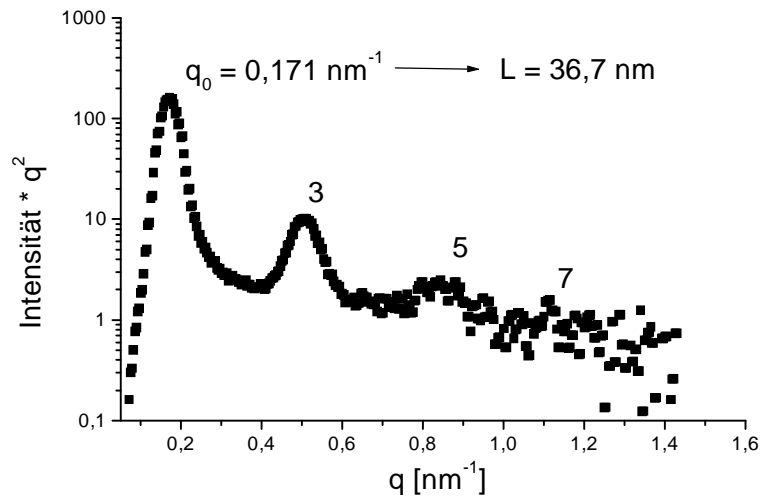


Abb. 7-6 Röntgenstreucurve von Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C im Gleichgewichtszustand.

7.2 Temperaturinduzierte Morphologieänderungen

In Kapitel 3.1.4 wurden die temperaturinduzierten strukturellen Änderungen der Mikrophasenseparation der industriellen Blockcopolymer diskutiert. Der gemeinsame morphologischen Übergang der Proben LN2-S74, LN3-S74, ST2-S74 und ST3-S74 im Temperaturbereich von 130 °C bis 140 °C wurden am Beispiel von ST2-S74 behandelt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Rohdaten der anderen drei Systeme hier aufgeführt.

Probe LN2-S74

Die Entwicklung der reziproken maximalen Streuintensität von Probe LN2-S74 in Abhängigkeit der reziproken absoluten Temperatur gibt Abb. 7-7 wieder.

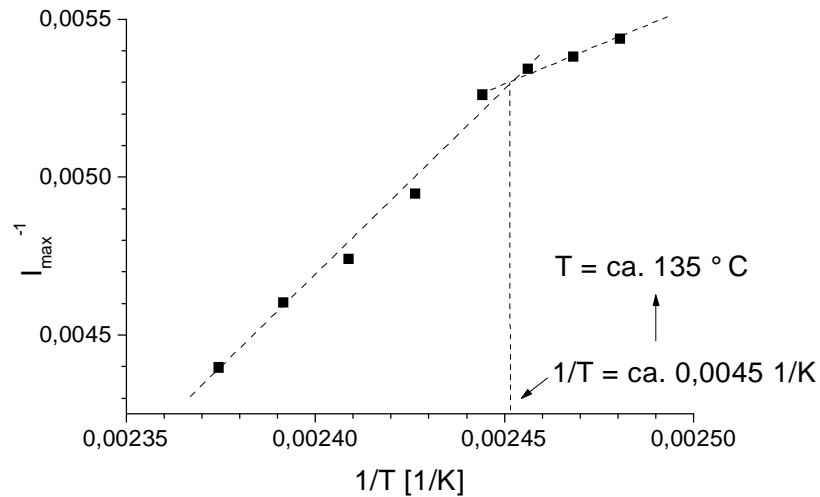


Abb. 7-7 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_{m}^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von LN2-S74 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Die so ermittelte charakteristische Temperatur von ca. 135 °C läßt sich durch die rheologische Untersuchung in Abb. 7-8 grob bestätigen.

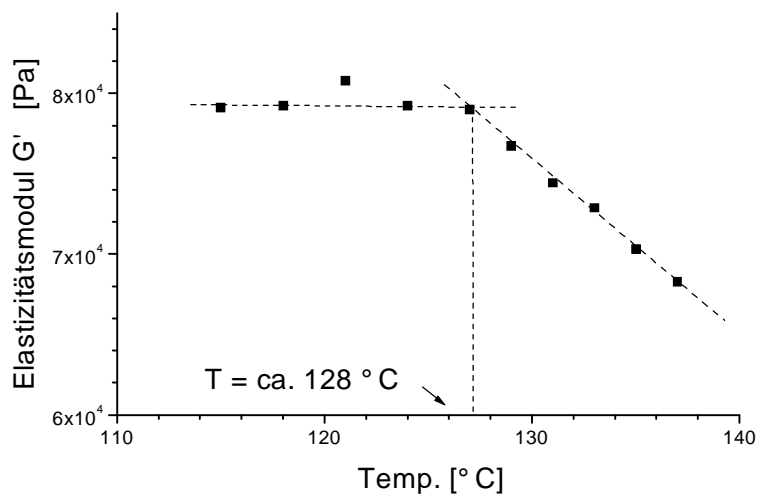


Abb. 7-8 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe LN2-S74, normiert mit Hilfe von „shift-Faktoren“ auf eine Frequenz von $\omega/2\pi = 0,01$ Hz und einer Dehnamplitude von $\gamma = 2 \%$ bei einer Referenztemperatur von 115° C.

Um die Art der Morphologieänderung zu bestimmen wurden auch hier RöntgenstreuKurven bei 120 °C und 160 °C aufgenommen:

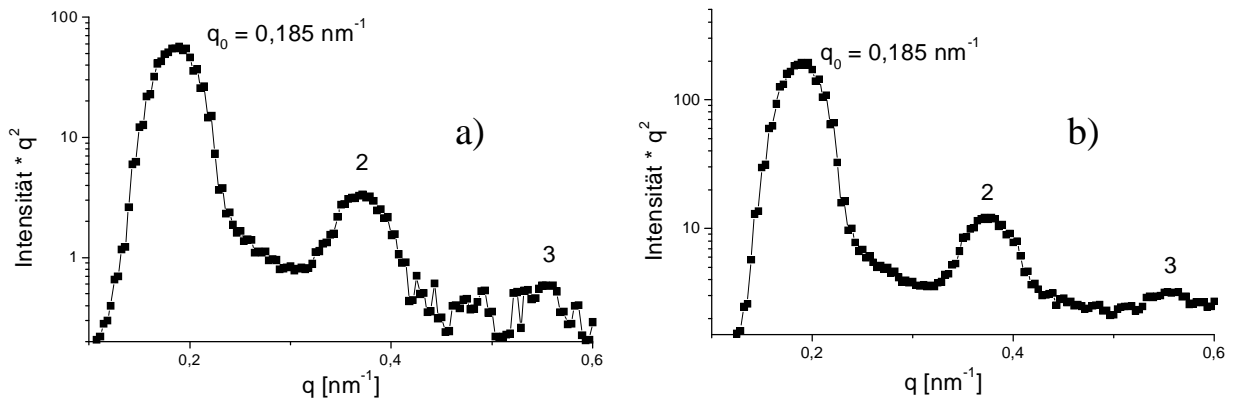


Abb. 7-9 Röntgenstreucurve der Gleichgewichtsmorphologie von LN2-S74 bei zwei verschiedenen Temperaturen: a) 120 ° C und b) 160° C.

Analog zu den Übergängen, welche bei den anderen industriellen Systemen mit verschmiertem Übergang bei gleicher Temperatur gefunden wurden, ist auch hier keine strukturelle Änderung der Mikrophasenseparation im Streubild erkennbar.

Probe LN3-S74

Die Entwicklung der reziproken maximalen Streuintensität von Probe LN3-S74 in Abhängigkeit der reziproken absoluten Temperatur gibt Abb. 7-10 wieder.

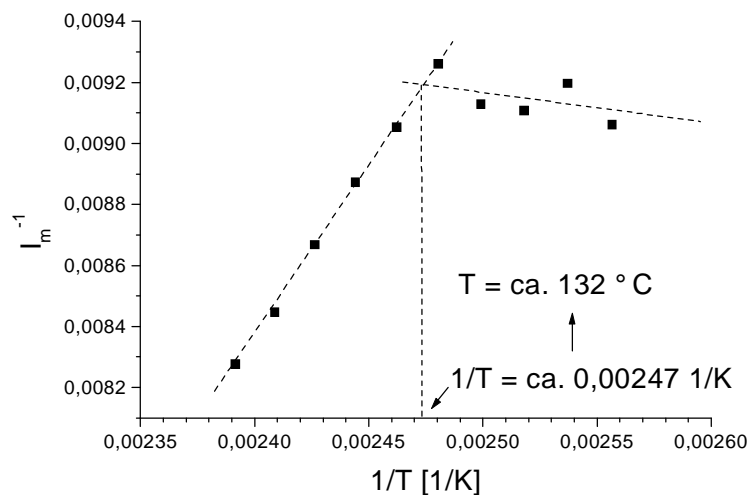


Abb. 7-10 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von LN3-S74 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Die so ermittelte charakteristische Temperatur von ca. 135 °C lässt sich durch die rheologische Untersuchung in Abb. 7-11 bestätigen. Um eine bessere Erkennbarkeit des geringen Abfalls des Elastizitätsmodul G' zu gewährleisten, wurde eine logarithmische Auftragung gewählt.

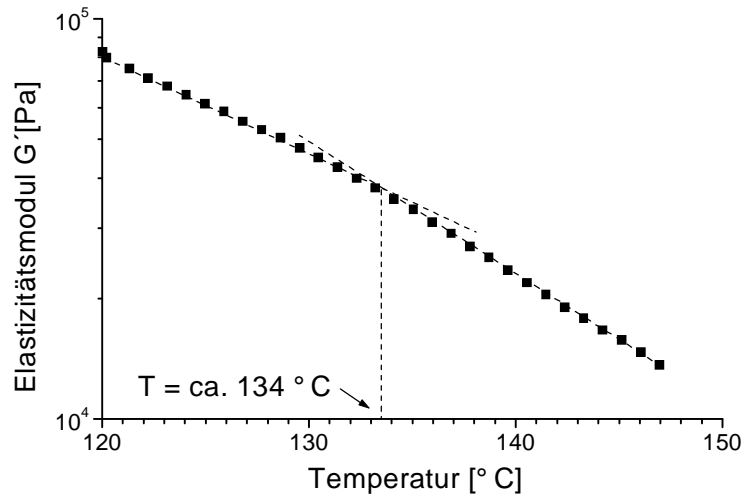


Abb. 7-11 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe LN3-S74.

Um die Art der Morphologieänderung zu bestimmen wurden auch hier Röntgenstreuukurven bei 120 °C und 160 °C aufgenommen:

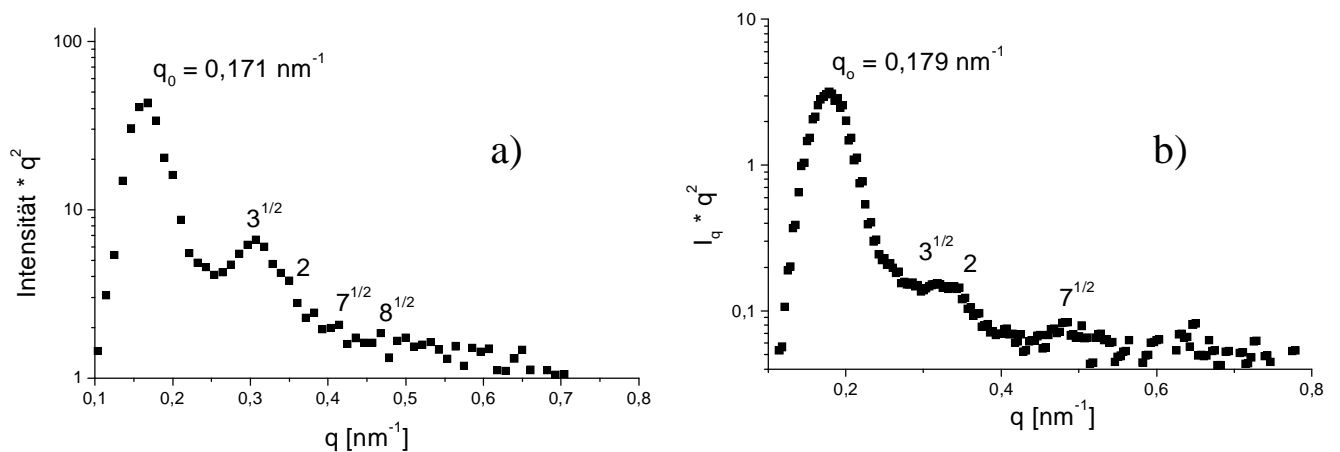


Abb. 7-12 Röntgenstreuukurve der Gleichgewichtsmorphologie von LN2-S74 bei zwei verschiedenen Temperaturen: a) 120 °C und b) 160 °C.

Beim Vergleich der beiden Streukurven in Abb. 7-12 erkennt man Unterschiede in der Intensitätsverteilung. Die Lage des Hauptreflexes und die Verhältnisse der Streuvektoren der Reflexe höherer Ordnung relativ zum Streuvektor des Hauptreflexes bleiben jedoch gleich.

Probe ST3-S74

Die Entwicklung der reziproken maximalen Streuintensität von Probe ST3-S74 in Abhängigkeit der reziproken absoluten Temperatur gibt wieder.

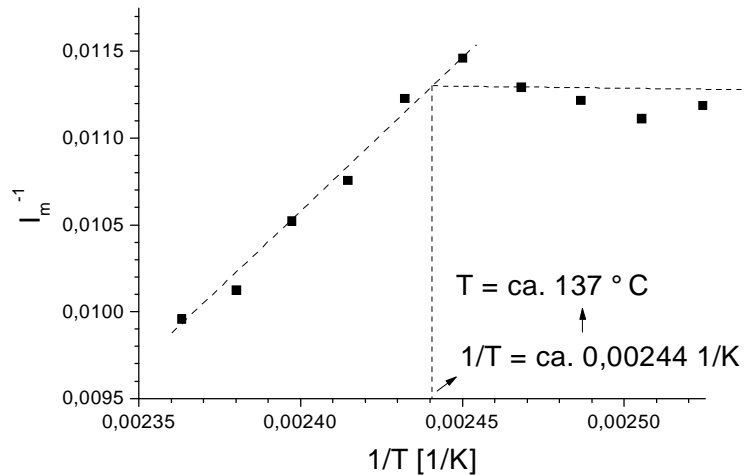


Abb. 7-13 Auftragung der reziproken maximalen Streuintensität I_m^{-1} des Streureflexes 1.Ordnung von ST3-S74 gegen die reziproke absolute Temperatur zur Bestimmung temperaturinduzierter Morphologieänderungen.

Die so ermittelte charakteristische Temperatur von ca. 137 °C lässt sich durch die rheologische Untersuchung in Abb. 7-14 bestätigen. Um eine bessere Erkennbarkeit des geringen Abfalls des Elastizitätsmoduls G' zu gewährleisten, wurde eine logarithmische Auftragung gewählt.

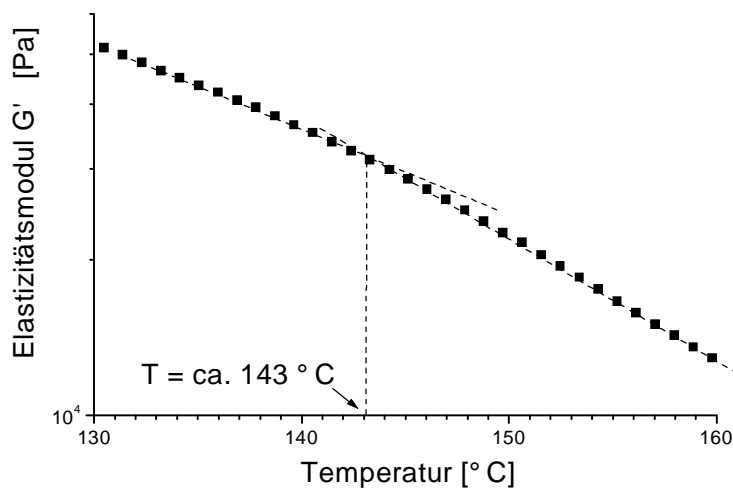


Abb. 7-14 Temperaturabhängiges Elastizitätsmodul G' der Probe ST3-S74.

Um die Art der Morphologieänderung zu bestimmen wurden auch hier RöntgenstreuKurven bei 120 °C und 160 °C aufgenommen:

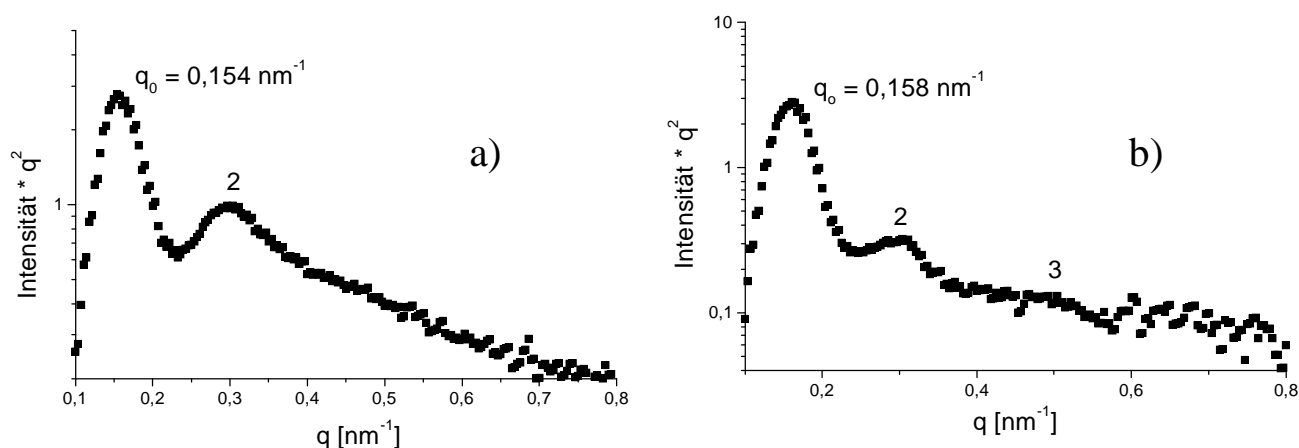


Abb. 7-15 Röntgenstreu Kurve der Gleichgewichtsmorphologie von ST3-S74 bei zwei verschiedenen Temperaturen: a) 120 ° C und b) 160° C.

Auch hier ändert sich lediglich die Intensitätsverteilung. Die Lage der Streureflexe bleibt jedoch unverändert.

7.3 Industrielle Blockcopolymere unter Extrusionsbedingungen

Das Extrusionsverhalten industrieller Blockcopolymere wurde bereits in Kapitel 4.1 anhand der Proben LN1-S74 und ST2-S74 diskutiert. Da die übrigen Systeme ein ähnliches Verhalten unter Extrusionsbedingungen zeigen, wurde zugunsten der Übersichtlichkeit darauf verzichtet, alle industriellen Blockcopolymere dort zu diskutieren. Die Untersuchungen an den Proben LN2-S74, LN3-S74, LN4-S65 und ST3-S74 werden daher in diesem Abschnitt erläutert.

Probe LN2-S74

Um die Morphologieänderung der Mikrostruktur dieses Blockcopolymers nach der Orientierung unter Extrusionsbedingungen zu untersuchen wurde in Abb. 7-16 die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie (a) der Streukurve eines extrudierten Stranges (b) gegenübergestellt.

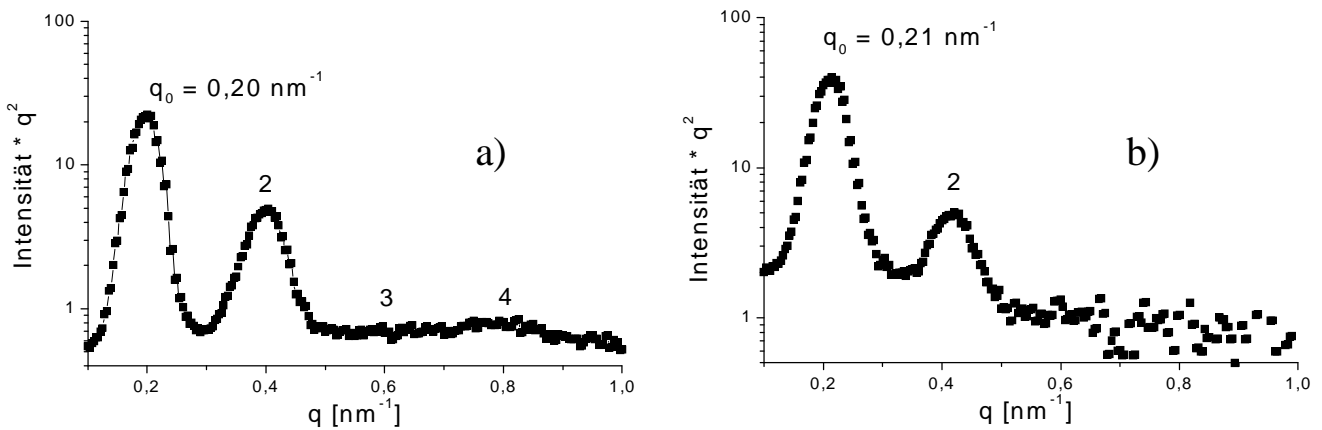
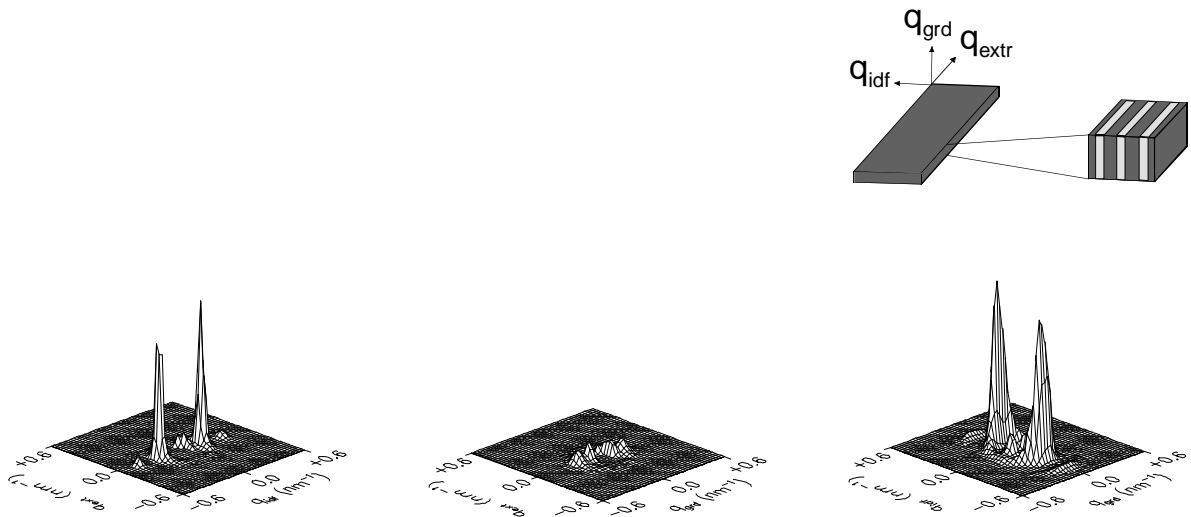


Abb. 7-16 Röntgenstreukurve von LN2-S74 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion ($T_{\text{exp}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 2 \text{ s}^{-1}$).

Die obigen Abbildungen zeigen, daß die lamellare Struktur der Mikrophase vom System LN2-S74 auch nach der Extrusion erhalten bleibt. Die Extrusion wurde mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ unter einer Temperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zur Analyse von Struktur und Orientierung wurde diese Probe gewählt, da unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die höchsten Ordnungsparameter erreicht wurden. Die 2D-SAXS Streureflexe zur Bestimmung der Orientierung zeigt Abb. 7-17.



Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-17 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe LN2-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Das Vorhandensein der Streureflexe in Gradientenrichtung und in die Richtung der Extrusion zeigt, daß die Ebenen der lamellaren Struktur parallel zu der Ebene verlaufen, welche durch

diese Streurichtungen aufgespannt wird. Um dies zu Veranschaulichen wurde in der obigen Grafik eine schematische Illustration der Orientierung eingefügt.

Zur Überprüfung der mittels Röntgenstreuung gefundenen Orientierung wurden von dieser Probe TEM-Aufnahmen angefertigt. Zwei dieser TEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung zeigt Abb. 7-18.

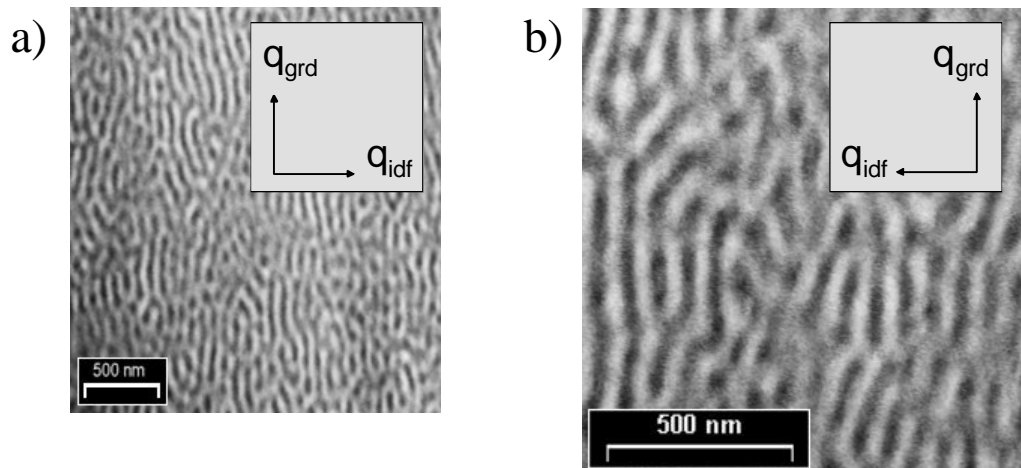


Abb. 7-18 TEM-Aufnahmen eines extrudierten Stranges der Probe LN2-S74 in unterschiedlicher Vergrößerung.

Die TEM-Aufnahmen zeigen in Extrusionsrichtung und bestätigen das durch 2 dimensionale Röntgenstreuung ermittelte Vorliegen einer senkrecht orientierten lamellaren Struktur. Man sieht, daß die Struktur der Lamellen gegenüber der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Gleichgewichtsmorphologie durch die Verscherung gestört ist und die Vorzugsrichtung aus der Extrusionsrichtung besteht.

Um die Abhängigkeit der Orientierung von der Scherrate und der Temperatur des Extrusionsprozesses zu bestimmen wurden die Ordnungsparameter aus den Streureflexen der unterschiedlichen Stränge bestimmt. Abb. 7-19 zeigt die scherratenabhängigen Ordnungsparameter für drei Extrusionstemperaturen. Wie bei den anderen Systemen zeigt sich die Abnahme der strukturellen Ordnung bei hohen Scherraten und die Scherrate der maximalen Ordnung verschiebt sich auch hier bei höheren Temperaturen zu höheren Werten. Dies liegt, wie bereits anhand von ST2-S74 in Kapitel 4.1 vermutet, an der Viskosität der extrudierten Schmelze, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Die niedrigere Viskosität bewirkt einen verringerten Impulsübertrag zwischen den Strömungsschichten des Extrusionskanals und die induzierte Ordnung nimmt in der Mitte des Kanals ab. Daher sind

bei höherer Temperatur größere Scherraten notwendig um den Einfluß der Kanalwände auf das Innere des Extrudats zu übertragen.

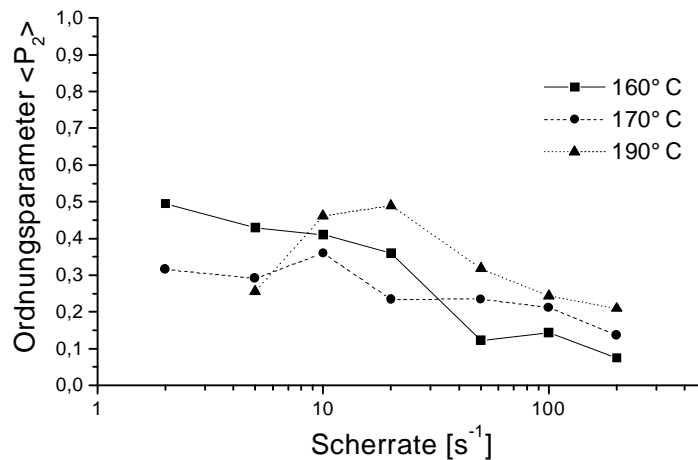


Abb. 7-19 Ordnungsparameter der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe LN2-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Die experimentellen Daten aus der Röntgenstreuanalyse lassen sich durch die Ergebnisse von Doppelbrechungsmessungen in Abb. 7-20 bestätigen.

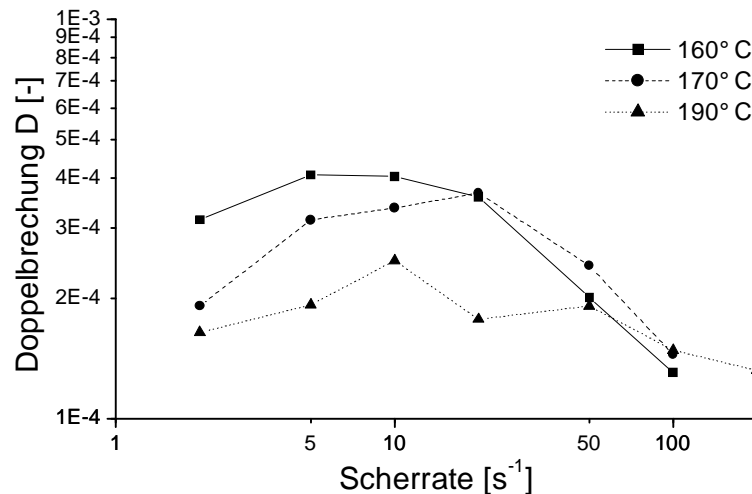


Abb. 7-20 Doppelbrechungswerte der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe LN2-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Um den Einfluß dieser scherratenabhängigen Ordnung der Mikrophasenstruktur zu untersuchen wurden auch an den extrudierten Strängen des industriellen Blockcopolymers LN2-S74 Zugversuche durchgeführt. Diese werden in Abb. 7-21 gezeigt.

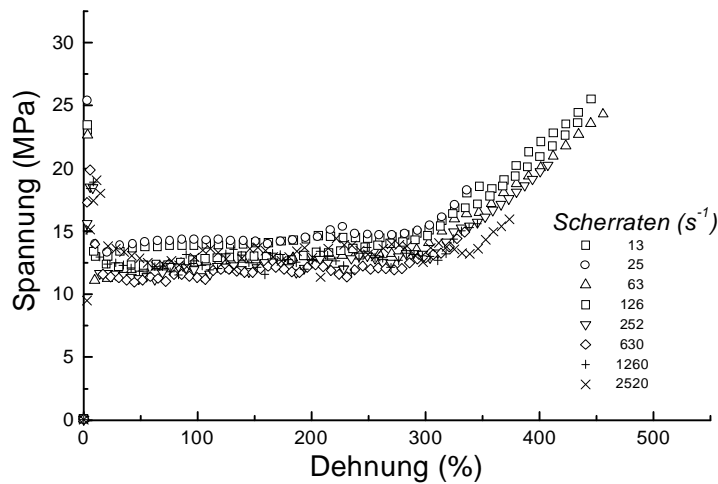


Abb. 7-21 Zugdiagramme extrudierter Stränge unterschiedlicher Scherraten der Probe LN2-S74. Die Extrusionstemperatur betrug 170 ° C und die Zugspannung wurde bei Raumtemperatur in Extrusionsrichtung angelegt.

Die zur merklichen Dehnung nötige Zugspannung nimmt mit der Scherrate in der obigen Abbildung stark ab. Da dies jedoch in dieser Auftragung schwer zu erkennen ist, wurde die Maximalspannung zu Beginn der Verformung in Abb. 7-22 gegen die Scherrate der Extrusion aufgetragen.

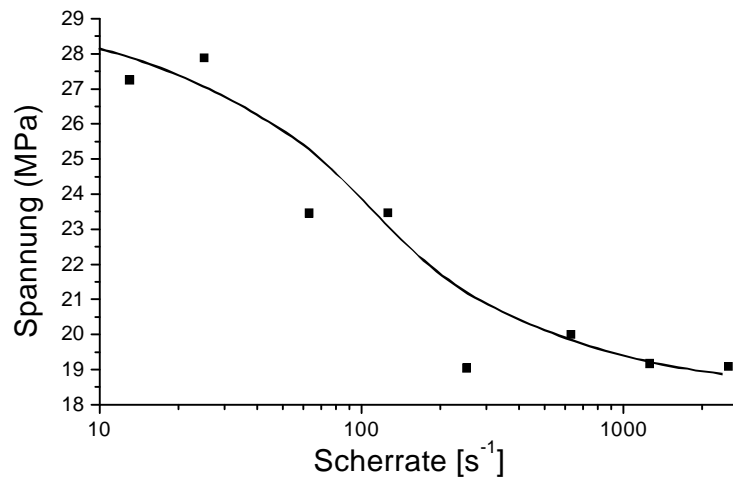


Abb. 7-22 Erforderliche Zugspannung um bei einem Strang der Probe LN2-S74 eine merkliche Verformung zu erreichen. Der Probenstrang wurde zuvor mit einer bestimmten Scherrate extrudiert, welche auf der x-Achse aufgetragen ist.

Wie auch schon bei den in Kapitel 4.1 untersuchten industriellen Systemen sieht man hier mit zunehmender Scherrate des Extrusionsprozesses eine deutliche Abnahme der Zugspannung, welche nötig ist, um eine merkliche Verformung der Probe zu erreichen. Dies ist auf die mittels Röntgenstreuung und Doppelbrechung gefundene geringere strukturelle Ordnung bei höheren Scherraten zurückzuführen.

Probe LN3-S74

Um den Einfluß der Extrusionsbedingungen auf die Mikrophasenstruktur zu untersuchen werden in Abb. 7-23 eine Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie (a) der Streukurve eines extrudierten Stranges (b) gegenübergestellt.

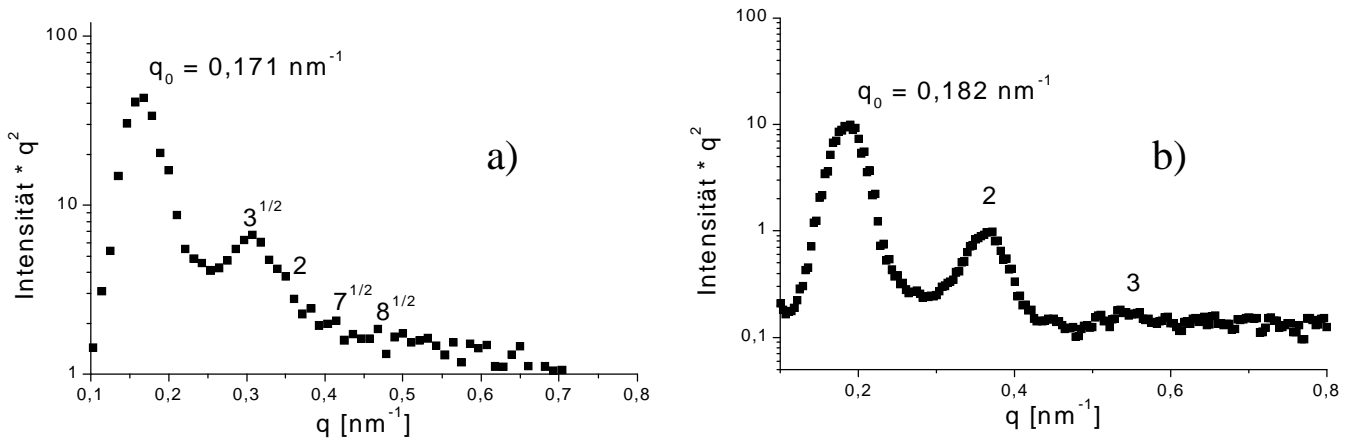


Abb. 7-23 Röntgenstreuung von LN3-S74 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach Extrusion ($T_{\text{exp}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 5 \text{ s}^{-1}$).

Die Streukurve auf der rechten Seite deutet auf das Vorhandensein einer lamellare Mikrostruktur unter dem Einfluß der Verscherung durch Extrusion. Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt besitzt dieses Polymer eine gyroide Gleichgewichtsmorphologie. Es ist zu vermuten, daß die Mikrostruktur dieses industriellen Blockcopolymers analog der Untersuchungen an den anderen industriellen Systemen durch die Extrusion in eine pseudo-lamellare Morphologie verstreckt wird.

Um die Orientierungsrichtung dieser lamellaren Morphologie zu bestimmen wurden 2 dimensionale Röntgenstreuexperimente an einem Strang durchgeführt, welcher mit einer Scherrate von 5 s^{-1} bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ extrudiert wurde. Die Streureflexe in drei kartesische Raumrichtungen zeigt Abb. 7-24.

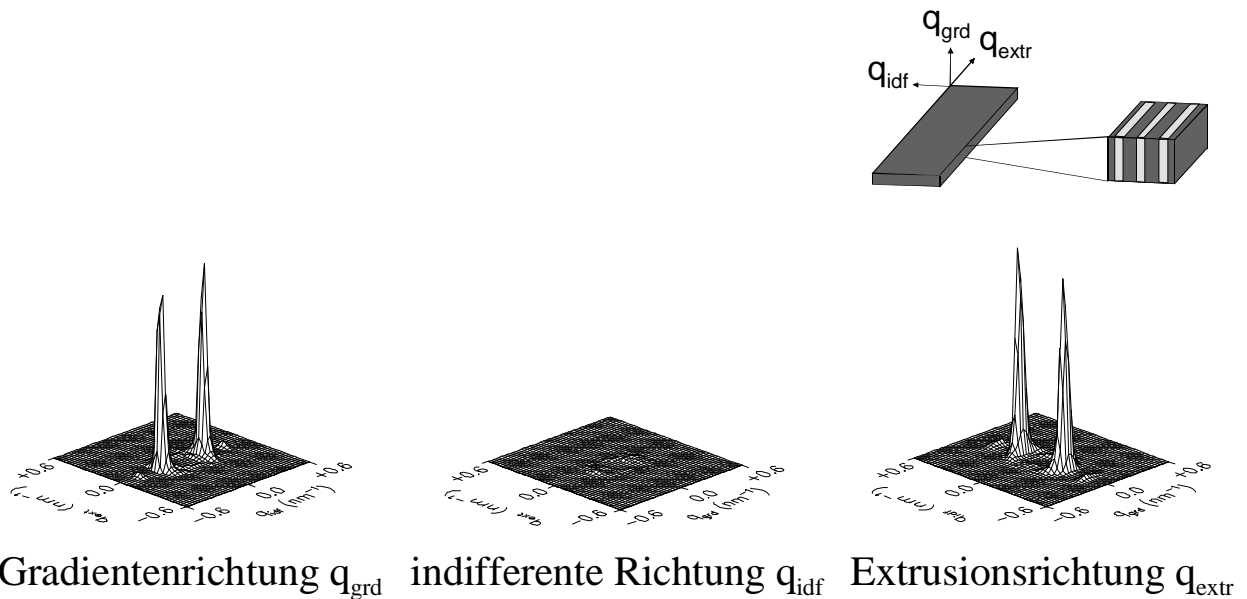


Abb. 7-24 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe LN3-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Das Vorhandensein der Streureflexe in Gradientenrichtung und in die Richtung der Extrusion zeigt, daß die Ebenen der lamellaren Struktur parallel zu der Ebene verlaufen, welche durch diese Streurichtungen aufgespannt wird. Um dies zu Veranschaulichen wurde in der obigen Grafik eine schematische Illustration der Orientierung eingefügt.

Zur Überprüfung der mittels Röntgenstreuung gefundenen Orientierung wurden von dieser Probe TEM-Aufnahmen angefertigt. Zwei dieser TEM-Aufnahmen zeigt Abb. 7-25.

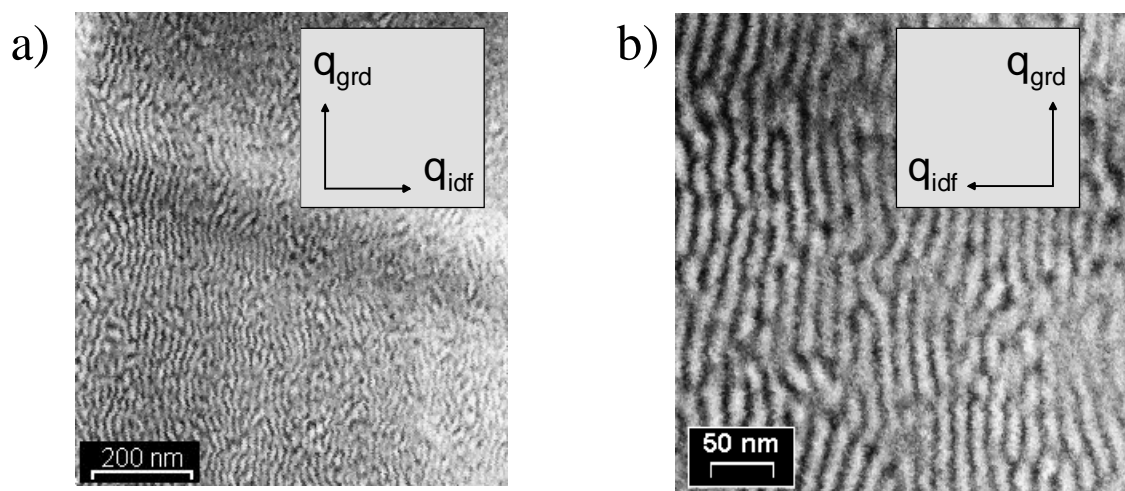


Abb. 7-25 TEM-Aufnahmen eines extrudierten Stranges der Probe LN3-S74.

Anhand der gezeigten TEM-Aufnahme erkennt man, daß die in Kapitel 3.1.2 gefundene gyroide Morphologie in Extrusionsrichtung verschert ist, wodurch eine Art lamellare Morphologie entstanden ist. Die Lamellen liegen dabei senkrecht zur Scherebene, welche durch die Extrusionsrichtung und die indifferente Richtung aufgespannt wird. Die Abhängigkeit des Orientierungsgrades von der angewendeten Scherrate und der Temperatur der Extrusion wird durch die Darstellung der Ordnungsparameter in Abb. 7-26 und durch die Darstellung der Doppelbrechungswerte in Abb. 7-27 analysiert.

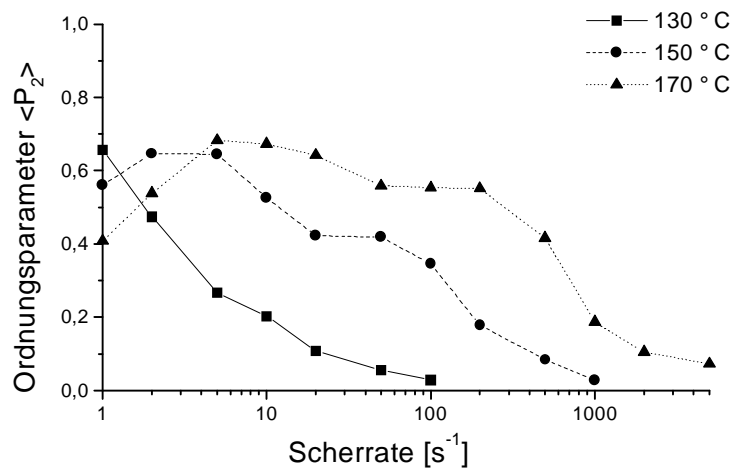


Abb. 7-26 Ordnungsparameter der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe LN3-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

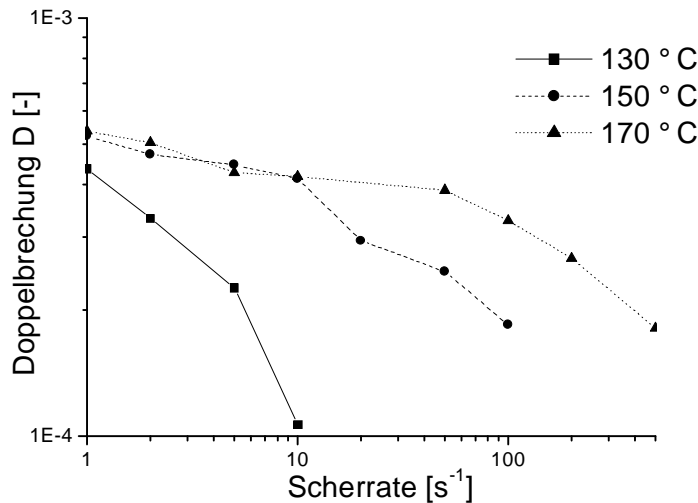


Abb. 7-27 Doppelbrechungswerte der lamellaren Struktur extrudierter Stränge der Probe LN3-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Der in Abb. 7-26 gezeigte Verlauf des Ordnungsparameters zeigt eine Abhängigkeit des Orientierungsgrades sowohl von der Temperatur als auch von der Scherrate der Extrusion.

Der experimentelle Befund, daß die Ordnung der Mikrophasenstruktur bei hohen Scherraten stark abnimmt wird auch durch die Messung von Doppelbrechungswerten in Abb. 7-27 bestätigt.

Leider wurden im Rahmen dieser Arbeit an den extrudierten Strängen der Probe LN3-S74 keine Zugversuche durchgeführt um die Auswirkung der scherratenabhängigen strukturellen Ordnung auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

Probe LN4-S65

Um den Einfluß der Extrusionsbedingungen auf die Mikrophasenstruktur zu untersuchen wird in Abb. 7-28 die Streukurve eines Extrudats (b) mit der Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie (a) verglichen.

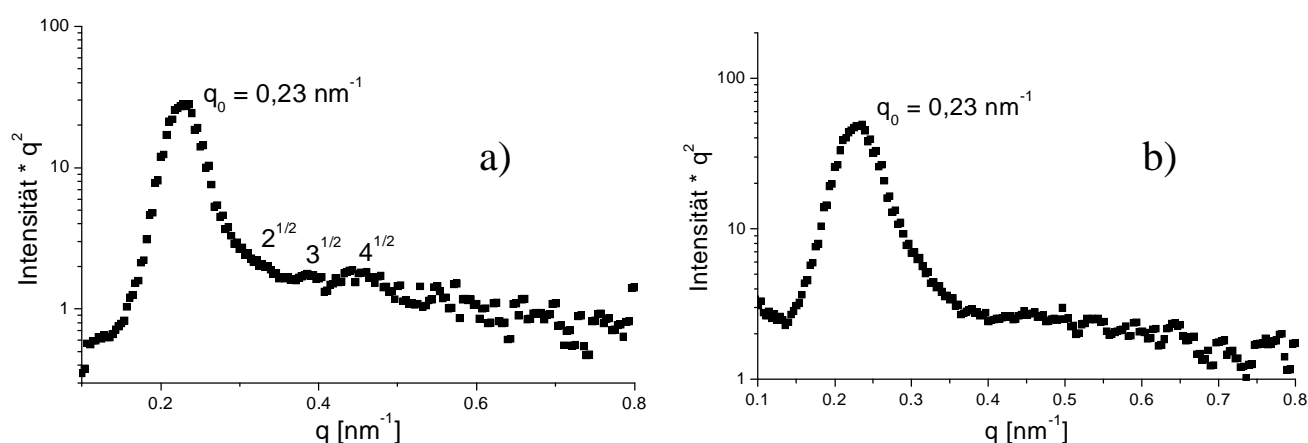
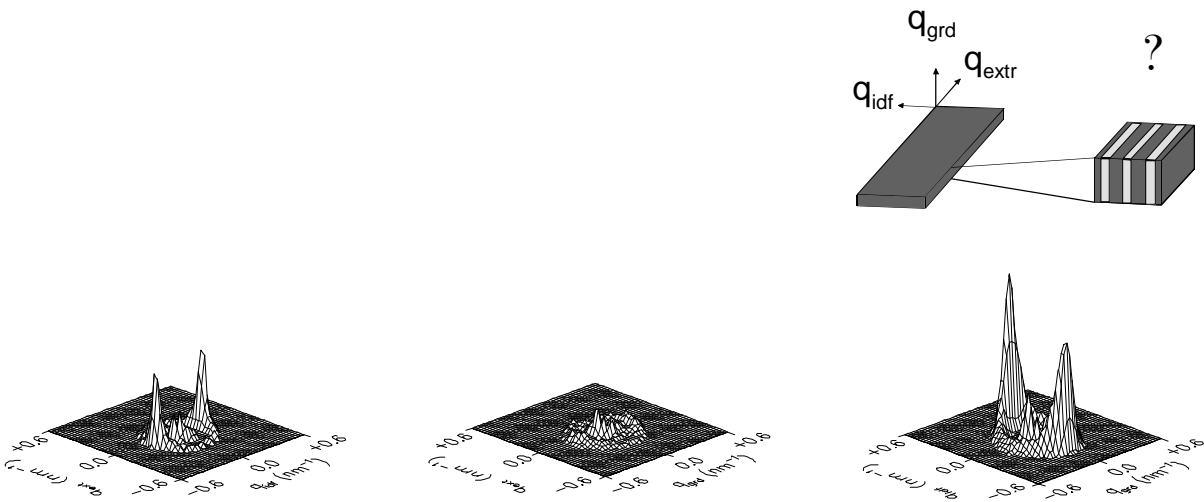


Abb. 7-28 Röntgenstreukurve von LN4-S65 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion ($T_{\text{exp}} = 130 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 2 \text{ s}^{-1}$).

Vergleicht man die beiden Streukurven in der obigen Abbildung, so erkennt man keine bedeutende Strukturänderung durch den Einfluß der Verscherung bei Extrusion. Lediglich die Intensität der in der Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie gerade noch erkennbaren Peaks höherer Ordnung hat bei der Messung des Extrudats auf der rechten Seite deutlich abgenommen.

Ein genaueren Rückschluß auf die Auswirkungen der Extrusionsbedingungen auf die Struktur der Mikrophasenseparation erhält man durch 2 dimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung.

Streureflexe eines Stranges, welcher mit einer Scherrate von 2 s^{-1} bei einer Temperatur von $130 \text{ }^\circ\text{C}$ extrudiert wurde, zeigt die folgende Abbildung.



Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-29 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe LN3-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Die Röntgenstreureflexe in Abb. 7-29 deuten auf eine lamellare Struktur hin, deren Lamellen in Extrusionsrichtung und senkrecht zur Scherebene stehen, welche durch Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung

aufgespannt wird. Allerdings sind die Intensitäten der Streureflexe im Vergleich zu Röntgenmessungen an den anderen industriellen Systemen sehr gering. Weitere Informationen über die Mikrophasenstruktur der extrudierten Stränge des Blockcopolymers LN4-S65 geben die in Abb. 7-30 dargestellten TEM-Aufnahmen. Auf diesen Aufnahmen ist keine lamellare Mikrostruktur zu erkennen. Man sieht jedoch, daß die Morphologie durch den Einfluß der Extrusionsbedingungen verstreckt ist. Dadurch entstehen die in Abb. 7-29 dargestellten anisotropen Streureflexe, welche auf eine senkrechte lamellare Morphologie hindeuteten. Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen in Abb. 7-30 ist keine definierte Morphologieausbildung durch das Einwirken der Extrusionsbedingungen erkennbar.

Aus den 2 dimensional Röntgenstreureflexen können aber dennoch schwach ausgeprägte Ordnungsparameter berechnet werden, die in Abhängigkeit von der Scherrate und der Extrusionstemperatur ein Maß für die Anisotropie der extrudierten Mikrophase wiedergeben. Diese Ordnungsparameter zeigt Abb. 7-31.

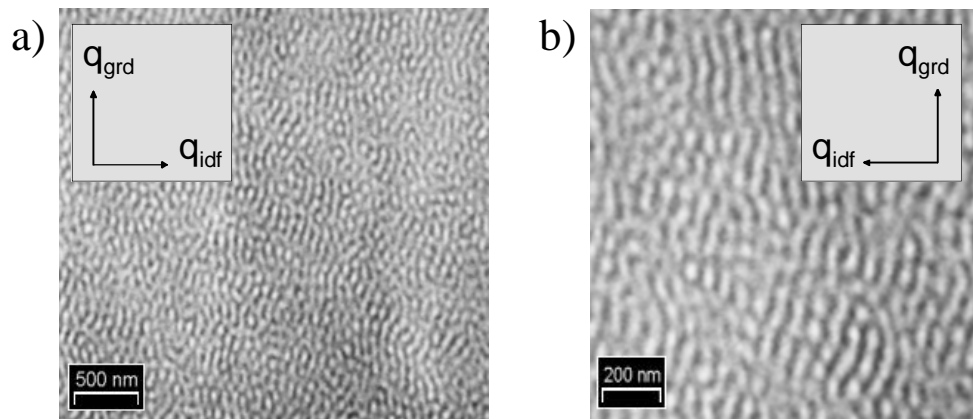


Abb. 7-30 TEM-Aufnahmen eines extrudierten Stranges der Probe LN4-S65 in unterschiedlicher Vergrößerung.

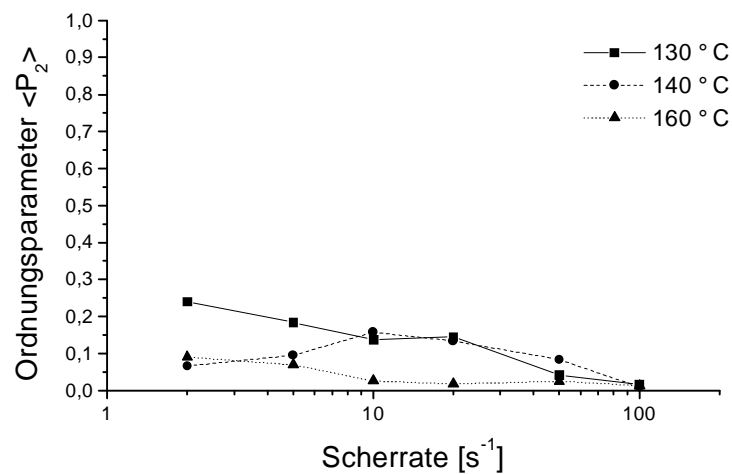


Abb. 7-31 Ordnungsparameter extrudierter Stränge der Probe LN4-S65 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Die Ordnungsparameter in der oberen Abbildung besitzen deutlich geringere Werte als bei den anderen industriellen Systemen. Ferner ist zu erkennen, daß eine Ordnung der Mikrophasenstruktur bei einer Extrusionstemperatur von 160 °C kaum vorhanden ist. Dies stimmt mit der in Kapitel 3.1.4 bestimmten Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur von $T_{\text{ODT}} = 145 \text{ °C}$ überein. Oberhalb dieser charakteristischen Temperatur wird die Mikrophasenseparation aufgehoben und das Blockcopolymer verhält sich wie ein normales Homopolymer. Da die chemisch unterschiedlichen Komponenten des Systems sich vollständig durchmischen, kann keine Orientierung durch Schereinfluß induziert werden. Die Entwicklung der Doppelrechnungswerte in Abb. 7-32 bestätigen dies qualitativ.

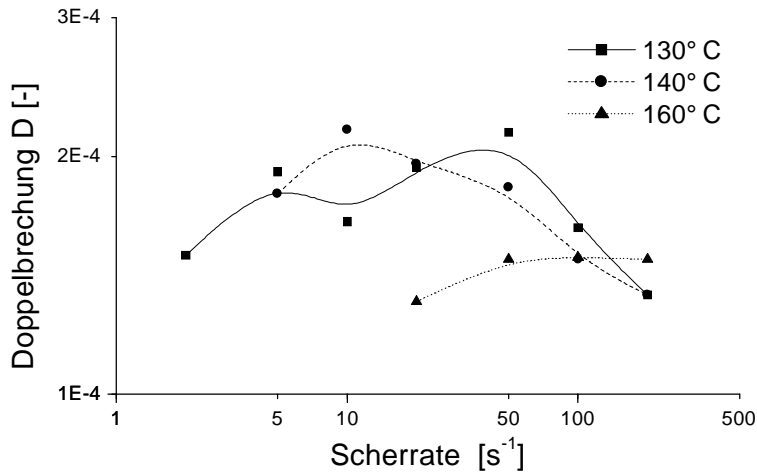


Abb. 7-32 Doppelbrechungswerte extrudierter Stränge der Probe LN4-S65 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Während es bei Temperaturen unterhalb des T_{ODT} eine scherratenabhängige Ordnung der Mikrostruktur zu beobachten ist, sind die Doppelbrechungswerte oberhalb des T_{ODT} deutlich geringer. Welchen Einfluß die scherratenabhängige Ordnung der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften der extrudierten Stränge hat kann mittels Zugversuche (siehe Abb. 7-33) festgestellt werden.

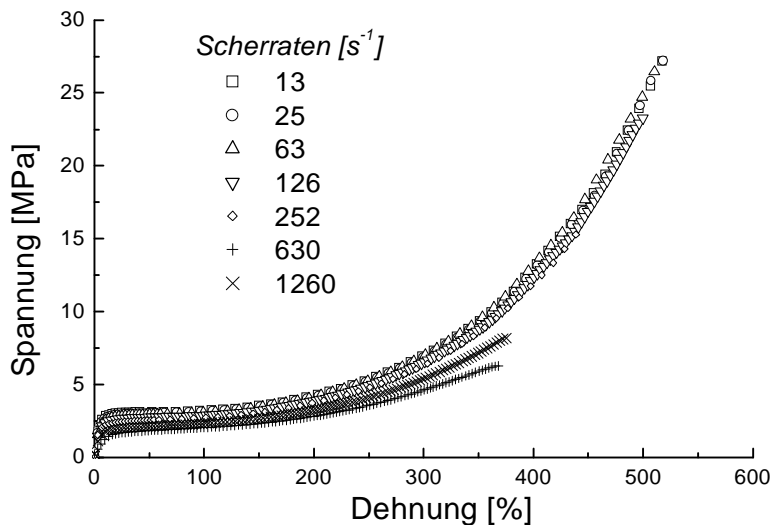


Abb. 7-33 Zugdiagramme extrudierter Stränge unterschiedlicher Scherraten der Probe LN4-S65. Die Extrusionstemperatur betrug $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Zugspannung wurde bei Raumtemperatur in Extrusionsrichtung angelegt.

Die obige Abbildung läßt erkennen, daß die mechanische Belastbarkeit der extrudierten Proben mit zunehmender Scherrate abnimmt. Um diesen Befund grafisch deutlicher darzustellen wurde in Abb. 7-34 die Bruchdehnung der Proben gegen die Scherrate des

Extrusionsprozesses aufgetragen. Die Bruchdehnung ist der Dehnungswert im Zugdiagramm, bei der die Mechanik des Systems versagt und die Probe reißt.

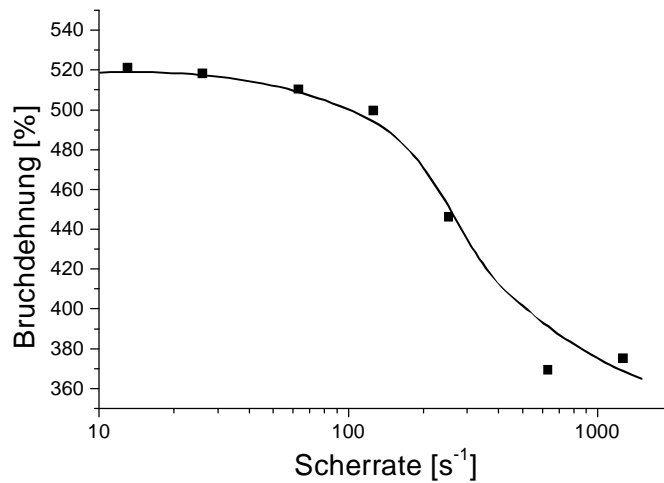


Abb. 7-34 Erforderliche Dehnung um das Zerreißen eines Strang der Probe LN4-S65 zu erreichen. Der Probenstrang wurde zuvor mit einer bestimmten Scherrate extrudiert, welche auf der x-Achse aufgetragen ist.

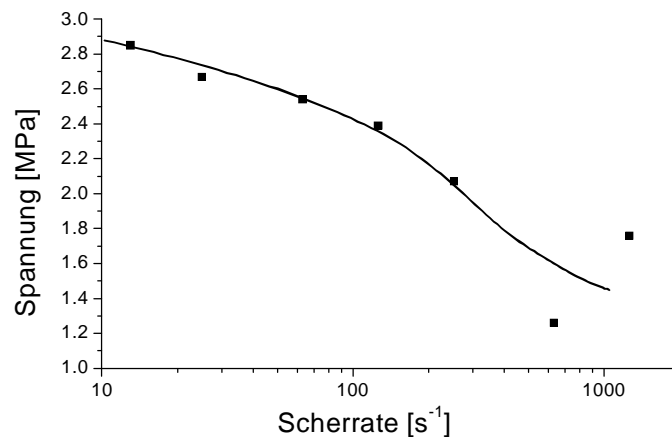


Abb. 7-35 Erforderliche Zugspannung um bei einem Strang der Probe LN2-S74 eine Dehnung von 10 % zu erreichen. Der Probenstrang wurde zuvor mit einer bestimmten Scherrate extrudiert, welche auf der x-Achse aufgetragen ist.

Anhand von Abb. 7-34 erkennt man deutlich den Einfluß der Scherrate des Extrusionsprozesses. Oberhalb eines Wertes von $\gamma = 100 s^{-1}$ zeigt sich eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung. Dies bedeutet, daß das Zerreißen der Probe schon bei einer wesentlich geringeren Dehnung einsetzt. Abb. 7-35 bestätigt die Verschlechterung der Mechanik mit der Scherrate der Extrusion. Dort wurden die Zugdiagramme derart aufbereitet, daß die Spannung, die nötig ist, um eine Dehnung der Probe um 10 % zu erreichen in Abhängigkeit von der Scherrate aufgetragen ist.

Probe ST3-S74

Hierbei handelt es sich um ein sternförmiges industrielles Blockcopolymer, bei dem in Kapitel 3.1.2 eine gestört lamellare Gleichgewichtsstruktur festgestellt werden konnte. Um den Einfluß der Extrusionsbedingungen auf die Mikrostruktur des Systems zu bestimmen wird in Abb. 7-36 die Streukurve einer extrudierten Probe (b) der Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie (a) gegenübergestellt.

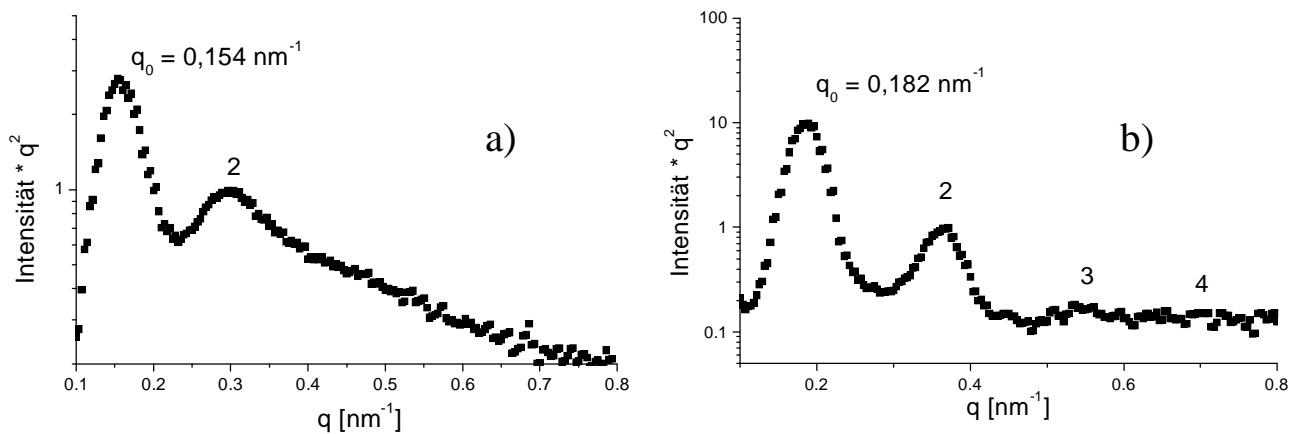


Abb. 7-36 Röntgenstreukurve von ST3-S74 a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion ($T_{\text{exp}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_{\text{exp}} = 10 \text{ s}^{-1}$).

Aufgrund des größeren Streuvektors des Hauptreflexes in der rechten Streukurve der obigen Abbildung ist eine Verringerung der Langperiode des lamellaren Systems nach der Verscherung zu erkennen. Gleichzeitig zeigt sich eine verbesserte Ausbildung der höheren Streureflexe, was auf eine größere Periodizität der Mikrostruktur hindeutet. Die Streukurve des Extrudats läßt zwar eine lamellare Morphologie vermuten, doch gibt sie keinen Aufschluß über deren Orientierungsrichtung. Um die Ausrichtung der Struktur relativ zur Scherebene feststellen zu können werden in Abb. 7-37 die Streureflexe der 2 dimensional Röntgenstreuexperimente an der extrudierten Probe dargestellt.

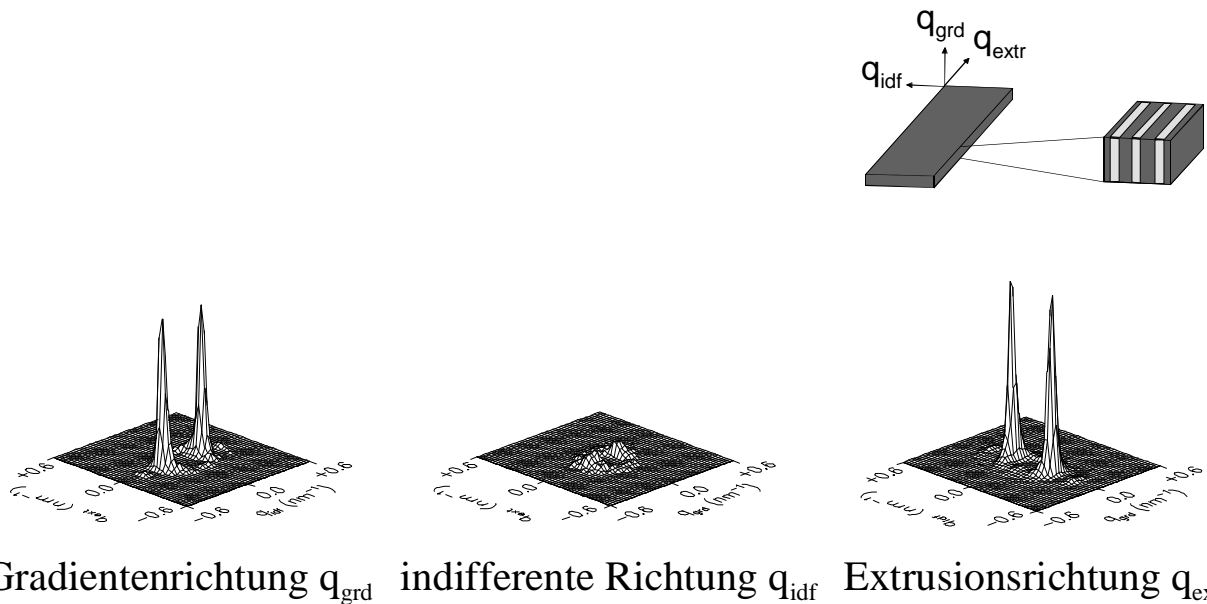


Abb. 7-37 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe ST3-S74 in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenter Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Anhand der Streureflexe in Gradienten- und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Struktur senkrecht zur Scherebene und in Extrusionsrichtung ausgerichtet ist. Um diesen Befund zu überprüfen wurden von dem Extrudat TEM-Aufnahmen angefertigt. Zwei dieser TEM-Aufnahmen in Extrusionsrichtung zeigt Abb. 7-38.

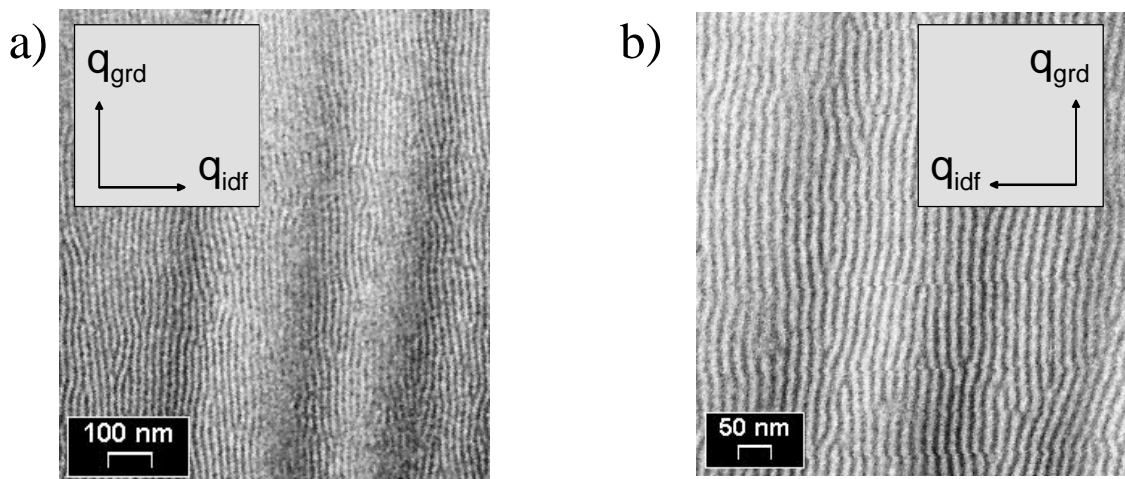


Abb. 7-38 TEM-Aufnahmen eines extrudierten Stranges der Probe ST3-S74 in unterschiedlicher Vergrößerung.

Anhand der TEM-Aufnahmen erkennt man eine lamellare Struktur, deren Flächennormale in indifferenter Richtung orientiert ist. Damit steht die lamellare Struktur, wie schon durch die 2 dimensional Röntgenstreuaufnahmen in Abb. 7-37 vermutet, senkrecht zur Scherebene.

Welchen Einfluß Scherrate und Extrusionstemperatur auf den Ordnungsgrad des lamellaren Systems haben, zeigt die Auftragung der Ordnungsparameter in Abb. 7-39.

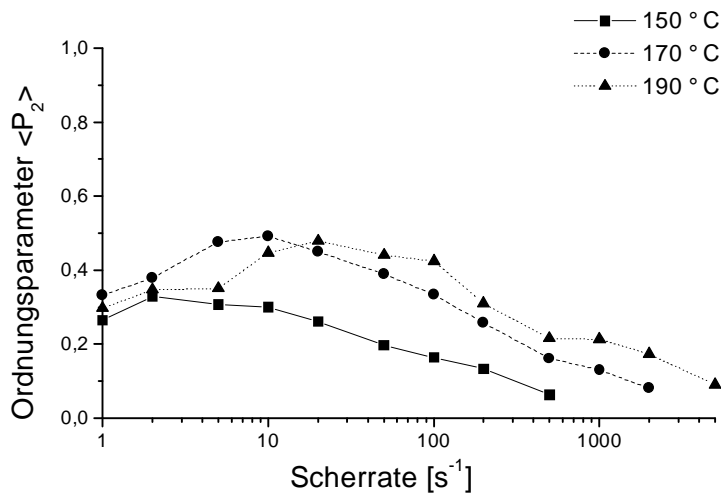


Abb. 7-39 Ordnungsparameter extrudierter Stränge der Probe ST3-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Wie man anhand der Orientierungsparameter in obiger Abbildung erkennen kann, hängt der Grad der Orientierung sowohl von der Temperatur der Extrusion als auch von der angewandten Scherrate ab. Bei konstanter Extrusionstemperatur durchläuft der Ordnungsparameter mit zunehmender Scherrate ein Maximum, bevor er bei höheren Scherraten stark abfällt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Scherrate der maximalen Orientierung bei höheren Temperaturen zu höheren Werten verschiebt. Dies läßt sich wie bei den anderen Systemen auf die mit steigender Temperatur sinkende Viskosität der Probe zurückführen. Durch die sich verringernde Viskosität sind höhere Scherraten notwendig um die Scherwirkung der Wände der Schlitzgeometrie auf das Innere des Extrusionskanals zu übertragen und somit eine hohe integrale Orientierung zu erreichen. Eine qualitative Bestätigung der Entwicklung der Ordnungsparameter in Abb. 7-39 zeigt die Entwicklung der an den Extrudaten gemessenen Doppelbrechungen in Abb. 7-40. Auch hier erkennt man den Einfluß der Scherrate und der Extrusionstemperatur auf den Ordnungsgrad der lamellaren Struktur der Probe.

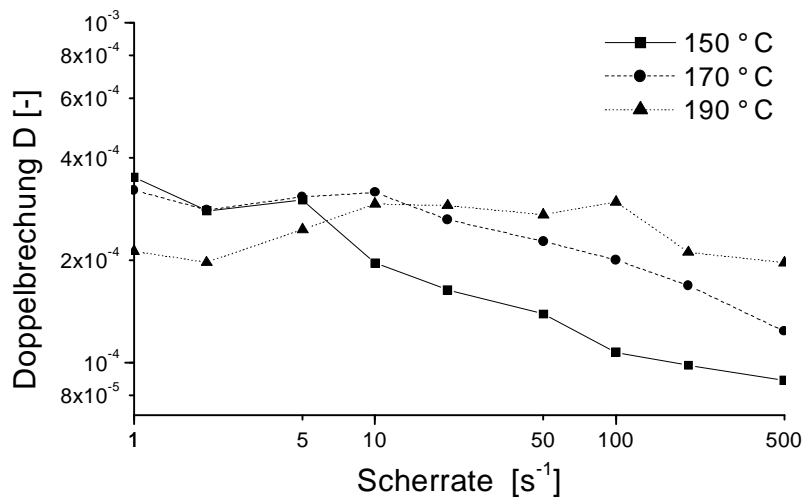


Abb. 7-40 Doppelbrechungswerte extrudierter Stränge der Probe ST3-S74 in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der mittleren Scherrate in einem Hochdruckkapillarviskosimeter.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit an extrudierten Strängen dieses Systems keine Zugversuche durchgeführt werden um die mechanische Belastbarkeit in Abhängigkeit der Scherrate und des damit verbundenen Ordnungsgrades festzustellen.

7.4 Streukurven synthetisierter Blockcopolymerer nach Extrusion

In Abschnitt 4.2 wurde der Schereinfluß der Extrusion in einem Hochdruckkapillarviskosimeter auf die Orientierung der lamellaren Mikrophasenstruktur der synthetisierten Blockcopolymerer aus Polyisopren und Polystyrol untersucht. Die nach der Extrusion vorherrschende Symmetrie der Mikrophasenseparation wurde durch Röntgenstreuung untersucht, welche zeigen, daß die lamellare Morphologie der Systeme erhalten bleibt. Eine lamellare Symmetrie zeichnet sich in der Streukurve durch Reflexe höherer Ordnung aus, welche einen Streuvektor \vec{q} besitzen, der ein ganzes Vielfaches des Streuvektors \vec{q}_0 des Grundreflexes darstellt. Diese Streukurven werden in diesem Abschnitt mit den Streukurven der Gleichgewichtsmorphologie verglichen, worauf in Abschnitt 4.2 bereits hingewiesen wurde.

Probe PS-*b*-PI A

Abb. 7-41 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde.

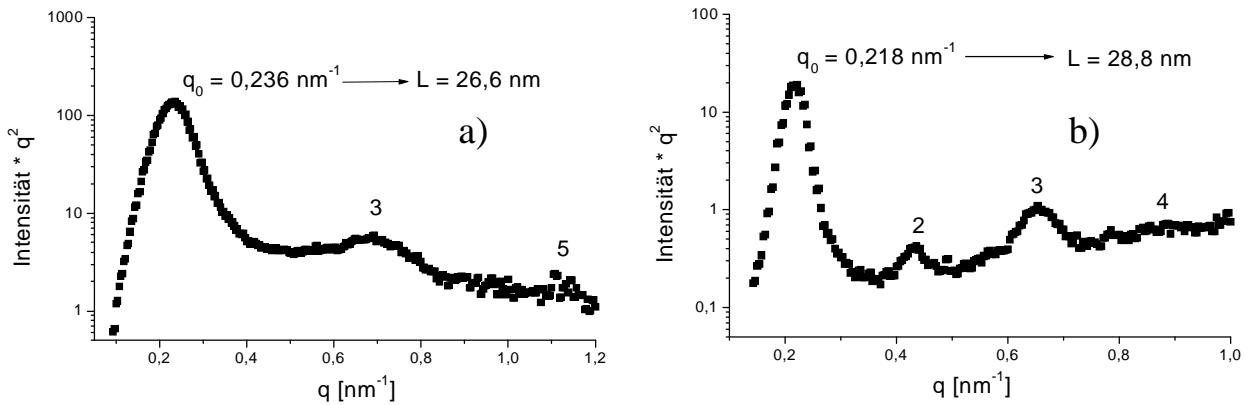


Abb. 7-41 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI A: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

Die Streukurve des Extrudats (b) zeigt, daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

Probe PS-*b*-PI B

Abb. 7-42 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde.

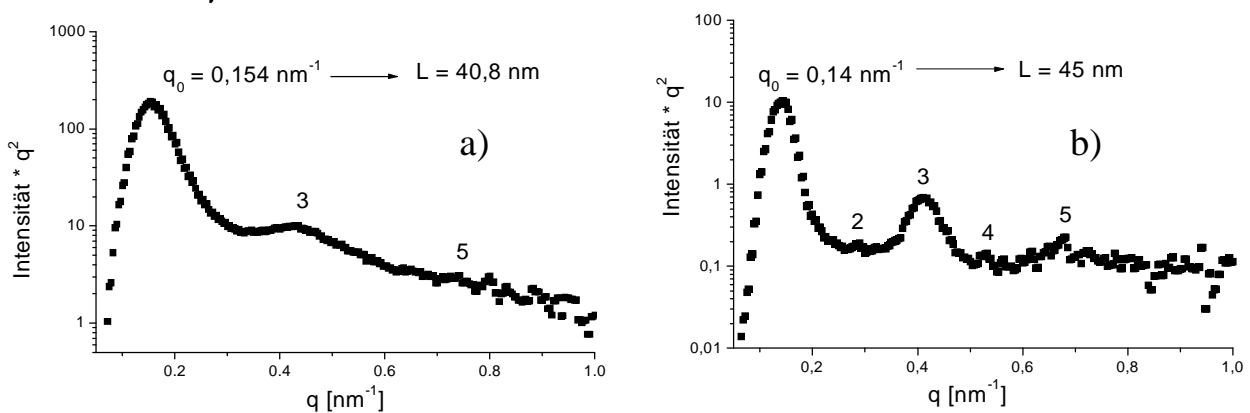


Abb. 7-42 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI B: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

Die Streukurve des Extrudats (b) zeigt, daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

Probe PS-*b*-PI C

Abb. 7-43 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde.

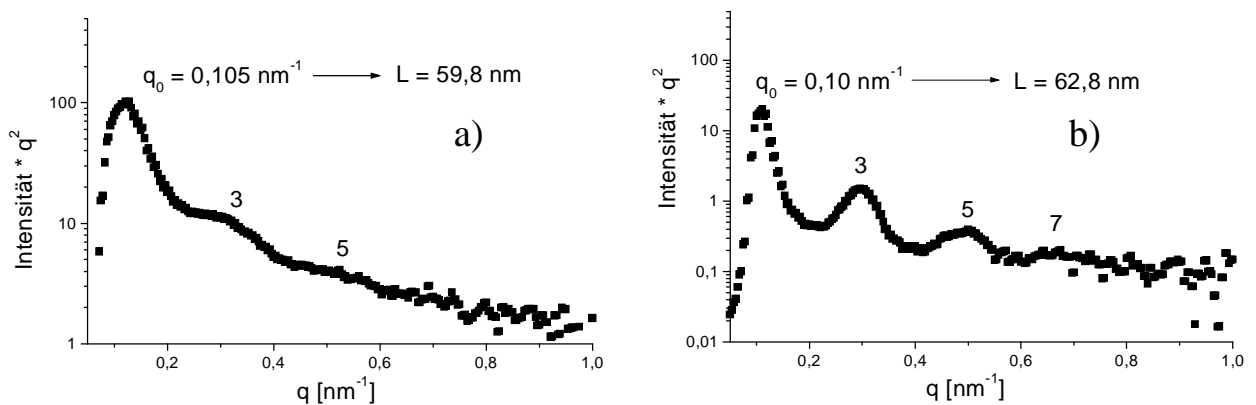


Abb. 7-43 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI C: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

Die Streukurve des Extrudats (b) zeigt, daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A

Abb. 7-44 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde. Auch hier zeigt die Streukurve des Extrudats (b), daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

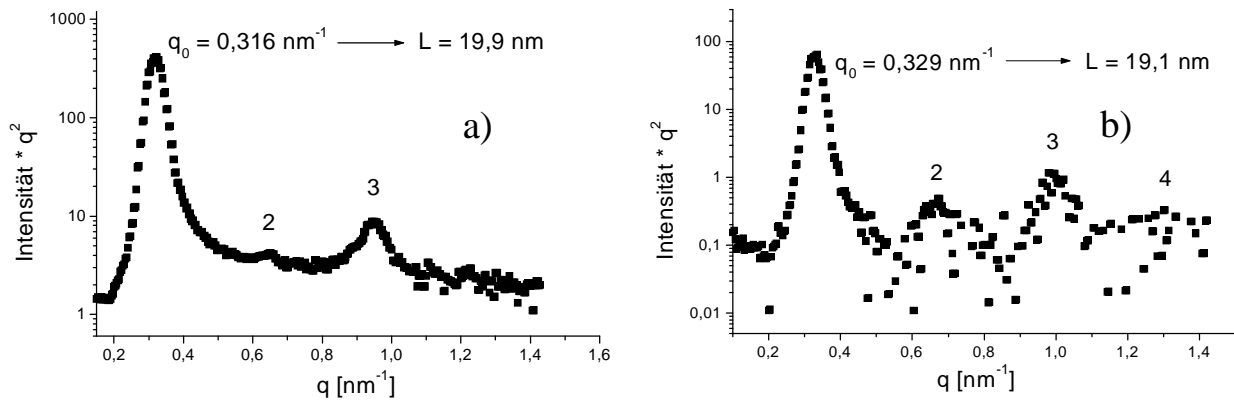


Abb. 7-44 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI-*b*-PS A: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B

Abb. 7-45 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde.

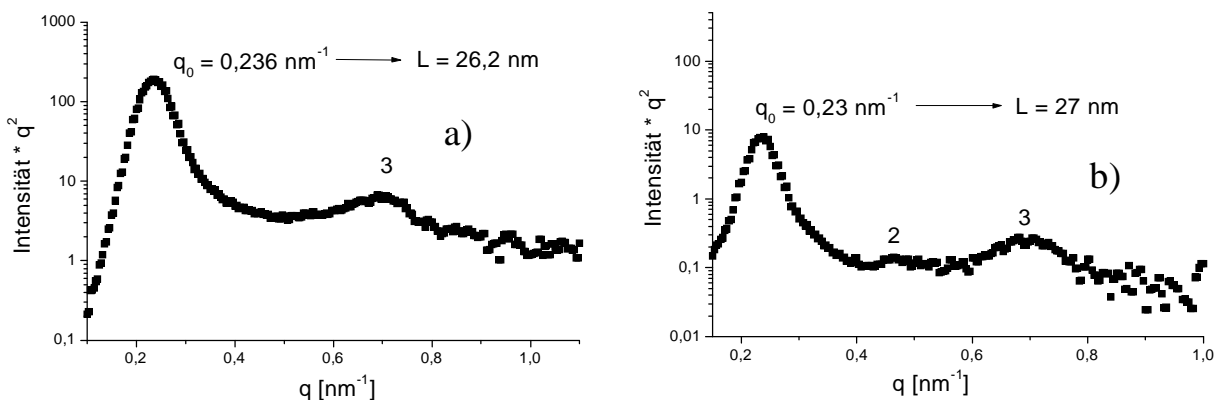


Abb. 7-45 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI-*b*-PS B: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

Die Streukurve des Extrudats (b) zeigt, daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS C

Abb. 7-46 zeigt die Streukurve der Gleichgewichtsmorphologie der gemäß Abschnitt 8.2.1 verfilmten Probe (a) und die Streukurve eines Stranges, welcher bei 160 °C mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde.

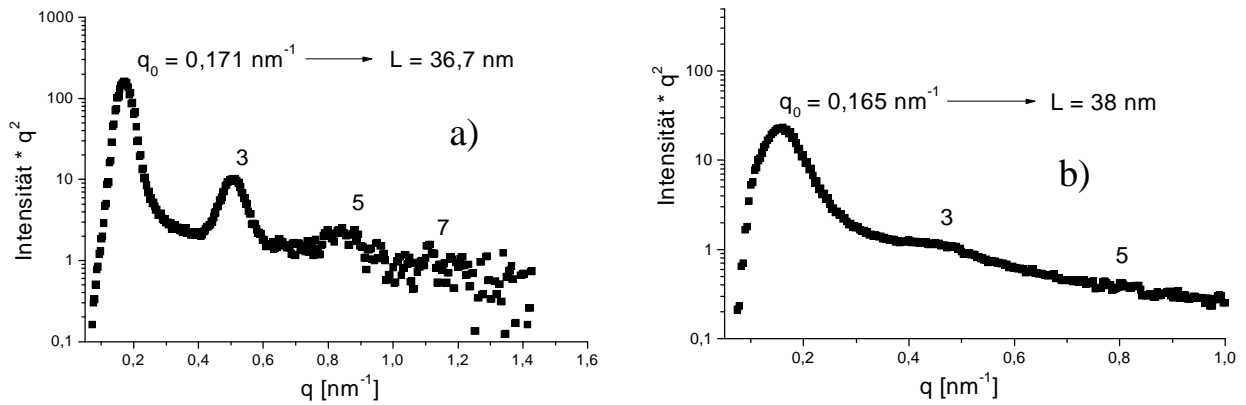


Abb. 7-46 Integrierte 2D-SAXS Streukurve von PS-*b*-PI-*b*-PS B: a) unter Gleichgewichtsbedingungen b) zur Strukturbestimmung nach der Extrusion.

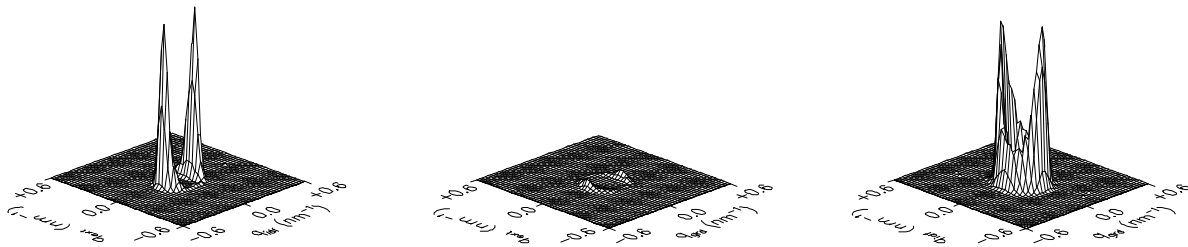
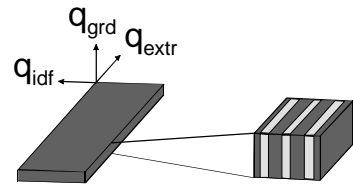
Die Streukurve des Extrudats (b) zeigt, daß die lamellare Mikrostruktur der Gleichgewichtsmorphologie (a) erhalten geblieben ist.

7.5 Scherinduzierte Orientierung synthetisierter Blockcopolymerer nach Extrusion

In Abschnitt 7.4 wurde mittels eindimensionaler Röntgenstreuung bereits festgestellt, daß die lamellare Symmetrie der Gleichgewichtsmorphologien auch nach dem Extrusionsprozeß vorhanden ist. Um die Orientierung der Lamellen relativ zur Scherebene zu ermitteln, wurde an allen Proben 2 dimensionale Röntgenstreuung gemessen. Dabei konnte – wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert – festgestellt werden, daß alle synthetisierten Di- und Triblockcopolymerer eine senkrechte Orientierung ihrer Mikrostruktur relativ zur Scherebene aufweisen, welche aus indifferenter Richtung und Extrusionsrichtung aufgespannt wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abschnitt 4.2 jedoch nur die Streureflexe der beiden wichtigsten Proben (PS-*b*-PI A und PS-*b*-PI-*b*-PS C) diskutiert. Die Diskussion der übrigen Proben erfolgt nun in diesem Abschnitt.

Probe PS-*b*-PI B

Die Reflexe der 2 dimensionalen Röntgenstreuung für einen Strang dieser Probe, welcher bei einer Temperatur von 160 °C und einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde, sind in Abb. 7-47 dargestellt. Anhand der Reflexe in Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Morphologie parallel zu der Ebene, welche aus diesen Streurichtungen gebildet wird, orientiert ist.

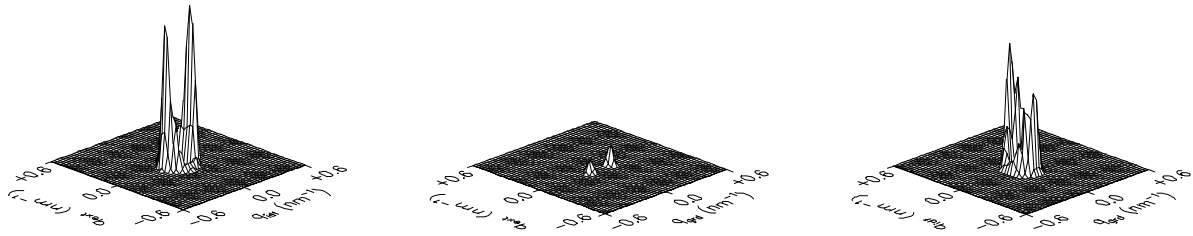
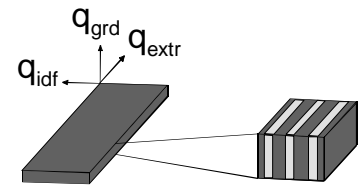


Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-47 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI B in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Probe PS-*b*-PI C

Die Reflexe der 2 dimensionalen Röntgenstreuung für einen Strang dieser Probe, welcher bei einer Temperatur von 160 °C und einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde, sind in Abb. 7-48 dargestellt. Anhand der Reflexe in Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Morphologie parallel zu der Ebene, welche aus diesen Streurichtungen gebildet wird, orientiert ist.

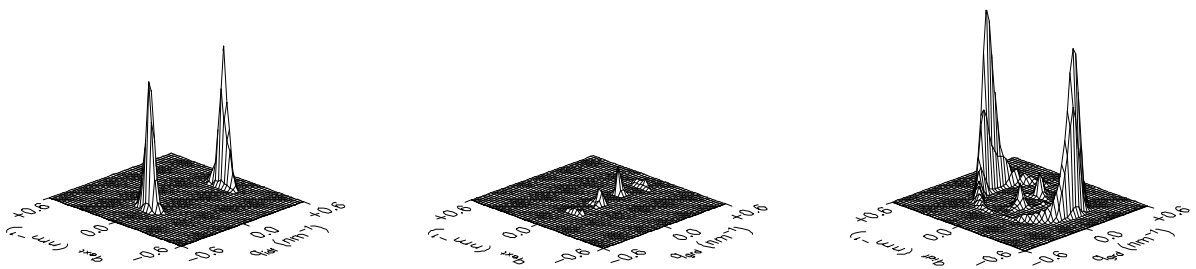
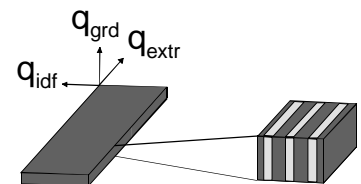


Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-48 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI C in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A

Die Reflexe der 2 dimensionalen Röntgenstreuung für einen Strang dieser Probe, welcher bei einer Temperatur von 160 °C und einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde, sind in Abb. 7-49 dargestellt.



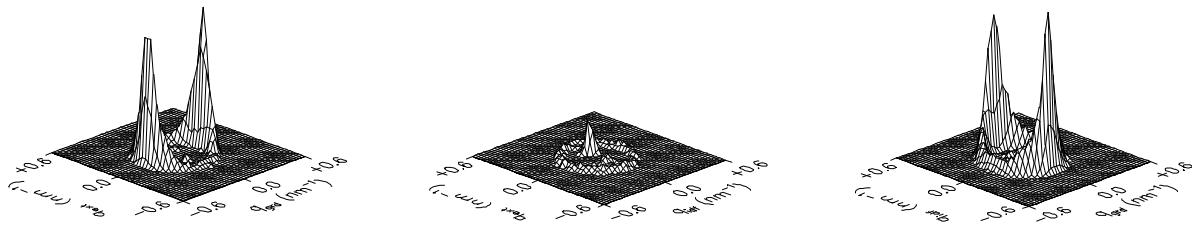
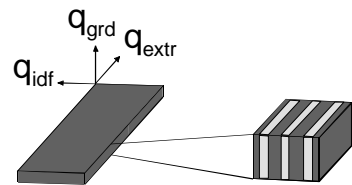
Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-49 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI-*b*-PS A in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Anhand der Reflexe in Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Morphologie parallel zu der Ebene, welche aus diesen Streurichtungen gebildet wird, orientiert ist.

Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B

Die Reflexe der 2 dimensional Röntgenstreuung für einen Strang dieser Probe, welcher bei einer Temperatur von 160 °C und einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ extrudiert wurde, sind in Abb. 7-50 dargestellt.



Gradientenrichtung q_{grd} indifferente Richtung q_{idf} Extrusionsrichtung q_{extr}

Abb. 7-50 2D-SAXS Röntgenstreureflexe eines extrudierten Stranges der Probe PS-*b*-PI-*b*-PS B in der Richtung des Schergradienten q_{grd} , der indifferenten Richtung q_{idf} und der Extrusionsrichtung q_{extr} (siehe Illustration).

Anhand der Reflexe in Gradientenrichtung und Extrusionsrichtung erkennt man, daß die lamellare Morphologie parallel zu der Ebene, welche aus diesen Streurichtungen gebildet wird, orientiert ist.

8 Experimenteller Teil

8.1 *Reinigung von Ausgangsstoffen*

8.1.1 **Reinigung der Lösemittel**

Die Lösemittel Cyclohexan und THF (p.a. von Riedel de Haen) werden in die Lösemittelvorratsbehälter der Ganzglasapparatur (siehe Abb. 2-7) gegeben und mit ca. 2 ml einer 1,6 M n-BuLi Lösung in n-Hexan (Fluka) und einigen Tropfen 1,1-Diphenylethylen (Fluka) versetzt. Nach mehrmaligem Entgasen färbt das entstehende 1,1-Diphenylhexylanion die Lösung tiefrot. Dringt Luft oder Feuchtigkeit in einen der Vorratsbehälter ein, so entfärbt sich die Lösung und eine erneute Zugabe der Reagenzien ist notwendig.

8.1.2 **Reinigung von Styrol**

Die Reinigung von Styrol (p.a., Aldrich) erfolgt durch Destillation über frisch angesetzttem Fluorenyl-Lithium. In die Vorlage einer Destillationsbrücke aus Abb. 2-7 kondensiert man ca. 5 ml Cyclohexan ein und gibt dann im Argon-Gegenstrom pro 10 ml zu reinigendes Styrol rasch 0,3 g Fluoren und 1 ml 1,6 M n-BuLi in n-Hexan hinzu. Nach ca. 3 Minuten erfolgt eine intensive Gelbfärbung der Mischung, welches die Entstehung des Fluorenyl-Lithium anzeigt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Lösemittels bis zur Trockene fügt man der Vorlage die berechnete Menge an Styrol hinzu und entgast diese vorsichtig unter leichtem Kühlen. Nun erwärmt man die gelb bis schwarz gefärbte Lösung gelinde durch ein Wasserbad ($T = \text{ca. } 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und kühlt die Ampulle mittels flüssigem Stickstoff zur Einkondensation des verdampfenden Styrols. Kondensiert das Styrol bereits in der Destillationsbrücke, so muß diese unter Verwendung einer Heizpistole vorsichtig erhitzt werden. Die Lagerung des umkondensierten Styrols erfolgt unter Lichtausschluß und bei tiefen Temperaturen ($T = \text{ca. } -18\text{ }^{\circ}\text{C}$), um eine spontane Autopolymerisation und damit die Gefahr einer Explosion zu vermeiden.

8.1.3 Reinigung von Isopren

Pro 10 ml Isopren (p.a., Fluka) werden 1 ml einer 1,6 M BuLi Lösung in n-Hexan in die Vorlage der Destillationsbrücke gegeben. Nach dem Anlegen von Hochvakuum und dem Verdampfen des n-Hexans fügt man die entsprechende Menge Isopren mittels einer Spritze im Argon-Gegenstrom hinzu. Anschließend wird die Mischung entgast und 10 Minuten unter Kühlung gerührt, wobei eine Gelbfärbung eintritt. Nun erfolgt die Umkondensation durch Kühlen der Ampulle mit Hilfe von flüssigem Stickstoff und durch Öffnen der Vorlage. Es ist stets darauf zu achten, daß die Temperatur der Vorlage nicht spontan ansteigt, da eine Polymerisation des Isoprens durch die Einwirkung von n-BuLi nicht ausgeschlossen werden kann. Diese kann dabei einen explosionsartigen Verlauf nehmen. Entsprechende Schutzmaßnahmen sind zu treffen.

Das umkondensierte Isopren bewahrt man bis zum Einsatz, analog dem Styrol, bei tiefen Temperaturen ($T = \text{ca. } -18 \text{ }^\circ\text{C}$) an einem dunklen Ort auf (Gefrierfach).

8.2 *Charakterisierung der Blockcopolymeren*

8.2.1 Filmbildung zur Untersuchung der Gleichgewichtsmorphologie

In einer Petrischale mit dem Durchmesser $d = 3,5 \text{ cm}$ und der Höhe $h = 1 \text{ cm}$ wurden 0,5 g des betreffenden Blockcopolymeren in 5 ml Toluol gelöst. Der Deckel wurde so auf die Petrischale gesetzt, daß das Lösemittel bei Raumtemperatur über die Dauer von ca. 7 Tagen sehr langsam unter Filmbildung des Polymeren verdampfen konnte. An diesen Filmen fanden dann die Untersuchungen der Gleichgewichtsmorphologien statt.

8.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden die Filme mit Osmiumtetroxid behandelt und bei 218 K geschnitten (Reichert Cyroultramicrotom). Die etwa 50 nm dicken Filme wurden mittels des Elektronenmikroskops LEO 912 Ω untersucht.

8.2.3 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Zur Strukturbestimmung und zur Untersuchung der Orientierung der Mikrophase eines Blockcopolymers mittels Kleinwinkelröntgenstreuung [74] wurde eine Apparatur mit einem zweidimensionalen Detektor eingesetzt. Als Strahlungsquelle diente eine mit 50 kV und 220 mA betriebene rotierende Anode (Rigaku RV 30) der Fa. Rigaku Rotaflex. Der Cu-K α Röntgenstrahl der Wellenlänge $\lambda = 0,154$ nm wurde mittels drei Lochblenden auf 0,1 mm fokussiert. Der Winkelbereich betrug $2\theta = 0,13^\circ$ bis 2° mit einer Auflösung von $\Delta(2\theta) = 0,01^\circ$. Der Abstand von der Probe zum Detektor betrug 135 cm. Dadurch ergab sich unter Berücksichtigung des sogenannten Beamstops ein zugänglicher Bereich für den q-Vektor von $q = 0,1 \text{ nm}^{-1}$ bis $q = 1,6 \text{ nm}^{-1}$. Die Streubilder wurden mit einem zweidimensionalen Detektor (512 x 512 Pixel) der Fa. Siemens mit einem Pixelabstand des Detektors von ca. 2 nm erfaßt. Für die Auswertung der Röntgenstreubilder stand eine Standardsoftware der Fa. Bruker zur Verfügung. Weitere Auswertungen erfolgten mit dem Programm Origin[®] der Fa. Microcal und durch eigene Programmroutinen unter Verwendung der PV Wave[®] Software.

8.2.4 Doppelbrechung (D)

Die Doppelbrechungsmessungen an den Extrudaten der industriellen Blockcopolymere wurden am Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart durch Herrn Dr. Geiger durchgeführt.

Bei Blockcopolymeren betrachtet man zwei Beiträge zur Doppelbrechung. Ein Beitrag resultiert aus der Tendenz der Polymerketten sich senkrecht zur Grenzschicht anzuordnen (intrinsische Doppelbrechung). Der zweite Beitrag resultiert aus der Anisotropie der mikrophasenseparierten Struktur (Formdoppelbrechung). Letztere ist um einen Faktor drei größer als die intrinsische Doppelbrechung [97,98]. Die Bestimmung der Doppelbrechung in dieser Arbeit zur Ermittlung der scherratenabhängigen Ordnung erfolgte mit Hilfe der Intensitätsmethode [99,100]. Diese soll im folgenden kurz erläutert werden.

Wie in Gleichung 8-1 gezeigt, kann die Doppelbrechung D als Quotient des Gangunterschieds δ des ordentlichen und außerordentlichen Strahls und der Probendicke d im Durchlicht ausgedrückt werden.

$$D = \frac{\delta}{d}$$

Gleichung 8-1

Den Gangunterschied erhält man aus der Phasenverschiebung φ gemäß:

$$\delta = \frac{\varphi}{2\pi} \cdot \lambda$$

Gleichung 8-2

wobei: λ = Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Lichts ($\lambda = 546 \text{ nm}$)

Die Intensitätsmethode besteht aus der Messung der Lichtintensität zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Hellstellung (Diagonallage) I_{\perp} gegenüber der Lichtintensität zwischen parallelen Polarisatoren ohne Probe $I_{\parallel e}$. Für das Verhältnis dieser beiden Intensitäten gilt:

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel e}} = \tan^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

Gleichung 8-3

Aus Gleichung 8-1 bis Gleichung 8-3 folgt für die Doppelbrechung:

$$D = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \arcsin \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel e}}}$$

Gleichung 8-4

8.2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die analytischen GPC-Messungen [101,102] wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Gerätes der Millipore Corporation mittels automatischer Probeninjektion durchgeführt. Als Lösemittel wurde THF verwendet und die Elugramme wurden von einem IR- und einem UV-Detektor aufgezeichnet. Zur Molekulargewichtsbestimmung der Homopolymere wurden Kalibrierungen mit eng verteilten Standard-Polystyrolproben der Firma „Polymer Standards“ durchgeführt.

8.2.6 Kernspinresonanz (NMR)

Sämtliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Bestimmung der Volumenanteile wurden in deuteriertem Chloroform an einem DPX 250 der Fa. Bruker gemessen. Zur Auswertung der Spektren stand die Software „1D-WinNMR“ der Fa. Bruker zur Verfügung.

8.2.7 Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen [101,103,104] erfolgten mit Hilfe eines Kompensationskalorimeters (DSC 30) der Fa. Mettler von -110 °C bis $+130\text{ °C}$ und bei einer Heizrate von 10 °C/min . Ca. 10 mg des Polymers werden dabei in ein verschließbares Aluminiumpfännchen eingewogen. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurde die Standardsoftware der Fa. Mettler verwendet.

8.2.8 Rheologie

Alle rheologischen Charakterisierungen unter oszillatorischer Verscherung wurden an einem amplitudenkontrollierten Rheometer ARES der Fa. Rheometric Scientific™ durchgeführt. Dieses war mit einem Standardmotor STD, einem Luft/Stickstoff-Ofen FCO mit Flüssigstickstoffoption ARES-LN2 und mit einem elektromagnetisch kompensierenden Drehmomentaufnehmer 2KFRTN1 ausgerüstet. Die Temperatur- und Masterkurven wurden in der Platte-Platte Geometrie mit einem Durchmesser von 13 oder 25 mm mit Hilfe der Software „RSI Orchestrator“ Fa. Rheometric Scientific™ aufgenommen.

8.3 Probenpräparation und Meßanordnungen

8.3.1 Hochdruckkapillarviskosimeter (HKV)

Die Extrusionsexperimente an den eigenen Systemen und an den industriellen Proben führte Herr Dr. Kalman Geiger am Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart durch. Dazu wurde ein Hochdruckkapillarviskosimeter mit einer Flachschrützdüse eingesetzt,

welches für geringe Probenmengen geeignet ist. Eine schematische Darstellung der Apparatur im Querschnitt zeigt Abb. 8-1.

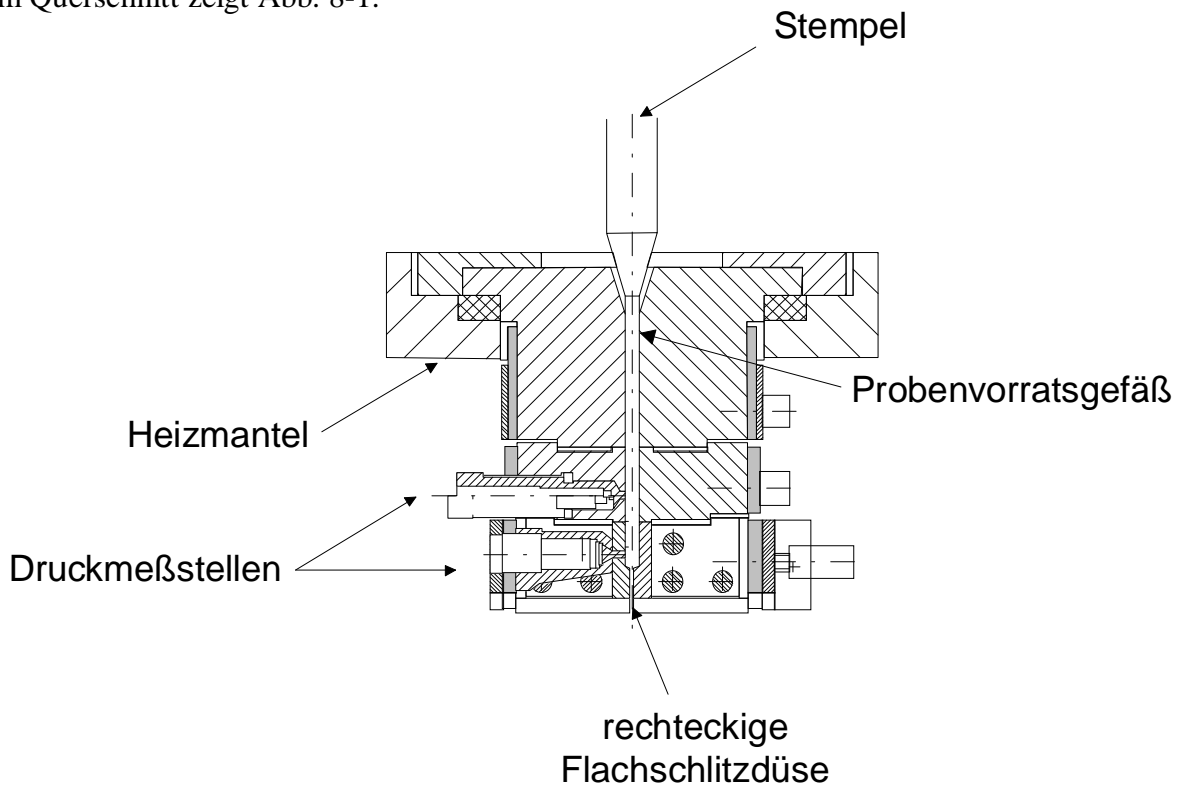


Abb. 8-1 Querschnitt durch das miniaturisierte Hochdruckkapillarviskosimeter

Im Vorlagekanal wird die Probe durch ein Heizband aufgeschmolzen, wobei Temperaturen bis 200 °C realisiert werden können. Das Polymer wird mittels eines Stempels bei konstanter Geschwindigkeit durch die rechteckige Flachschießdüse gepreßt. Das HKV kann dabei einen Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 1 - 10.000 \text{ s}^{-1}$ abdecken. Die zur Bestimmung der Scherspannung nötigen Messungen des Druckverlustes erfolgen über Drucksensoren. Die Schlitzhöhe beträgt $h = 0,1 \text{ mm}$ und die Schlitzbreite $b = 3 \text{ mm}$. Randeinflüsse können demnach vernachlässigt werden und man kann annehmen, daß im gesamten Düsenquerschnitt eine stationäre Scherströmung vorherrscht. Die Oberfläche der Flachschießdüse ist hochglanzpoliert, damit sich leichter eine Schichtenströmung ausbilden kann. Die Gesamtlänge des Schlitzes beträgt $L = 9,3 \text{ mm}$. Nach Austritt aus der Flachschießdüse wird die Probe durch die umgebene Luft aufgrund der geringen Schlitzbreite relativ schnell auf Raumtemperatur abgekühlt.

8.3.2 Anfertigung von Presslingen

Für rheologische Messungen und für Orientierungsexperimente wurden Presslinge mit Hilfe einer Handpresse der Fa. Weber hergestellt. Die Durchmesser der scheibenförmigen Proben betragen dabei 13, 25 und 50 mm. Sie besaßen jeweils eine Dicke von ca. 1 mm. Die Presslinge wurden bei $T_g(\text{PS}) + 20\text{ °C}$ über eine Dauer von 30 Minuten gepreßt und anschließend mehr als 24 Stunden bei gleicher Temperatur unter Hochvakuum getempert.

8.3.3 Probenpräparation für 2D-SAXS

Für die 2D-SAXS Messungen wurden die Proben mit dem Durchmesser $d = 13\text{ mm}$ nach der oszillatorischen Verscherung in sieben 1 mm dicke Streifen gemäß Abb. 8-2 zerteilt.

Der helle Streifen in der obigen Abbildung symbolisiert einen der sechs Streifen der verschiedenen Probenradien an denen die Orientierung in normaler (q_{nor}) und in radialer Richtung (q_{rad}) gemessen werden kann. Der dunkle Streifen wird in der Probenmitte entnommen und dient zur Messung der Orientierung in der tangentialen Richtung (q_{tan}). Diese Messung erfolgt an sechs Stellen des Streifens um wiederum ein radiusabhängiges Ergebnis zu erhalten.

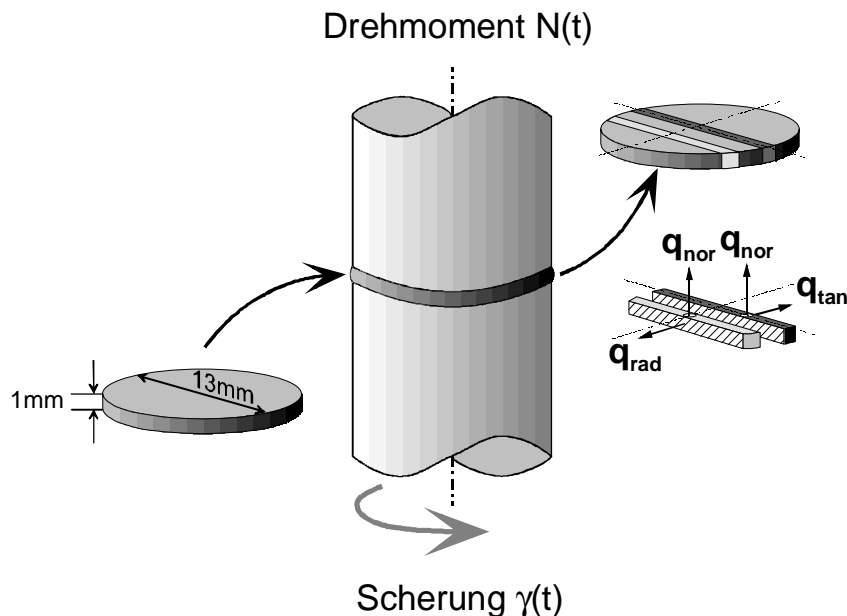


Abb. 8-2 Schematische Darstellung der Probenpräparation für die zweidimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung

Bei der Verwendung von Proben mit einem Durchmesser von $d = 25$ und 50 mm wurden ebenfalls 7 Streifen entnommen. Die Positionen der sechs Meßpunkte wurden analog der Messung an den Proben mit dem Durchmesser $d = 13$ mm gewählt um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

9 Literatur

1. Elias H.-G. *An introduction to polymer science* **1997**, VCH, New York.
2. Young, R.J., Lovell P.A. *Introduction to Polymers*, 2nd ed. **1991**, Chapman & Hall, New York.
3. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry* **1979**, Cornell University Press, Ithaca.
4. Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525.
5. Fredrickson, G.H.; Bates, F.S. *Ann. Rev. Mat. Sci.* **1996**, 26, 501.
6. Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
7. Han, C.D.; Baek, D.M.; Kim, J.K.; Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Polymer* **1998**, 39, 4679.
8. Fischer, H.; Weidisch, R.; Stamm, M.; Budde, H.; Horing, S. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 1019.
9. Daniel, C.; Hamley, I.W.; Mingvanish, W.; Booth, C. *Macromolecules* **2000**, 33, 2163.
10. Zhang, Y.; Wiesner, U.; Spiess, H.W. *Macromolecules* **1995**, 28, 778.
11. Tepe, T.; Schulz, M.F.; Zhao, J.; Tirrell, M.; Bates, F.S.; Mortensen, K.; Almdal, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 3008.
12. Gupta, V.K.; Krishnamoorti, R.; Kornfield, J.A.; Smith, S.D. *Macromolecules* **1995**, 28, 4464.
13. Bodycomb, J.; Hashimoto, T. *Int. J. Thermophys.* **1999**, 20, 857.
14. Macosko, C.W. *Rheology: Principles, Measurement, and Applications* **1994**, VCH.
15. Malkin, A.Y. *Rheol. Acta* **1995**, 34, 27.
16. Honecker, C.C.; Thomas, E.L. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1702.
17. Okamoto, S.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1994**, 27, 5547.
18. Colby, R.H. *Curr. Op. Colloid & Interface Sci.* **1996**, 1, 454.
19. Patel, S.S.; Larson, R.G.; Winey, K.I.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 4313.
20. Winey, K.I.; Patel, S.S.; Larson, R.G.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1993**, 26, 2542.
21. Wiesner, U. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3319.
22. Chen, Z.R.; Kornfield, J.A. *Polymer* **1998**, 39, 4679.
23. Hajduk, D.A.; Tepe, T.; Takenouchi, H.; Tirrell, M.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K; *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 326.

-
24. Pinheiro, B.S.; Winey, K.I. *Macromolecules* **1998**, 31, 4447.
 25. Laurer, J.H.; Pinheiro, B.S.; Polis, D.L.; Winey, K.I. *Macromolecules* **1999**, 32, 4999.
 26. Vigild, M.E.; Chu, C.; Sugiyama, M.; Chaffin, K.A.; Bates, F.S. *Macromolecules* **2001**, 34, 951.
 27. Wilhelm, M.; Maring, D.; Spiess, H.W. *Rheol. Acta* **1998**, 37, 399.
 28. Daniel, C.; Hamley, I.W.; Wilhelm, M.; Mingvanish, W. *Rheol. Acta* **2001**, 40, 39.
 29. Polis, D.L.; Smith, S.D.; Terrill, N.J.; Ryan, A.J.; Morse, D.C.; Winey, K.I. *Macromolecules* **1999**, 32, 4668.
 30. Pople, J.A.; Hamley, I.W.; Fairclough, J.P.A.; Ryan, A.J.; Hill, G.; Price, C. *Polymer* **1999**, 40, 5709.
 31. Makinen, R.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O.; de Moel, K.; ten Brinke, G.; De Odorico, W.; Stamm, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 3441.
 32. Hamley, I.W.; Pople, J.A.; Fairclough, J.P.A.; Terrill, N.J.; Ryan, A.J.; Booth, C.; Yu, G.E.; Diat, O.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Vigild, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 6929.
 33. Hamley, I.W. *The Physics of Block Copolymers* **1998**, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo.
 34. Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Efstratiadis, V.; Avgeropoylos, A.J. *Macromol. Science – Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 1447.
 35. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Behal, S.K.; Chludzinski, J.J.; Disko, M.M.; Garner, R.T.; Liang, K.S.; Lohse, D.J.; Milner, S.T. *Macromolecules* **1993**, 26, 5812.
 36. Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, 37, 860.
 37. Helfand E.; Wasserman Z.R. *Macromolecules* **1976**, 9, 879.
 38. Leibler L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
 39. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry* **1953**, Cornell University Press, Ithaca.
 40. Leuninger, H. *Orientierungsverhalten von lamellaren PS-b-PI Diblockcopolymeren unter Scherung* **1999**, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz
 41. Thomas, E.L.; Anderson, D.M.; Henkee, C.S.; Hoffmann, D. *Nature* **1988**, 334, 598.
 42. Thomas, E.L.; Lescanec, R.L. *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1994**, 348, 149.
 43. Khandpur, A.K.; Förster, S.; Bates, F.S.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 8796.

-
44. Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, T.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1641.
 45. Herman, D.S.; Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2940.
 46. Bates, F.S. *Science* **1991**, *251*, 898.
 47. Morton, M. *Anionic polymerization: principles and practice* **1983**, Academic Press, New York.
 48. Schulz, G.V. *Erg. Exakt. Naturwiss.* **1938**, *17*, 405.
 49. Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
 50. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
 51. Winter, J.H. *Synthese einheitlicher Polymere* **1967**, Springer Verlag, Berlin.
 52. Mc Grath, (Hrsg.) *Anionic Polymerization, Kinetics, Mechanism and Synthesis ACS Symposium Series 166* **1981**.
 53. Kulik, A.S.; Radloff, D.; Spiess, H.W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3111.
 54. Spiess, H.W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 153.
 55. Szwarc, M.; Van Beylen, M. *Ionic polymerization and living polymers* **1993**, Chapman & Hall, New York.
 56. Schmitt, B.J.; Schulz G.V. *Europ. Polym. J.* **1975**, *11*, 119.
 57. Hsieh, H.L.; Quirk, R.P. *Anionic polymerization: principles and practical applications* **1996**, Dekker, New York.
 58. Fetters, L.J. *Synthesis and Characterization of Block Copolymers via Anionic Polymerization* in: Meier, D.J. (Hrsg.) *Block Copolymers, Science and Technology* **1983**, MMI Press Symposium Series, New York.
 59. Prud'homme, J.; Bywater, S. *Block Copolymers of Styrene and Isoprene: Experimental Design and Product Analysis* in: Aggarwal, S.L. (Hrsg.) *Block Copolymers* **1970**, Plenum Press, New York.
 60. Brand, T. *Neue Methoden zur Darstellung von Blockcopolymeren unter Beteiligung radikalischer Polymerisationsmechanismen* **2000**, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz.
 61. Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H. *Makromolekulare Chemie* **1993**, Birkhäuser Verlag, Basel.

-
62. Makosko, C.W. *Rheology: Principles, Measurements, and Application* **1995**, VCH Verlag, New York.
 63. Schramm G. *Einführung in die Rheologie und Rheometrie* 1995 Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe.
 64. Giacomin, A.J.; Dealy, J.M. *Techniques in Rheological Measurements* **1993**, Chapman and Hall, Chapter 4, 99.
 65. Wilhelm, M.; Reinheimer, P.; Ortseifer, M. *Rheol. Acta* **1999**, 38, 349.
 66. Reimers, M.J.; Dealy, J.M. *J. Rheol.* **1996**, 40, 167.
 67. Ramirez, R.W. *The FFT Fundamentals and Concepts* **1995**, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs.
 68. Wilhelm, M.; Reinheimer, P.; Ortseifer, M.; Neidhofer, T.; Spiess H.W. *Rheol. Acta*; **2000**, 39, 241.
 69. Wilhelm, M.; Reinheimer, P.; Ortseifer, M.; Spiess, H.W. *Kautschuk & Gummi Kunststoffe* **1999**, 52, 754.
 70. Krieger, I.M.; *Rheol. Acta* **1973**, 12, 567.
 71. Fritz, H.-G. *Rheologische Auslegung von Extrusionswerkzeugen in: Rheologie in der Kunststofftechnik* **1998**, TAE Kurs, Esslingen.
 72. Higgins, J.S.; Benoît, H.C *Polymers and Neutron Scattering* **1994**, Oxford Science Publisher, New York.
 73. Kratochvíl, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* **1987**, Elsevier, Amsterdam.
 74. Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering* **1982**, Academic Press, London.
 75. Alexander, L.E.; *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science* **1979**, Krieger Publishing Company, Huntington, New York.
 76. Feigin, L.A.; Svergun, D.I. *Structure Analysis by Small Angle X-ray Scattering* **1987**, Plenum Press, New York.
 77. Hoffmann, M.; Krömer, H.; Kuhn, R. „*Polymeranalytik II*“ **1977**, Thieme Verlag, Stuttgart.
 78. Papadakis, C.M.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Posselt, D. *J. Phys. II France* **1997**, **7**, 1829.
 79. Schwab, M.; Stühn, B. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 112, 341.

-
80. Heck, B.; Arends, P.; Ganter, J.; Kressler, B.; Stühn, B. *Macromolecules* **1997**, 30, 4559.
 81. Windel, A.H.; Ward, I.M. *Developments in Oriented Polymers 1.Ed.* **1982**, Applied Science Publishers, London and New York.
 82. Seddon, J.; Templer, R. *New Scientist* **1991**, 45.
 83. Hyde, S.; Andersson, S.; Blum, Z.; Landh, T.; Lidin, S.; Ninham, B.W. *The Language of Shape* **1997**, Elsevier Science.
 84. Ulrich, R. *Morphologie und Eigenschaften strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien* **2000**, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz.
 85. Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 2113.
 86. Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1997**, 30, 1621.
 87. Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1998**, 31, 8493.
 88. Kimishima, K.; Koga, T.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 968.
 89. Leist, H.; Geiger, K.; Wiesner, U. *Macromolecules* **1999**, 32, 1315.
 90. Kannan, R.M.; Kornfield, J.A. *Macromolecules* **1994**, 27, 1177.
 91. Gupta, V.K.; Krishnamoorti, R.; Kornfield, J.A. *Macromolecules* **1995**, 28, 4464.
 92. Reinheimer, P.; Wilhelm, M.; Langela, M.; Leuninger, H.; Wiesner, U.; van Dusschoten, D. *XIIIth International Congress On Rheology* **2000**, Cambridge, UK, 1-287.
 93. Gupta, V.K.; Krishnamoorti, R.; Chen, Z.R.; Kornfield, J.A.; Smith, S.D.; Satkowski, M.M.; Grothaus, J.T. *Macromolecules* **1996**, 29, 875.
 94. Leist, H.; Maring, D.; Thurn-Albrecht, T.; Wiesner, U. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8225.
 95. Rosedale, J.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Wignall, G.D. *Macromolecules* **1995**, 28, 1429.
 96. Tepe, T.; Hajduk, D.A.; Hillmyer, M.A.; Weimann, P.A.; Tirrell, M.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K. *J. Rheol.* **1997**, 41, 1147.
 97. Allan, P.; Arridge, R.G.C.; Ethaiakur, F.; Folkes, M.J. *J. Phys. D., Appl. Phys.* **1991**, 24, 1381.
 98. Lodge, T.P.; Fredrickson, G.H. *Macromolecules* **1992**, 25, 5643.
 99. Kleber, W. *Einführung in die Kristallographie 17.Auflage* **1990**, Verlag Technik GmbH, Berlin.

-
100. Pluta, M. *Advanced Light Microscopy Vol.3* **1993**, Elsevier PWN-Polish Scientific Publishers.
 101. Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Instrumental Analysis, 4th ed.* **1992**, Saunders College Publishing, Orlando.
 102. Springer, J. in: *Kunststoff-Handbuch, Band 1: Die Kunststoffe* Becker, Braun (Hrsg.) **1990**, C. Hanser, München.
 103. Watson, E.S.; O'Neill, M.J.; Justin, J.; Brenner, N. *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1233.
 104. Gallagher, P.K. in: *Material Science and Technology Vol.2a* Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Hrsg.) **1992**, VCH, Weinheim.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht in dieser Form ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Kollegen und Mitarbeiter des Institutes entstanden. Ich möchte all denen, die mich in dieser Zeit begleitet und mir geholfen haben meinen herzlichen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. H.W. Spiess, von dem ich nicht nur fachlich, sondern auch menschlich sehr profitiert habe.
- Dr. Heike Leuninger für dieses schöne Thema, welches ich von ihr geerbt habe.
- meinen Projektleitern Dr. U. Wiesner und Dr. M. Wilhelm, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.
- Dr. Kalman Geiger vom Institut für Kunststofftechnik in Stuttgart für die prompte Extrusion der Proben, für die Doppelbrechungsmessungen und für zahlreiche interessante Diskussionen über T-ISDN, das Internet und das Beobachten von Himmelskörpern.
- Dr. Konrad Knoll von der BASF AG in Ludwigshafen für die Bereitstellung der finanziellen Mittel sowie der Proben, für die ständige Diskussionsbereitschaft und für die angenehme Projektatmosphäre. Viel Glück für Ihre Familie!
- Dr. H.M. Laun von der BASF AG in Ludwigshafen für seine kompetenten Bemerkungen, für seine Diskussionsbereitschaft und für die freundliche Stimmung bei den Projekttreffen.
- allen anderen Beteiligten seitens der BASF AG für den regen Gedankenaustausch.
- Prof. Dr. G.H. Michler sowie Dr. Ram Adhikari von der Universität Halle -Wittenberg für die Zugversuche und die freundliche Unterstützung meiner Arbeit.
- allen anderen Beteiligten seitens der Universität Halle-Wittenberg für die Unterstützung unseres Projektes.
- Dr. Roland Weidisch für seine Kompetenz in Sachen Blockcopolymeren und für seine menschliche Kompetenz.