

**Röntgenstreuung und Rheologie
an symmetrischen Diblockcopolymeren:
Temperaturabhängigkeit der
Mikrophasenseparation und
Kinetik der Scherung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt am Main

von

Walter De Odorico
aus Kelkheim

Frankfurt am Main 2001
(D F 1)

vom Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Walter Greiner

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

2. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Stamm (TU Dresden)

Datum der Disputation: 1.2.2002

für Ariane und meine Eltern

*„...dilegua notte, tramontate stelle,
tramontate stelle,
all' alba vincerò !“*

(Calaf in Puccinis Turandot)

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden mit Hilfe von Röntgenstreuung Polymere untersucht, die auf molekularer Ebene eine lamellenartige Schichtstruktur aufweisen. Diese Ordnung wird bei hohen Temperaturen zerstört, das Polymer wandelt sich in eine homogene Schmelze um. Ziel dieser Arbeit ist es, die Ursachen dieser Phasenumwandlung, d.h. ihre treibenden Kräfte zu erforschen. Hierzu werden mehrere Polymere verschiedener Zusammensetzung untersucht und der Einfluß von mechanischem „Streß“ auf die Phasenumwandlung überprüft.

Die untersuchte Polymerklasse ist ein sogenanntes Diblockcopolymer, d.h. die Polymermoleküle bestehen aus jeweils zwei linearen Polymerkettenstücken verschiedener Polymersorten (hier: *Polystyrol* und *Polybutadien*), die „Kopf an Kopf“ miteinander verbunden sind. Durch diese molekulare Verbindung ist eine Auftrennung auf makroskopischem Maßstab, etwa vergleichbar der Entmischung von Öl und Wasser, nicht möglich. Mikroskopisch kann das Polymer durch eine günstige Ausrichtung der Moleküle zueinander die Kontakte zwischen den Polystyrol- und Polybutadien-Teilketten minimieren. Diese Abnahme der Gesamt-Wechselwirkungsenergie führt zum Aufbau einer lamellaren Struktur und bedeutet gleichzeitig eine Absenkung der Entropie. Bei Erhöhung der Temperatur kann der entropische Beitrag zur freien Energie dominant werden, d.h. die Ordnung wird zerstört.

Die Experimente wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Manfred Stamm (inzwischen an der Universität Dresden) durchgeführt. Dort wurden die Polymere synthetisiert und eine vorhandene Röntgenkleinwinkelstreuungsanlage für die hier vorgestellten Messungen genutzt. Weiterhin wurde eine Scherapparatur so umgebaut, daß die gleichzeitige Messung von Scherung und Röntgenkleinwinkelstreuung im Time-Slicing-Verfahren möglich war. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Röntgendetektor entwickelt, der die korrelierte Datenerfassung von Scherung und Röntgenstreuung im Zeitmaßstab deutlich unter einer Sekunde ermöglicht.

Die hier vorgestellten Experimente gliedern sich zum einen in statische Röntgenmessungen an verschiedenen Polymersystemen, welche die Temperaturabhängigkeit der inneren, molekularen Struktur untersucht, bei der Umwandlung von der lamellenartigen Schichtstruktur zur homogenen Schmelze und umgekehrt. Hierbei zeigen sich keine Hystereseeffekte und eine gute Übereinstimmung mit *MC-CMA*-Simulationen. Die einzelne Polymerkette wird beim Phasenübergang leicht gestreckt. Die beobachteten Phänomene werden durch feldtheoretische Modelle nicht vollständig wiedergegeben.

Zum anderen wird der Einfluß von mechanischem „Streß“ in Form einer oszillatorischen Verscherung auf diese Umwandlung und bei Temperaturen nahe dieser Umwandlung untersucht. Der anisotrope Aufbau der lamellenartigen Schichtstruktur bewirkt ein stark nichtlineares mechanisches Verhalten des Polymers, das mit dem Aufbau einer Vorzugsorientierung der Lamellen zur Richtung der Verscherung einher geht. Die Kinetik dieser Orientierungsphänomene wurde mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung während der mechanischen Beanspruchung gemessen. Es ergibt sich innerhalb der Meßungenauigkeit von 1-2 K keine Erhöhung der Umwandlungstemperatur.

Abhängig von den Scherparameter zeigen sich knapp unterhalb der Umwandlungstemperatur unterschiedliche Vorzugsorientierungen, deren zeitliche Abfolge irreversibel ist. Für das Auftreten der verschiedenen Vorzugsorientierungen zum Scherfeld werden verschiedene Parameter auf unterschiedlichen Größenskalen verantwortlich gemacht. Das komplexe Zusammenwirken dieser strukturellen Details kann durch die mechanische Beanspruchung „getestet“ werden. Der Aufbau einer langreichweitigen Ordnung wird durch die externen Kräfte beschleunigt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Graduiertenförderung des Landes Hessen unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Einleitung	1
1 Physikalische Grundlagen	5
1.1 Physik der Polymermischungen und Copolymere	5
1.1.1 Kenngrößen eines Polymers	6
1.1.2 Polymermischungen, Flory-Huggins-Modell	11
1.1.3 Diblockcopolymere und Mikrophasenseparation	17
1.1.4 Modelle von Leibler, Fredrickson-Helfand und Fredrickson- Binder	20
1.1.5 Weitere Modelle	28
1.1.6 Phasendiagramm	34
1.1.7 Korngrenzen	35
1.2 Rheologische Aspekte	37
1.2.1 Grundlagen	37
1.2.2 Meßmethoden	39
1.2.3 Polymere im Scherfeld	41
1.2.4 Temperaturabhängigkeit, Glasübergang	42

1.2.5	Nichtlineares Verhalten	45
1.2.6	Diblockcopolymere	46
1.3	Röntgenstreuung	49
1.3.1	Grundlagen	50
1.3.2	Röntgenkleinwinkelstreuung an Diblockcopolymeren	57
2	Computersimulationen	61
2.1	Allgemeine Einführung	62
2.2	CMA-Methode	64
2.2.1	Simulation der Temperaturabhängigkeit	65
2.2.2	Simulation von Scherung	68
3	Experimentelle Aspekte	71
3.1	Probencharakterisierung	71
3.2	Rheometer – Aufbau und Präparation	75
3.2.1	Rheometer	75
3.2.2	Präparation	76
3.3	Röntgenstreuung	77
3.3.1	Probenpräparation	77
3.3.2	Aufbau der Röntgenkleinwinkelapparatur	78
3.3.3	Aufbau der kombinierten Apparatur	80
3.3.4	Auswertung	82
3.4	Röntgendetektor	88
3.4.1	Detektoraufbau	88
3.4.2	Auswerteelektronik	92
3.4.3	Datenaufnahme	94

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	ix
4 Rheologische Untersuchungen	95
4.1 Temperaturabhängige Rheologie	96
4.2 Frequenzabhängige Rheologie	98
4.3 Verscherung mit großer Amplitude	102
5 Temperaturabhängige Röntgenstreuung	105
5.1 Symmetrische Diblockcopolymere	105
5.2 Asymmetrische Diblockcopolymere	112
5.3 Diskussion	114
5.4 Phasendiagramm	118
6 Transmissionselektronenmikroskopie	123
7 Kombinierte Experimente	127
7.1 T_{MST} unter verschiedenen Scherbedingungen	128
7.2 Zeitliche Entwicklung der Orientierung	132
7.3 Relaxation der Orientierung	139
7.4 Flip der Orientierung	140
7.5 Diskussion	142
8 Zusammenfassung der Ergebnisse	151
A Symbole und Glossar	155
B Rheometeraufbau	159
C Detektor- und Elektronikaufbau	163
D Zusammenstellung der Polymere	167

Literaturverzeichnis

177

Abbildungsverzeichnis

1.1	Isomeren des Polybutadien	7
1.2	Räumliche Gestalt des Kettenskelettes	9
1.3	2-dim Gittermodell einer binären Mischung	12
1.4	Freie Enthalpie einer binären Mischung	15
1.5	Selbstorganisation im Diblockcopolymer	19
1.6	Theoretische Streuintensität nach Leibler	23
1.7	Freie Energiedichte nach Leibler und Fredrickson-Binder	26
1.8	Theoretisches Streuverhalten nach Schweizer	32
1.9	Vergleich zwischen Schweizer und den feldtheoretischen Beschreibungen	33
1.10	Mesophasen und theoretisches Phasendiagramm	34
1.11	Berechnete Korngrenzen	36
1.12	Definition des Spannungstensors und der Scherung	38
1.13	Vier-Elemente-Modell und dessen mechanisches Verhalten	42
1.14	WLF - Superpositionsprinzip	44
1.15	Scherparameter für unterschiedliche Orientierungen an P (S-b-I)	48
1.16	Konstruktive Interferenz nach Bragg	53
1.17	Streuung an zwei Punkten	54
1.18	Autokorrelation der Elektronendichte	56

1.19	Streuung an einem Diblockcopolymer	58
1.20	SAXS-Streubilder bei paralleler und senkrechter Orientierung . . .	60
2.1	Temperaturabhängigkeit des Mischungsverhältnisses im Diblockcopolymer	66
2.2	Simuliertes Streuverhalten	67
3.1	Chemische Struktur von PS, sowie PB und PI	72
3.2	Rheometer mit Platte–Platte-Geometrie	76
3.3	Schematischer Aufbau der Röntgenkleinwinkelanlage	78
3.4	Scherexperiment mit anschließender Röntgenmessung	81
3.5	Schematische Darstellung der kombinierten Apparatur	82
3.6	Auswertung eines zweidimensionalen Streuspektrums	83
3.7	Gaußfit und Leiblerfit	85
3.8	Vergleich der apparativen Auflösung MPI-P und ESRF	86
3.9	SAXS an P(S-b-B) im Ein- bzw. Zweiphasengebiet	87
3.10	Aufbau einer Detektorelektrode	89
3.11	Datenaufnahmeelektronik	92
4.1	Temperaturabhängigkeit von G' und G'' für P(S-b-B) #3	96
4.2	Temperaturabhängigkeit von G' und G'' für P(S-b-B) #4	97
4.3	Masterkurven G' und G'' für P(S-b-B) #3	99
4.4	Masterkurven G' und G'' für P(S-b-B) #4	100
4.5	Shiftfaktor a_T für P(S-b-B) #4	101
4.6	Verscherung mit großer Amplitude (LAOS) an P(S-b-B) #4 . . .	103
5.1	SAXS an P(S-b-B) #3 und #4	107
5.2	SAXS an PS Homopolymer und P(S-b-B) #24	108

5.3	SAXS an P (S-b-B) #21 und #22	110
5.4	SAXS der Mischung aus P (S-b-B) #21 und #22	111
5.5	SAXS an P (S-b-B) #1	112
5.6	SAXS an P (S-b-B) #46	113
5.7	SAXS an P (S-b-B) #48	114
5.8	Vergleich der Meßergebnisse mit der <i>MC-CMA</i> -Simulation	117
5.9	Leibler Fitparameter an P (S-b-B) #3, #4, #21+22 und #48	119
5.10	Phasendiagramm von P (S-b-B)	120
6.1	TEM-Aufnahme an verschertem P (S-b-B) #3	124
6.2	Fourrieranalyse der TEM-Aufnahme	125
6.3	TEM-Aufnahmen an ungeschertem P (S-b-B)	126
7.1	Typische SAXS-Meßergebnisse unter Scherung	129
7.2	Verschiebung von T_{MST} durch Scherung	131
7.3	Zeitliche Entwicklung paralleler Orientierung	132
7.4	Modellfreie Analyse der zeitl. Entwicklung von $I(\varphi)$ unter LAOS	134
7.5	Zeitl. Entwicklung von $I(q)$ unter LAOS	135
7.6	Streuspektren während Umorientierungen unter LAOS	136
7.7	Zeitliche Entwicklung und Koexistenz von Orientierung	138
7.8	SAXS der Relaxation paralleler Orientierung	139
7.9	Parallel orientierte Probe (P (S-b-B) #4) unter veränderten Scher- bedingungen	141
7.10	Relaxation der Lamellenstruktur	146
7.11	Beiträge zur freien Energie im Diblockcopolymer	150
B.1	Schemazeichnung des Rheometers	159

B.2	Rheometerheizung mit Abmessungen	160
B.3	Rheometer mit angeschlossener Heizung	161
C.1	Einzelnes Detektorsignal	164
C.2	Statistische Detektorsignale	165
C.3	Kathodensignale bei versch. Spannungen	166
D.1	SAXS an P (S-b-B) #18 und #19	169
D.2	SAXS an P (S-b-B) #20 und #23	170
D.3	SAXS an P (S-b-B) #22-24 und #22-18 Gemischen	171
D.4	SAXS an P (S-b-B) #41 und #42	172
D.5	SAXS an P (S-b-B) #43	173
D.6	SAXS an P (S-b-B) #44	173
D.7	SAXS an P (S-b-B) #45	174
D.8	SAXS an P (S-b-B) #47	174
D.9	SAXS an P (S-b-B) #49	175

Tabellenverzeichnis

1.1	Größenordnungen der Viskosität einiger Materialien	39
3.1	Charakterisierung der Polymere	74
3.2	Detektorkenndaten	91
3.3	Kenndaten der Elektronikmodule	93
5.1	χ -Parameter verschiedener P (S-b-B)-Systeme	106
5.2	Fit-Parameter von $q^*(T)$	111
D.1	Zusammenstellung aller untersuchten Polymere mit χ -Parameter .	168

Einleitung

Polymere Werkstoffe spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. Sie sind leichter als die meisten Metalle bei gleicher Festigkeit oder besitzen andere einzigartige Eigenschaften bezüglich Elastizität, Formbarkeit oder Biokompatibilität.

Die industrielle Produktion und Verarbeitung von synthetischen Polymeren begann im 19. und 20. Jahrhundert und basierte zunächst auf Empirie und häufig in der Idee, der Natur nachzueifern, ja, sie zu übertreffen. Heute weiß man, daß in der Natur Polymere wie Eiweiß mithilfe von hochselektiven Katalysatoren aufgebaut werden. Dabei sind die einzelnen Makromoleküle identisch nach einem festen Bauplan zusammengesetzt und meist räumlich sehr komplex strukturiert. Industrielle Polymere werden ebenfalls zumeist katalytisch hergestellt, die Gleichmäßigkeit im Aufbau reicht jedoch selbst bei im Labormaßstab hergestellten Materialien nicht an die natürlicher Polymere heran.

Die große Vielfalt an polymeren Werkstoffen ergibt sich aus der Möglichkeit, sie zu vermischen, oder verschiedene Sorten molekular aneinander zu binden. Auch die Größe der Moleküle hat einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des sie bildenden Materials. Wissenschaftlich sind Polymere aus verschiedenen Gründen sehr interessant. Hier versucht man, den molekularen Aufbau zu analysieren und mit makroskopischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen. Dies soll es ermöglichen „maßgeschneiderte“ Polymere herzustellen, die in den Eigenschaften für eine bestimmte Anwendung optimiert sind. Polymere sind daneben auch als Modellsysteme für Phasenumwandlungen von großem Interesse. Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen laufen bei diesen Makromolekülen wesentlich lang-

samer ab, da die treibenden Kräfte klein sind und der Stofftransport durch die Molekülgröße zusätzlich gehemmt ist. Weiterhin ist der entropische Gewinn einer Mischung sehr gering, bedingt durch die Polymerisierung mischen sich im Vergleich zu vielen kleinen Teilchen bei niedermolekularen Stoffen wenige große Moleküle.

Bei Polymeren wurden Phasenumwandlungen erster Ordnung beobachtet, wie Kristallisation, häufig bilden die Stoffe bei Abkühlung auch Gläser oder Mischformen mit in einer Glasmatrix eingebauten Kristalliten. Die Mischung zweier Polymere kann energetisch ungünstig sein und wird nur durch entropische Beiträge stabil. Mit sinkender Temperatur kann eine solche Mischung instabil werden, der Entmischungsprozeß kann analog zum Ising-Modell des Magnetismus beschrieben werden.

Bei Diblockcopolymeren sind zwei Molekülabschnitte unterschiedlicher Polymerarten molekular aneinander gebunden. Der Zustand der „instabilen Mischung“ kann hier zu keiner makroskopischen Trennung führen. Auf molekularer Ebene ist eine Trennung der Sorten möglich, es bilden sich periodische Konzentrationsprofile mikroskopischen Ausmaßes. Diesen Umwandlungsprozeß nennt man *Mikrophasenseparation*. Der Phasenübergang von homogener Schmelze zum mikrophasenseparierten Zustand wurde theoretisch erstmals 1980 von Leibler [11] beschrieben und im letzten Jahrzehnt experimentell bestätigt. Leiblers Beschreibung basiert analog zum Isingmodell auf einem mittleren Feld mit Störung, er sagt für bestimmte Fälle einen Phasenübergang zweiter Ordnung voraus. Andere Modelle [14, 20, 75] finden einen starken Einfluß von Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Nähe der Phasenumwandlung, hier wird ein Phasenübergang (schwach) erster Ordnung vorhergesagt.

Eine mechanische Beanspruchung des Polymers kann das thermodynamische Gleichgewicht stören oder die Kinetik der Phasenumwandlung beeinflussen. Der anisotrope Aufbau der Diblockcopolymeren birgt weiterhin die Möglichkeit, durch gezielte Verscherung das Polymer makroskopisch zu orientieren. Hier wurde bereits ein Einfluß der Fluktuationen auf die Orientierungsrichtung der Mikrophasen in der Nähe der Phasenumwandlung gefunden [56, 87, 88].

Im Rahmen dieser Dissertation sollen folgende Fragen untersucht werden:
Ist das Phasenverhalten von Diblockcopolymeren schwach erster oder zweiter Ordnung?
Wie groß ist der Einfluß von Fluktuationen des Ordnungsparameters auf das Phasenverhalten, wie weit läßt sich die Phasenumwandlung durch Verscherung beeinflussen?

Als Modellsysteme eignen sich insbesondere lineare Molekülketten. Sie sind mit statistischen Methoden beschreibbar, nicht durch Querverbindungen in der Bewegung eingeschränkt (die Kinetik von Phasenumwandlungen also für Experimente zugänglich) und können in Computersimulationen gut abgebildet werden. Das hier untersuchte Polymer ist ein lineares Diblockcopolymer aus Polystyrol und Polybutadien, P(S-b-B).

Gliederung

Die vorliegende Arbeit teilt sich auf in 4 Bereiche, 1. Beschreibung der physikalischen Grundlagen, 2. Computersimulationen, 3. Beschreibung der experimentellen Grundlagen, 4. Ergebnisse und Diskussion der Experimente. Im ersten Teil wird versucht, einen Bogen zu spannen, von grundlegenden Theorien bis zu den aktuellen, speziellen Theorien und Modellen, die das Verhalten von Diblockcopolymeren beschreiben. Die grundlegenden Einführungen auf den einzelnen Gebieten *Polymcrphysik*, *Rhcologic* und *Röntgenstreuung* konzentrieren sich darauf, für das weitere Verständnis zentrale Begriffe zu skizzieren. Der zweite Teil behandelt Grundlagen der Computersimulation, speziell *Monte-Carlo*-Methoden und die *Cooperative-Motion-Algorithm*-Methode. Es werden Simulationen zur Temperaturabhängigkeit und zum Einfluß von Scherung an P(S-b-B) vorgestellt, die von Herrn *Pakula* am MPI-P durchgeführt wurden. Die Beschreibung der experimentellen Grundlagen in Kapitel 3 behandelt die Charakterisierung der untersuchten Polymersysteme und die apparativen Aufbauten zur Rheologie, Röntgenstreuung und die kombinierte Apparatur. Weiterhin werden die Auswertungsmethoden

beschrieben, sowie ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Röntgendetektor. Die experimentellen Ergebnisse sind wiederum gegliedert in rein rheologische Untersuchungen, temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuexperimente und Messungen mit der kombinierten Apparatur aus Rheometer und Röntgenkleinwinkelstreuanlage. In einem weiteren Kapitel werden Elektronenmikroskopaufnahmen an P(S-b-B) vorgestellt. Abschließend wird versucht, ein Gesamtbild des Polymersystems in seinem Phasenverhalten und seinem dynamisch-mechanischen Verhalten zu entwerfen. Die Argumentation stützt sich dabei z.T. auf eine weitgehende Analogie zum Verhalten des Polymersystems P(S-b-I), das bereits wesentlich eingehender untersucht worden ist, unter anderem auch von Kollegen am MPI-P.

Kapitel 1

Physikalische Grundlagen

1.1 Physik der Polymermischungen und Copolymeren

Ein Polymer ist ein aus vielen identischen Untereinheiten (Monomeren) bestehendes Molekül. Auch die sogenannten Biopolymere wie Stärke, Zellulose und Proteine sind eine Untermenge dieser Materialklasse. Die einzelnen Monomere können auf unterschiedliche Weise miteinander verbunden sein: in Form einer linearen Kette, oder sternförmig, aber auch netzartig wie beispielsweise bei vulkanisiertem Gummi. Die Art der Verknüpfung bestimmt wesentlich die möglichen Eigenschaften des Polymers: Ein lineares Polymer kann meist durch Erhitzen aufgeschmolzen werden. Die einzelnen Ketten können dann gegeneinander abgleiten, das Material ist zähflüssig. Man spricht von einer Polymerschmelze. Bei einem Polymernetzwerk, z.B. Gummi, ist kein derartiges Abgleiten möglich, das Material wird bei Erwärmung zwar weicher, ist aber formstabil.

Im Folgenden sollen grundlegende Eigenschaften von linearen Polymeren skizziert werden, die den polymerspezifischen Hintergrund dieser Arbeit darstellen. Insbesondere soll auf die Besonderheiten der verwendeten Polymere Polystyrol und Polybutadien eingegangen werden.

1.1.1 Kenngrößen eines Polymers

Kettenlänge, Molekulargewicht, Polydispersität

Die Synthese eines Polymers aus einem bestimmten Monomer liefert im allgemeinen Polymerketten unterschiedlicher Monomerzahl und Länge. Je nach Polymerisationsmethode erhält man eine typische Häufigkeitsverteilung der *Kettenlänge*, $h(N_i)$. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden ausschließlich mittels sogenannter anionischer Polymerisation hergestellt. Diese Methode liefert für die Kettenlänge eine Poissonverteilung:

$$h(N_i) = \frac{e^{-\nu} \nu^{N_i-1} N_i}{(N_i - 1)! (\nu + 1)} \quad (1.1)$$

ν ist hierbei ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Als Kettenlänge N wird der Mittelwert der Verteilung angegeben. Zur Beschreibung der Streuung der Verteilung benutzt man in der Regel die in Molmasse umgerechnete sogenannte *Molekulargewichtsverteilung*. Man betrachte eine gewisse Menge von Polymerketten mit der oben genannten Häufigkeitsverteilung $h(N_i)$. Sei M_0 die Masse eines Mol des Monomers und M_i die Masse einer Polymerkette der Länge $N_i = i$. Die Häufigkeitsverteilung wird im Kontext von Molekulargewichtsverteilungen dargestellt als $n_i = N_{ges} \cdot h(N_i=i)$, wobei N_{ges} die Gesamtzahl aller betrachteten Ketten ist. Zur Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung benutzt man allgemein statistische Momente. Die wichtigsten sind das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w der Molekulargewichtsverteilung:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad , \quad M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad . \quad (1.2)$$

Der Quotient M_w/M_n , die Polydispersität, ist prinzipiell größer 1 und nähert sich diesem Wert für eine sehr enge Verteilung. Hinreichend kleine Reaktionsgeschwindigkeiten in der anionischen Polymerisation ermöglichen Polymere mit Polydispersitäten von $M_w/M_n < 1.05$, bei geeigneten Startbedingungen [34]. Großtechnisch hergestellte Polymere haben oft einen Wert für M_w/M_n von 50 und mehr.

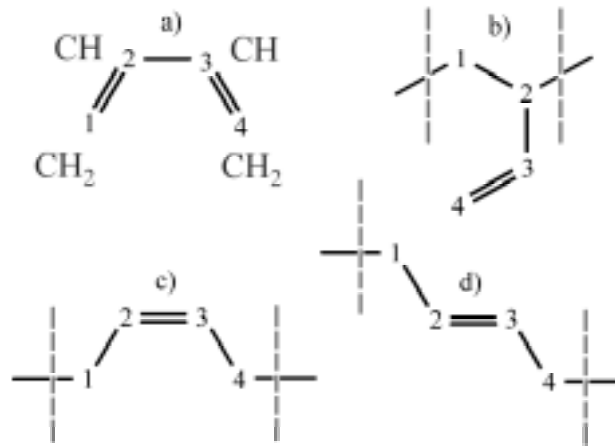


Abbildung 1.1: Isomeren des Polybutadiens:

a) Monomer b) (1,2)Polybutadien c) und d) (1,4)Polybutadien, *cis* und *trans*. Die Kohlenstoffatome sind als Zahlen 1 bis 4 dargestellt.

Isomeren

Styrol polymerisiert linear zu einer Kette, deren Aufbau keine Freiheitsgrade bezüglich der Monomeranordnung hat. Das Butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) hingegen kann auf verschiedene Arten zu einer Kette polymerisieren, denn es hat zwei Doppelbindungen, die aufgebrochen werden können. Das Butadien besteht aus 4 Kohlenstoffatomen, in einer Kette angeordnet, die man der Reihe nach von links nach rechts durchnummeriert. Sie sind mit einer Doppelbindung einer Einfachbindung und wieder einer Doppelbindung (siehe Bild 1.1a) verbunden. Wird nun die erste Doppelbindung aufgebrochen, liefern die C -Atome 1 und 2 die Anknüpfungspunkte für die Polymerkette, das Polymer wird daher (1,2)Polybutadien genannt (siehe Bild 1.1b). Die beiden C -Atome 3 und 4 bilden dann eine Ethylen-Seitenkette. In den beiden anderen Fällen wird ebenfalls die erste Doppelbindung aufgebrochen, eine Anknüpfung erfolgt am C -Atom 1, dann „vertauschen“ die zweite Doppelbindung und der weitere Anknüpfungspunkt ihre Position, die Doppelbindung ist nun zwischen den C -Atomen 2 und 3 und das Monomer ist mit den C -Atomen 1 und 4 zu seinen Nachbarn hin verbunden. Diese Konfiguration wird (1,4)Polybutadien genannt und sie unterteilt sich wiederum in zwei Isomeren *cis* und *trans*, bedingt durch die planare Doppelbindung

(siehe Bild 1.1c, bzw. d).

Vernetzung

Die in der Kette des Polybutadiens verbleibende Doppelbindung ist ein weiterer potentieller Anknüpfungspunkt, der durch Luftsauerstoff, Licht oder auch hohe Temperaturen aufgebrochen werden kann. Dabei können sich benachbarte Ketten verbinden, das Material vernetzt. Die Vernetzung der Ketten verändert unter anderem das Verhalten des Polymers bzgl. Phasenumwandlungen und ist nicht erwünscht. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden ausschließlich an linearen Polymeren durchgeführt. Um eine Vernetzung zu verhindern, wurden die Proben im Gefrierschrank aufbewahrt und mit einem Antioxidanz versehen.

Räumliche Ausdehnung eines Polymers

Die räumliche Struktur einer Polymerkette nennt man *Konformation*. Den „Zusammenbau“ einer einzelnen linearen Polymerkette aus ihren Monomeren kann man statistisch beschreiben. Wenn man ordnungsbildende Effekte wie die Kristallisation außer acht läßt, ist die wahrscheinlichste Konformation einer linearen Polymerkette einem Wollknäuel ähnlich, denn für eine gestreckte Konformation gibt es statistisch gesehen weniger Konstruktionsmöglichkeiten aus den Monomeren als für eine isotrope, kugelförmige.

Die räumliche Struktur des Polymers läßt sich durch einen Satz von Bindungsvektoren \mathbf{l}_i zwischen den einzelnen Atomen des Kettenskelettes mit den Ortsvektoren \mathbf{A}_i beschreiben (siehe Abb. 1.2). Die Summe dieser Bindungsvektoren ergibt den sogenannten End-zu-Endvektor \mathbf{L} .

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad , \text{ mit } \mathbf{l}_i = \mathbf{A}_i - \mathbf{A}_{i+1} \quad (1.3)$$

Der quadratische Mittelwert von \mathbf{L} für die Gesamtheit aller möglichen Kettenkonfigurationen wird allgemein mit R_L benannt und ist eine für jedes Polymer charakteristische Größe. Wählt man als Bezugspunkt für die Ortsvektoren der

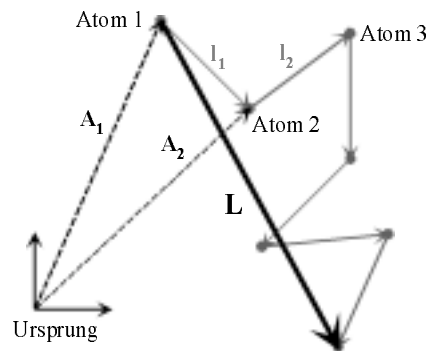


Abbildung 1.2: Räumliche Gestalt des Kettenskelettes eines linearen Polymers. An den Atomen des Kettenskelettes können für das Polymer typische Seitengruppen hängen (z.B. Benzolringe bei Polystyrol), sie sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet. Weitere Erklärungen im Text.

Kettenatome das Schwerpunktsystem des Polymerknäuels, erhält man als eine weitere charakteristische Größe den sogenannten *Gyrationradius* R_g , den quadratischen Mittelwert der Ortsvektoren

$$R_g^2 = \langle \mathbf{A}_i^2 \rangle \quad . \quad (1.4)$$

Die einzelnen Monomere einer Polymerkette sind um ihre Einfachbindungen frei beweglich. Für die Beweglichkeit des Moleküls ist vor allem die Flexibilität des Kettenskelettes von Bedeutung. Einzelne Bereiche können um einen nahezu festen Valenzwinkel der Einfachbindungen rotieren. Faßt man jeweils eine größere Anzahl solcher beweglicher Bindungen im Kettenskelett zu einem Segment zusammen, so sind diese Segmente zueinander in beliebiger Richtung beweglich, die Steifigkeit der Einzelbindungen spielt keine Rolle mehr. Um Polymere allgemein zu beschreiben, kann man statt der einzelnen Monomere (samt ihrer Beschränkungen in der Bewegung) solche sogenannten *Kuhn'schen Segmente* benutzen, die gegeneinander in beliebigen Winkeln gedreht werden können. Mit diesem Formalismus kann die räumliche Struktur der gesamten Polymerkette als *random walk* solcher Segmente dargestellt und statistisch behandelt werden. Allgemein vereinfacht er z.B. thermodynamische Fragestellungen und die Modellierung eines Polymersystems bei Computersimulationen. Die Beschreibung eines linearen Polymers durch Kuhn'sche Segmente hat neben dieser Vereinfachung vor allem

universellen Charakter, da Ergebnisse übertragbar auf andere Polymersysteme werden.

Es gibt verschiedene Modelle für die räumliche Beschreibung der Polymerketten. Diese statistischen Modelle machen vereinfachende Annahmen zur Beweglichkeit oder räumlichen Ausdehnung der Kette und sind meist nach diesen Annahmen benannt. Sie spielen eine wichtige Rolle in der theoretischen Herleitung des Erwartungswertes für R_L und R_g aus den Bindungslängen und der Kettenlänge N . Für eine lange, frei bewegliche Kette mit fester Bindungslänge l_0 ergibt sich analytisch hergeleitet eine Abhängigkeit

$$R_L^2 = l_0^2 N \quad \text{und} \quad R_g^2 = l_0^2 \frac{N}{6} \quad (1.5)$$

Diese Ergebnisse liefert auch die Kettenbetrachtung mittels der *Kuhn'schen Segmente*. Ein Polymer mit einem solchen Skalenverhalten wird als ideale Kette bezeichnet. Eine größere Steifigkeit des Polymers ergibt erhöhte Werte für R_L^2 und R_g^2 . Dies kann bedingt sein durch die Bindungen im Kettenskelett, aber auch durch „voluminöse“ Seitenketten, wie bei Polystyrol.

Glasübergang

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, sind reale Polymere nicht beliebig in ihrer Kettenstruktur beweglich. Bereits für einfache Kohlenwasserstoffe, wie *n*-Butan, ist neben den relativ festen Bindungswinkeln auch eine Energieabhängigkeit für die Drehwinkel der C-Atome zueinander bekannt [47]. Bei hinreichend hohen Temperaturen stellen diese Energiedifferenzen für die Beweglichkeit der Moleküle keine Barriere dar, mit sinkender Temperatur werden diese Freiheitsgrade mehr und mehr eingefroren. Dies geht mit einer Abnahme der Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen einher. Außerdem schränken intermolekulare Wechselwirkungen mehr und mehr die Mobilität der Ketten ein. Bei den sogenannten Glasbildnern erhöht sich während des Abkühlens die Zeit zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes immer weiter. Ab einer bestimmten Temperatur erreicht das Material nicht mehr das thermodynamische Gleichgewicht. Diese

Materialien kristallisieren nicht aus, es bildet sich ein Feststoff, der als Glas oder *unterkühlte Schmelze* bezeichnet wird. Im Gegensatz zu den meisten niedermolekularen Feststoffen gibt es bei linearen Polymeren keine Erstarrungstemperatur, vielmehr geht das Material kontinuierlich von einer Schmelze in den Glaszustand über. Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt dabei, in welchem thermodynamischen Zustand das Material einfriert. Die Glastemperatur T_g wird auf verschiedene Arten definiert, z.B. kalorimetrisch, als Anfangspunkt einer breiteren Stufe in der Wärmekapazität. Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit genutzt. Weiterhin kann die Glastemperatur über die Temperaturabhängigkeit der Dichte bestimmt werden. Rheologisch ist T_g definiert über die Zunahme des Schermoduls bei abnehmender Temperatur, T_g entspricht hier einem bestimmten Wert des Schermoduls. Hierauf wird in Kapitel 1.2.4 näher eingegangen.

1.1.2 Polymermischungen, Flory-Huggins-Modell

Polymermischungen sind für die Anwendung von großem Interesse, denn durch gezielte Mischung zweier verschiedener Polymere kann man versuchen, gewünschte Eigenschaften beider Polymere zu vereinigen. Dies ist jedoch oft nicht möglich, da die Mischentropie von Polymeren viel kleiner ist, als die der einzelnen Monomere. Schon bei geringer abstoßender Wechselwirkung ergibt sich eine Nichtmischbarkeit der beiden Materialien, d.h. sie sind unverträglich. Ähnlich wie Öl und Wasser bedürfen solche Materialien eines sogenannten Verträglichkeitsvermittlers, einer Art Emulgator, um sich besser zu mischen.

Dies ist von großer praktischer Bedeutung: Nimmt man eine größere Menge des Polymers A, so entstehen durch das Mischen Domänen von Polymer B in einer Matrix des Polymers A. Zur Erhöhung der Bruchfestigkeit werden harten (=spröden) Polymeren kleine, feinverteilte Mengen eines weichen Polymers zugemischt. Entstehen bei einer mechanischen Beanspruchung Mikrorisse in der spröden Matrix, so stoßen sie bald auf einen Partikel aus weichem Material und propagieren nicht weiter. Das Material hält so höheren Belastungen stand.

Im Folgenden sollen allgemeine Kriterien für das Mischungsverhalten von Po-

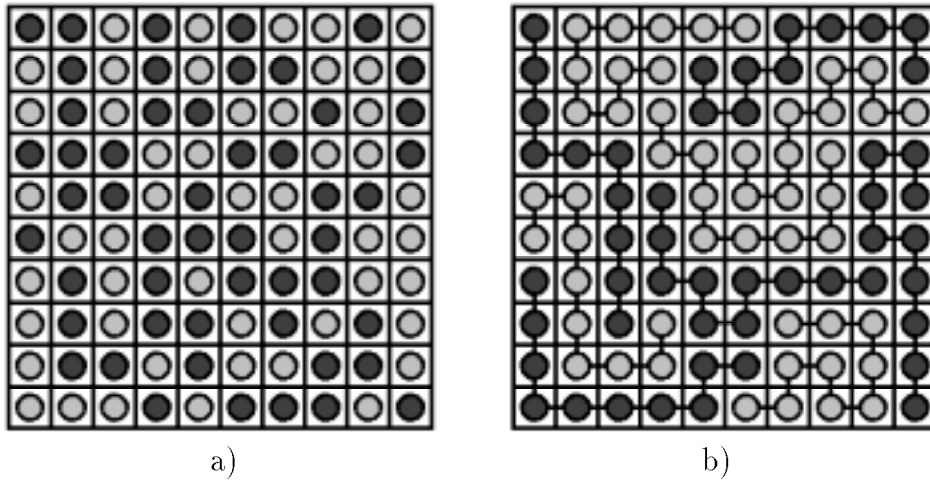


Abbildung 1.3: 2-dim Gittermodell einer binären Mischung aus niedermolekularen (a) und polymeren Materialien (b)

lytermischungen hergeleitet werden. Hierzu werden die Entropie- und Energieänderungen durch das Mischen betrachtet, sowie die Kinetik der Entmischung diskutiert. Grundlage der Betrachtungen ist der sogen. *Wechselwirkungsparameter* χ , der über eine Feldmittelung definiert wird und auch in der Beschreibung von Diblockcopolymeren (Kap. 1.1.3) eine wichtige Rolle spielt.

Zwei Stoffe sind aus entropischen Gründen bestrebt, sich gleichmäßig zu durchmischen, d.h. der Entropiegewinn zwischen separiertem und gemischtem Zustand ist der bestimmende Parameter neben eventuellen zusätzlichen Wechselwirkungen. Der Entropiegewinn für die Mischung *niedermolekularer* Stoffe, wie der Monomere A und B , läßt sich an einem zweidimensionalen Gittermodell illustrieren (Abb. 1.3 a): jeder Gitterplatz sei mit genau einem Molekül A oder B besetzt. n sei die Anzahl aller verfügbaren Gitterplätze mit n_A bzw. $n_B = n - n_A$ Anteilen der beiden Molekülsorten. Die Gesamtheit aller möglichen Besetzungsvarianten Ω läßt sich berechnen, sie erlaubt die Bestimmung der Mischungsentropie S_{misch} des Systems:

$$\Omega = \binom{n}{n_A} = \frac{n!}{n_A! n_B!} \quad , \quad S_{\text{misch}} = k_B \ln \Omega \quad , \quad (1.6)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B . In Abb. 1.3b) ist im Vergleich zu einer Besetzung des Gitters mit niedermolekularen Stoffen die Situation bei Verwendung von

Polymeren dargestellt, hier mit einem Polymerisationsgrad $N_A = N_B = N = 10$. Die Größen n_A und n_B seien hier die Anzahl der Polymere A und B , Die Anzahl der Monomere der Sorte A ergibt sich damit aus $n_A \cdot N_A$, entsprechendes gilt für B . Jedes Monomer der Polymerketten besetzt genau einen Gitterplatz. Die kettenförmige Struktur des Polymers verbietet viele Besetzungsvarianten, die in Fall a) erlaubt sind, d.h. die Gesamtheit aller möglichen Besetzungsvarianten des Gitters sind im Polymer stark herabgesetzt. Eine exakte Abschätzung der Mischungsentropie für Polymermischungen ist z.B. in [70] dargestellt und ergibt gegenüber der Mischung niedermolekularer Systeme eine Verringerung um den Faktor $1/N$.

Flory-Huggins-Modell

Das im letzten Abschnitt dargestellte Szenario behandelt einzig den Entropiegewinn beim Mischen zweier Stoffe. Nun soll eine Wechselwirkung zwischen ihnen betrachtet werden. Als entscheidender Parameter für die Wechselwirkungsenergie wird hierzu die Differenz zwischen der Kontaktenergie gleicher (ω_{AA}, ω_{BB}) und verschiedener Monomersorten (ω_{AB}) eingeführt:

$$\omega = \omega_{AB} - \frac{1}{2}(\omega_{AA} + \omega_{BB}) \quad . \quad (1.7)$$

Im Modell von Flory und Huggins wird eine Abschätzung der mittleren Mischungsentropie ΔE_{misch} für das einzelne Monomer durchgeführt. Nur die nächsten Nachbarn eines Monomers werden in die Betrachtung mit einbezogen. Betrachtet man ein Monomer A innerhalb des Polymerstrangs, so hat es z nächste Nachbarn (z : Koordinationszahl), zwei davon sind die Nachbarmonomere aus der Polymerkette selbst. Weiterhin gibt es in der Polymermischung $N_B \cdot n_B$ Monomere der Sorte B . Angenommen die beiden Polymersorten sind gut durchmischt, so erhält man für ΔF_{misch} :

$$\Delta E_{misch} = (z - 2)\omega N_B n_B \phi_B \quad , \text{ mit } \quad \phi_B = \frac{N_B n_B}{N_A n_A + N_B n_B} \quad (1.8)$$

Der erste Term drückt die Reduktion der Koordinationszahl durch die feste Vorgabe der Nachbarmonomere in der Polymerkette aus. Die Größe ϕ_B bezeichnet

man als Volumenbruch der Monomersorte B , sie steht für die Wahrscheinlichkeit, in der Umgebung des betrachteten Monomers ein Monomer der Sorte B zu finden. Üblicher ist eine zur thermischen Bewegungsenergie von Teilchen analoge Schreibweise der Mischungsenergie,

$$\Delta E_{\text{misch}} = nk_B T \chi \phi_A \phi_B \quad , \quad (1.9)$$

unter Zuhilfenahme des sogenannten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ , der in dieser empirischen Herleitung die Form hat:

$$\chi = (z - 2) \omega / k_B T \quad . \quad (1.10)$$

Diese Abhängigkeit für χ gilt jedoch nur in einem Szenario, in dem die Einführung der Wechselwirkung keinen Einfluß auf die Entropie hat, also bei konstanter Entropie.

Für eine Übertragung dieses Modells auf reale Polymermischungen sind die Raumbedingungen zu beachten und daher die Änderung der *freien Enthalpie* ΔG_{misch} , die bestimmende Größe für das Mischungsverhalten. Hierbei gehen enthalpische und entropische Terme gleichermaßen ein:

$$\Delta G_{\text{misch}} = nk_B T \left(\underbrace{\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B}_{\text{entropisch}} + \underbrace{\chi \phi_A \phi_B}_{\text{enthalpisch}} \right) \quad . \quad (1.11)$$

Diese Gleichung stellt die zentrale Aussage des Flory-Huggins-Modells zur Beschreibung von Polymermischungen dar. Eine Mischung aus Polymer PA und PB ist immer stabil, wenn der Wechselwirkungsparameter χ negativ ist, d.h. wenn die Wechselwirkung attraktiv ist.

Für positive Werte von χ bietet sich ein differenziertes Bild: Auch wenn die freie Mischungsenthalpie des homogenen Gemisches negativ ist, kann es zu einer Phasenseparation kommen. Ein solches Verhalten ist in Abb. 1.4 dargestellt. Der Parameter ϕ repräsentiert den Volumenanteil von Polymer PA . Unter der Annahme von Inkompressibilität ist diese Darstellung für eine Mischung aus zwei Polymeren eindeutig. Betrachtet man eine homogene Mischung (a) mittleres

Quadrat) aus PA und PB , so ist ihre freie Mischungsenthalpie G_{misch} zwar negativ gegenüber den reinen Phasen von PA und PB , aber es gibt einen noch günstigeren Phasenzustand mit räumlich separierten Domänen jeweils erhöhter Konzentration von PA bzw. PB . Im Diagramm ist eine makroskopische Phasenseparation der thermodynamisch stabilste Zustand. Dabei ist der PB -Anteil in der PA -reichen Phase so hoch, wie der PA -Anteil in der PB -reichen Phase, dies entspricht den Minima bei den Konzentrationen ϕ_1 bzw. ϕ_2 . Die PA -reiche Phase überwiegt hierbei im Volumen, da die Ausgangsmischung einen Überschuss an Polymer PA hatte. Für die Mischung b), in der Abbildung dargestellt durch ein Dreieck, existiert keine thermodynamisch günstigere Auftrennung, eine solche Probe ist homogen durchmischt.

Nach Gleichung 1.11 ergibt sich für Homopolymermischungen als einziger Parameter für das Mischungsverhalten das Produkt aus $N \cdot \chi$. Die Grenze für eine stabile homogene Phase liegt für symmetrische Mischungen bei $(N \cdot \chi)_{kritisch} = 2$, bei höheren Werten entmischt das Material. Der Grenzwert $(N \cdot \chi)_{kritisch}$ ver-

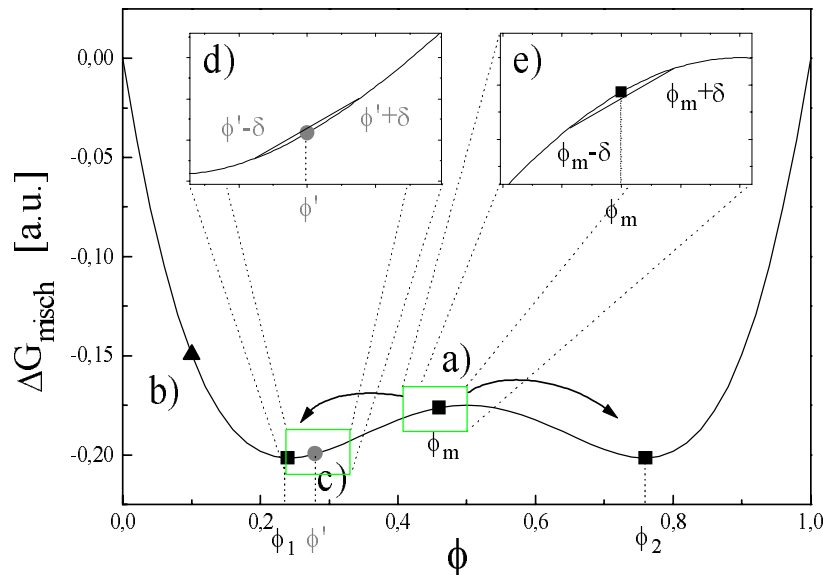


Abbildung 1.4: Freie Enthalpie einer binären Mischung: a) eine homogene Mischung mit nahezu gleichen Anteilen der beiden Polymere (mittleres Quadrat) ist nicht stabil, die Mischung trennt sich auf in PA - und PB -reiche Domänen. Die durch das Dreieck angedeutete Mischung b) hingegen ist stabil. Weitere Erläuterungen im Text.

schiebt sich zu größeren Werten, je asymmetrischer eine Mischung ist.

Empirisch wird die Temperaturabhängigkeit des χ -Parameters als Summe aus einem entropischen und einem enthalpischen Term approximiert mit

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta \quad . \quad (1.12)$$

Diese Näherung ergibt sich aus den partiellen Ableitungen von Gleichung 1.11 nach S und T .

Kinetik der Phasenseparation

Für den Prozeß der Phasentrennung sind auf mikroskopischer Skala zwei verschiedene Mechanismen möglich. Hierzu betrachte man eine Polymermischung mit den Anteilen ϕ_m in einer Situation, wie sie in Fall a) der Abb. 1.4 dargestellt ist. Die Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 entsprechen den Minima von G_{misch} und sind die thermodynamisch angestrebten Zustände des Systems. Der Bereich um G_{misch} an der Stelle ϕ_m ist im vergrößerten Ausschnitt e) illustriert. Die y-Achse ist hierbei stark überhöht dargestellt. Die 2. Ableitung von G_{misch} nach ϕ ist an der Stelle ϕ_m negativ. Eine minimale lokale Fluktuation der Konzentration $\phi_m \pm \delta$ senkt G_{misch} in diesem Volumenbereich, denn der Mittelwert aus $G_{misch}(\phi_m + \delta)$ und $G_{misch}(\phi_m - \delta)$ ist kleiner als $G_{misch}(\phi_m)$. Die Fluktuation ist daher thermodynamisch stabil und kann sich verstärken, bis hin zu einer makroskopischen Phasentrennung in Domänen mit den Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 . Diesen Phasentrennungsmechanismus nennt man *spinodale Entmischung*.

Ein weiterer Prozeß der Phasentrennung ist denkbar und wurde auch vielfach experimentell bestätigt. Man betrachte eine homogene Polymermischung, deren Volumenanteil ϕ' nahe ϕ_1 bzw. ϕ_2 liegt und sich zwischen diesen beiden Minima befindet. Beispiel ist Punkt c) in der Abbildung 1.4. Die 2. Ableitung von G_{misch} nach ϕ ist in diesem Bereich positiv. Eine minimale lokale Fluktuation der Konzentration $\phi' \pm \delta$ erhöht G_{misch} an diesem Ort, denn der Mittelwert aus $G_{misch}(\phi' + \delta)$ und $G_{misch}(\phi' - \delta)$ ist größer als $G_{misch}(\phi')$ (siehe Abb.1.4 d, Vergrößerung des Ausschnittes um ϕ'). Die Fluktuation ist zu klein, um thermodynamisch stabil zu sein. Eine Phasentrennung kann hier nur durch eine Keimbildung

mit anschließendem Wachstum erfolgen, wobei sich eine scharfe Grenzfläche zwischen der homogen gemischten Phase und dem Keim des entmischten Materials ausbildet. Es gibt eine Art Barriere, eine minimale Stärke der Fluktuation, die thermodynamisch stabil ist und die Phasentrennung einleitet.

Wie an diesem Beispiel illustriert, können beide Entmischungsprozesse am gleichen Polymergemisch einzig bei unterschiedlichen Volumenanteilen beobachtet werden. Charakteristisch für den Prozeß von *Keimbildung und Wachstum* ist das Auftreten einer Inkubationszeit, bis zum Hervorbringen einer hinreichend großen Fluktuation. Der Entmischungsprozeß startet lokal, u.U. an mehreren Stellen gleichzeitig, und breitet sich von diesen Keimen ausgehend über das gesamte Volumen aus. Die Kinetik der spinodalen Entmischung kennt keine solche Barriere. Die Entmischung erstreckt sich gleichmäßig und sofort über das gesamte Volumen. Die die Kinetik bestimmende Größe ist die zweite Ableitung von $G_{\text{misch}}(\phi)$, $G''_{\text{misch}}(\phi) = 0$ ist die Grenze zwischen den beiden Entmischungsprozessen und wird als *Spinodale* bezeichnet.

1.1.3 Diblockcopolymerer und Mikrophasenseparation

Neben der Mischung zweier Homopolymere ist die Copolymerisation eine weitere Möglichkeit, zwei Polymersorten zu einem Material zu vereinigen. Hierbei werden Molekülketten synthetisiert, in deren Strang Monomere beider Polymersorten eingebaut sind. Man ist dadurch in der Lage, zwei als Homopolymer unverträgliche Sorten homogen zu mischen, d.h. es gibt keine makroskopischen Domänen mit Anreicherungen einer der Polymersorten. Ein vielgenutztes derartiges Polymer ist Reifengummi, der ein statistisches Copolymer aus Styrol und Butadien sein kann.

Besteht das Polymer aus Teilketten jeweils einer Monomersorte so spricht man von Blockcopolymeren. Solche Polymere bestehend aus 2 oder 3 Blöcken (Di- bzw. Triblockcopolymerer) sind als Modellsystem Gegenstand vieler Untersuchungen. Die molekulare Verbindung zweier unverträglicher Polymerblöcke verhindert eine makroskopische Trennung in Domänen von reinem Polymer A bzw. B. Auf

der Längenskala der Ausdehnung des Moleküls können sie jedoch durch günstige Orientierung zueinander Domänen mit hoher Konzentration der einzelnen Polymersorten bilden. Dieses Phänomen nennt man *Mikrophasenseparation*. Je nach Volumenanteil der beiden Polymersorten bilden sich mesoskopische Strukturen unterschiedlicher Morphologie heraus: Lamellen bei symmetrischen Volumenanteilen, hexagonale und sphärische Strukturen bei asymmetrischen Anteilen, sowie noch komplexere räumlich-periodische Anordnungen [12, 77]. Neben der Grundlagenforschung spielen Diblockcopolymerer Poly (*A*-block-*B*) auch z.B. als Verträglichkeitsvermittler für die entsprechenden Homopolymere Poly (*A*) und Poly (*B*) eine große Rolle.

Ein wesentlicher Unterschied des Phasenumwandlungsprozesses zu der in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Phasentrennung von Homopolymeren ist der Stofftransport. Ausgehend von einer homogenen Mischung erzeugt die makroskopische Trennung der Homopolymere immer größere Bereiche entmischten Materials. Die Phasenumwandlung von Diblockcopolymerer kann ausschließlich durch Änderung der räumlichen Struktur und einer Drehung des einzelnen Moleküls geschehen, es ist kein makroskopischer Stofftransport nötig.

Mikrophasenseparierte Diblockcopolymerer sind Materialien mit mehreren Organisationsstrukturen auf unterschiedlichen Längenskalen: Der Abstand der Molekülstränge auf der Größenskala des Monomers, die Dicke der Lamellen L bzw. Ausdehnung anderer mesoskopischer Strukturen in der Größenordnung des Gyrationradius des einzelnen Moleküls. Weiterhin bilden sich Bereiche mit gleichförmiger Ausrichtung (sogen. *Körner*, engl. *grains*) der mesoskopischen Struktur, deren Ausdehnung typischerweise $\approx 1\mu\text{m}$ beträgt und unter geeigneten Bedingungen bis zu einigen Millimetern betragen kann [5]. Die drei verschiedenen Größenbereiche dieser Selbstorganisation sind in Abbildung 1.5 am Beispiel eines lamellaren Diblockcopolymerer dargestellt.

Abhängig von verschiedenen Parametern wird eine unterschiedlich ausgeprägte Anreicherung der Monomersorten in den Domänen der Mikrophasen beobachtet. Ist diese Anreicherung klein, so spricht man von *schwacher Entmischung* (*WSL*) und eine sinusähnliche periodische Konzentrationsschwankung ist zu beobachten.

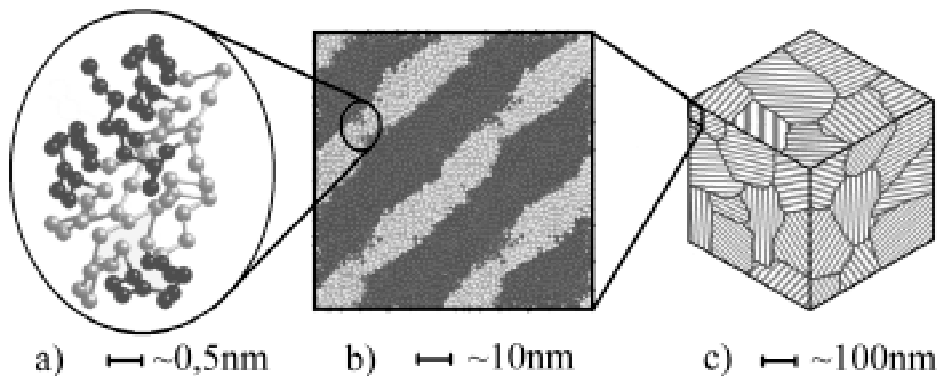


Abbildung 1.5: Selbstorganisation im linearen Diblockcopolymer auf drei Größenskalen. Die Größenordnungen sind in den Teilbildern zum Vergleich angegeben. a) Es sind mehrere Diblockcopolymermoleküle dargestellt, ein mittlerer Abstand zweier Molekülstränge ist zu erkennen. Die Moleküle sind so zueinander orientiert, daß Kontakte unterschiedlicher Monomere möglichst vermieden werden. b) Auf der Größenskala der Molekülausdehnung formieren sich die Moleküle zu Lamellen mit stark erhöhter Konzentration von *PA* bzw. *PB*. Hier sind Lamellen mit für die verwendeten Polymere typischer Dicke dargestellt. c) Körner haben in unbehandelten Proben eine Größe von etwa 10 Lamellendicken. An den Korngrenzen treffen Bereiche unterschiedlicher Orientierung aufeinander.

Im Falle *starker Entmischung (SSL)* sind die Konzentrationsschwankungen mehr rechteckförmig und die Sättigungskonzentration innerhalb der Domänen ist nahe 100%. Sowohl Semenov [23] als auch Helfand [24] behandeln diesen Bereich theoretisch, und ihre Voraussagen für die räumliche Periodizität der Mikrophasen stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen an solchen Polymeren überein. Hashimoto [25] gibt experimentell für die Lamellendicke L bei symmetrischen Diblockcopolymeren $P(S-b-I)$ im *SSL* an:

$$L \approx 0,024N^{2/3} \quad (1.13)$$

Im folgenden sollen die relevanten Theorien für das Phasenverhalten von Diblockcopolymeren im *WSL* von Leibler, Fredrickson und Helfand, Fredrickson und Binder, sowie die Theorie von Schweizer *et al* vorgestellt werden. Mit Ausnahme der letztgenannten benutzen diese Theorien eine Gitterstruktur für das Polymer und ein mittleres Feld, mit dem das Wechselwirkungspotential umgebender Monomere auf das einzelne Monomer abgeschätzt wird. Die dadurch

bestimmte Größe ist der bereits im Abschnitt „Polymermischungen“ eingeführte Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ .

In einem weiteren Abschnitt soll auf das Phasendiagramm insbesondere von P(S-b-I) eingegangen werden, welches dem System P(S-b-B) chemisch sehr ähnlich ist. An den sogenannten *Korngrenzen* treffen im Polymer Bereiche unterschiedlicher Orientierung aufeinander. Sie sind in Bild 1.5c) als abgrenzende Striche eingezeichnet und Thema eines weiteren Abschnittes.

1.1.4 Modelle von Leibler, Fredrickson-Helfand und Fredrickson-Binder

Die theoretische Beschreibung des Mikrophasenseparationsübergangs von Diblockcopolymeren von Leibler [11] ist eine der meistzitiertesten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet und löste eine rege wissenschaftliche Aktivität aus. Sein Modell ist die Grundlage der beiden weiteren Modelle, die weitere Parameter des Mikrophasenseparationsübergangs berücksichtigen.

Leibler

Analog zum Flory-Huggins-Modell für Polymermischungen beschrieb Leibler den Mikrophasenseparationsübergang von nichtkristallinen Diblockcopolymeren als abhängig einzig von der *Zusammensetzung* und dem Produkt aus der Polymerkettenlänge und dem Wechselwirkungsparameter $N \cdot \chi$. Weiterhin berechnete er ein Phasendiagramm und die Korrelationsfunktionen für die verschiedenen vorhergesagten Phasenzustände mit Hilfe der sogenannten *Random Phase Approximation*, *RPA* nach de Gennes [53]. Hierdurch ist man in der Lage, seine Vorhersagen mit experimentellen Streudaten zu vergleichen und es besteht eine neue Möglichkeit, den Wechselwirkungsparameter χ experimentell zu bestimmen.

Der Parameter der Zusammensetzung eines Diblockcopolymeres ist in der Literatur unterschiedlich belegt, als Monomeranteil f_N der Sorte *A*, bzw. *B*, oder als Volumenanteil f_V der beiden Monomersorten. Die beiden Varianten lassen sich

ineinander umrechnen, die Anzahl der Monomere gewichtet mit dem Molvolumen der beiden Monomersorten ergibt deren Volumenanteil:

$$f_N = \frac{N_A}{N} = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad , \quad f_V = \frac{N_A \cdot \rho_A}{N_A \cdot \rho_A + N_B \cdot \rho_B} \quad . \quad (1.14)$$

N, N_A, N_B bezeichnen hier die Gesamtzahl der Monomere in der einzelnen Polymerkette, bzw. die Monomeranzahl in den Blöcken A und B . Das Molvolumen der Monomere wurde hier ersetzt durch die Dichte der Homopolymersorten, ρ_A bzw. ρ_B .

Im Ansatz von Leibler sind als vereinfachende Annahme die Polymerketten alle identisch aufgebaut, und die beiden betrachteten Monomersorten haben das gleiche Volumen, d.h. sie haben die gleiche Kettenlänge N und dieselbe Zusammensetzung $f = f_V = f_N$.

Zur Beschreibung der freien Energie eines Diblockcopolymeres $P(A\text{-}b\text{-}B)$ betrachtet Leibler die lokale Monomerkonzentration $\Phi_A(\vec{r})$ am Punkt \vec{r} von wahlweise Monomer A . Diese Darstellung ist eindeutig, wenn man Leerstellen im Polymer vernachlässigt und die Polymerschmelze als inkompressibel annimmt, d.h. überall gilt $\Phi_A(\vec{r}) + \Phi_B(\vec{r}) = 1$.

Die lokale Konzentration von A (bzw. B) ist in der homogenen Phase im thermischen Mittel gleich der Zusammensetzung f (bzw. $1-f$),

$$\langle \Phi_A(\vec{r}) \rangle = f \quad \text{und} \quad \langle \Phi_B(\vec{r}) \rangle = 1 - f \quad . \quad (1.15)$$

Im mikrophasenseparierten Zustand weichen diese Größen lokal stark von den Mittelwerten ab, in den Domänen mit starker Anreicherung von A bzw. B ergibt sich $\langle \Phi_A(\vec{r}) \rangle < f$ bzw. $\langle \Phi_B(\vec{r}) \rangle < 1 - f$. Hierdurch ist das Produkt aus $\Phi_A \cdot \Phi_B$ klein an allen Orten im Vergleich zur homogenen Phase. Der enthalpische Anteil der freien Energie $kT\chi\Phi_A\Phi_B$ ist somit klein im mikrophasenseparierten Zustand.

Leibler führt aus dieser Betrachtung den Ordnungsparameter ψ ein,

$$\psi(\vec{r}) = \langle (1 - f)\Phi_A(\vec{r}) - f\Phi_B(\vec{r}) \rangle, \quad (1.16)$$

als eine Quantifizierung der mittleren lokalen Abweichung der Monomerkonzentrationen von ihren Mittelwerten. Mit Hilfe der Inkompressibilitätsbedingung

läßt sich ψ vereinfacht darstellen:

$$\psi(\vec{r}) = \langle \delta\Phi_A(\vec{r}) \rangle = \langle \Phi_A(\vec{r}) - f \rangle \quad (1.17)$$

Für die homogene Phase ist $\psi = 0$. Im mikrophasenseparierten Zustand gilt $\psi \neq 0$, unabhängig von der Symmetrie dieser Ordnung. ψ ist hier räumlich periodisch und beschreibt die Thermodynamik des Mischungsverhaltens vollständig. In der Nähe des Phasenübergangs treten in der homogenen Phase starke Fluktuationen der Konzentration auf. Diese können mit der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion beschrieben werden:

$$\mathcal{S}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = \frac{1}{kT} \langle \delta\Phi_A(\vec{r}_2) \rangle \langle \delta\Phi_A(\vec{r}_1) \rangle \quad (1.18)$$

Diese Funktion ist von großem praktischen Interesse, da deren Fouriertransformierte $\mathcal{S}(\vec{q})$ durch Streuexperimente zugänglich ist (siehe auch Kap. 1.3.2). Die Größe \vec{q} ist der Streuvektor und entspricht einer Raumfrequenz mit der Periodizität $d = 2\pi/|\vec{q}|$. Die Verteilung $\mathcal{S}(\vec{q})$ stellt im Prinzip die Häufigkeit verschiedener räumlicher Periodizitäten in der Konzentration der beiden Polymersorten dar. Das Röntgenstreuexperiment liefert durch konstruktive Interferenz elastisch gestreuter Photonen charakteristische Abstände einer räumlichen Struktur.

Gemäß eines Ansatzes von Landau entwickelt Leibler die freie Energiedichte nach Potenzen des Ordnungsparameters ψ und bricht nach dem vierten Term ab. In der Nähe des Phasenübergangs treten vor allem lokale Fluktuationen mit einem Betrag $q^* = |\vec{q}^*| \approx 1/R_g$ auf, als Abschätzung werden daher nur solche Fluktuationen berücksichtigt. Mittels einer *random phase approximation (RPA)* nach de Gennes [53] leitet er die Streufunktion her,

$$\mathcal{S}(q) = \frac{N}{F(f, x) - 2N\chi} \quad (1.19)$$

mit der bereits beschriebenen Beziehung zwischen Gyrationradius R_g und N (Kap.1.1.1) für eine ungestörte Kette

$$x = q^2 a^2 \frac{N}{6} = q^2 R_g^2. \quad (1.20)$$

Hierbei ist $F(f, x)$ gegeben durch

$$F(f, x) = \frac{g(1, x)}{g(f, x)g(1-f, x) - 1/4(g(1, x) - g(f, x) - g(1-f, x))^2} \quad (1.21)$$

und $g(f, x)$ die Debye Funktion

$$g(f, x) = 2 \left(fx + e^{-fx} - 1 \right) / x^2. \quad (1.22)$$

Bei Diblockcopolymeren mit $f \approx 0,5$ ergeben sich aus Symmetriegründen nur für die geraden Terme der Landau-Entwicklung der freien Energiedichte von Null verschiedene Beiträge. Hieraus läßt sich ein kritisches Verhalten für den Phasenübergang herleiten, Leiblers Theorie sagt für diesen Fall einen Phasenübergang zweiter Ordnung voraus. Nichtsymmetrische Systeme zeigen generell Phasenübergänge erster Ordnung, hier ist u.U. mit Hystereseverhalten am Phasenübergang zu rechnen. Nur für symmetrische Diblockcopolymerer ergibt sich nach Leibler ein direkter Übergang von der ungeordneten Phase zur lamellaren, sonst ist ein Bereich mit *bcc*-Symmetrie eingeschoben.

Da Leiblers Streufunktion $\mathcal{S}(q)$ zur Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreudaten benutzt wurde, soll auf sie näher eingegangen werden. Das Intensitätsmaximum von $\mathcal{S}(q)$ im Einphasengebiet erklärt Leibler mit einem sogen. *Korrelations-*

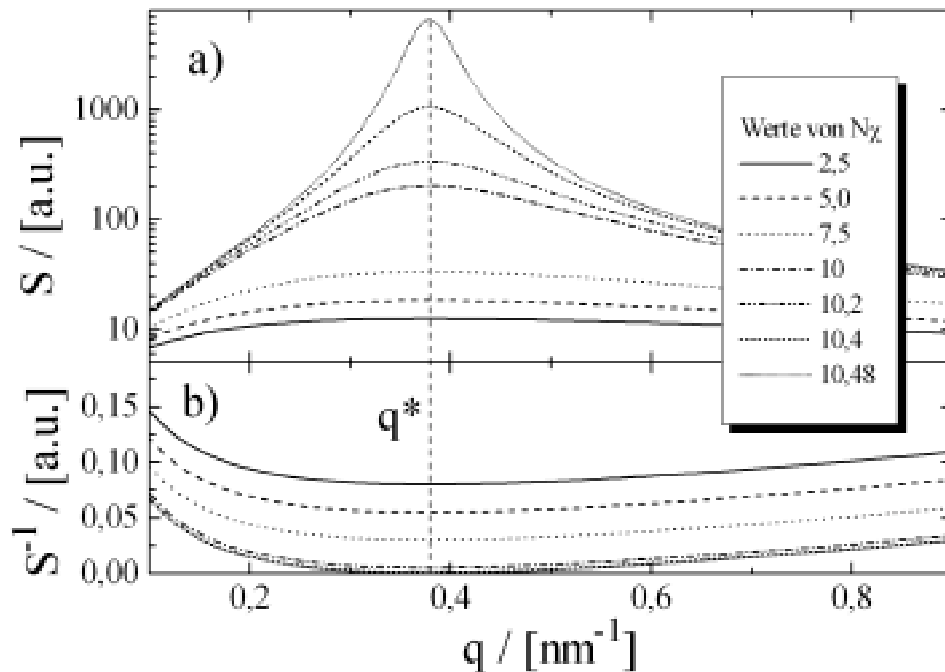


Abbildung 1.6: a) Theoretische Streuintensität $\mathcal{S}(q)$ nach Leibler für ein symmetrisches Diblockcopolymer mit $R_g = 10 \text{ nm}$ bei verschiedenen Werten von $(N\chi)$. Bei $N\chi \approx 10,5$ divergiert $\mathcal{S}(q)$. b) Inverse Streuintensität $\mathcal{S}^{-1}(q)$.

loch: Auf der Größenskala der Ausdehnung des einzelnen Polymermoleküls, R_g , ist die Wahrscheinlichkeit, in der Nähe eines Monomers A ein weiteres Monomer A zu finden durch das Vorhandensein des B -Teilstranges abgesenkt. Dies ist auch ohne eine repulsive Wechselwirkung (was $(N\chi) = 0$ entspricht) der Fall und ergibt ein Maximum in $\mathcal{S}(q)$. Die Position des Maximums wird allgemein mit q^* bezeichnet. Mit zunehmendem $N\chi$ bildet die Streufunktion ein immer stärker ausgeprägtes Maximum aus. Dies ist in Abbildung 1.6 a) verdeutlicht. In der Nähe der Stabilitätsgrenze der homogenen Phase, der *Spinodalen*, wachsen die Konzentrationsfluktuationen stark an und bei einem kritischen Wert von $(N\chi)_s \approx 10,5$ (für symmetrische Diblockcopolymere) divergiert die Streufunktion. Dieses Verhalten wird noch deutlicher bei Betrachtung der inversen Streufunktion $\mathcal{S}^{-1}(q)$ in Abbildung 1.6 b). Die Funktion verschiebt sich für verschiedene Werte von $N\chi$ um eine Konstante. Zwischen dem Minimum der inversen Streufunktion $\mathcal{S}^{-1}(q^*)$ und $N\chi$ besteht ein linearer Zusammenhang, und es geht bei $(N\chi)_s \approx 10,5$ gegen Null. Dieses Verhalten wird zur Auswertung von experimentellen Streudaten herangezogen (siehe 3.3.4).

Aufgrund der vereinfachenden Annahmen beschreibt Leiblers Theorie in einigen Aspekten das reale Verhalten von Diblockcopolymeren nur unzureichend:

- Als eine Folge der Inkompressibilitätsannahme für das Polymersystem bleibt die Lage des Intensitätsmaximums der Streufunktion (q^*) konstant.
- Die Divergenz der Streufunktion an der Spinodalen entspricht nicht den experimentellen Ergebnissen, die Leiblertheorie beschreibt das Streuverhalten der homogenen Phase höchstens bis zur Spinodalen korrekt. Oberhalb dieser Grenze ist der Phasenübergang nach Leibler nur durch den Prozeß von *Keimbildung und Wachstum* möglich, die homogene Phase ist metastabil.
- In die *RPA* gehen einige Vereinfachungen ein, so geht *de Gennes* vor allem von einer idealen, ungestörten Kette des einzelnen Polymermoleküls aus, eine Annahme, die im *WSL* nur näherungsweise gilt.

Fredrickson und Helfand

Die Beschreibung des Mikrophasenseparationsübergangs durch *Fredrickson* und *Helfand* baut ausdrücklich auf der Theorie von Leibler auf, analoge Annahmen zum Polymersystem werden gemacht (Polydispersität, Zusammensetzung f , Inkompressibilität). Sie berücksichtigt aber im Vergleich zur Mittleren-Feld-Näherung nach Landau, wie sie von Leibler verwendet wurde, zusätzliche Fluktuationsskorrekturen. Aufbauend auf der Beschreibung vergleichbarer fluktuationsinduzierter Phasenübergänge schwach erster Ordnung von Brazovskii [15] benutzen die Autoren eine sogenannte *selbstkonsistente Hartree-Näherung* zur Ableitung der freien Energie als Funktion von ψ .

Es ergibt sich ein Einfluß der Kettenlänge bei konstantem $N\chi$, sowie eine modifizierte Streufunktion $\mathcal{S}(q)$, die nicht mehr an der Spinodalen divergiert:

$$\mathcal{S}(q) = \frac{N}{\epsilon + (F(f, x) - F(f, x^*))} \quad (1.23)$$

Die Theorie verbindet die Theorie von Leibler, welche vor allem das *WSL* beschreibt mit den *SSL* Theorien von Semenov [23] und Helfand [24]. Für $N \rightarrow \infty$ beschreibt diese Theorie Leiblers Modell.

Für symmetrische Diblockcopolymere ergibt sich eine Verschiebung des Phasenübergangs gegenüber den Vorhersagen von Leiblers Theorie

$$(N\chi)_t = 10.495 + 41.022N^{-\frac{1}{3}} \quad , \quad (1.24)$$

$(N\chi)_t$ bezeichnet hier den Phasenübergang eines symmetrischen Diblockcopolymeres. Im Unterschied zu Leiblers Theorie ist der Phasenübergang auch für Polymere mit $f = 0,5$ von (schwach) erster Ordnung.

Fredrickson und Binder

Das Modell von *Fredrickson* und *Binder* [20] weitet das im letzten Abschnitt vorgestellte Modell von *Fredrickson* und *Helfand* vor allem auf kinetische Betrachtungen aus und vergleicht es detailliert mit Leiblers Theorie.

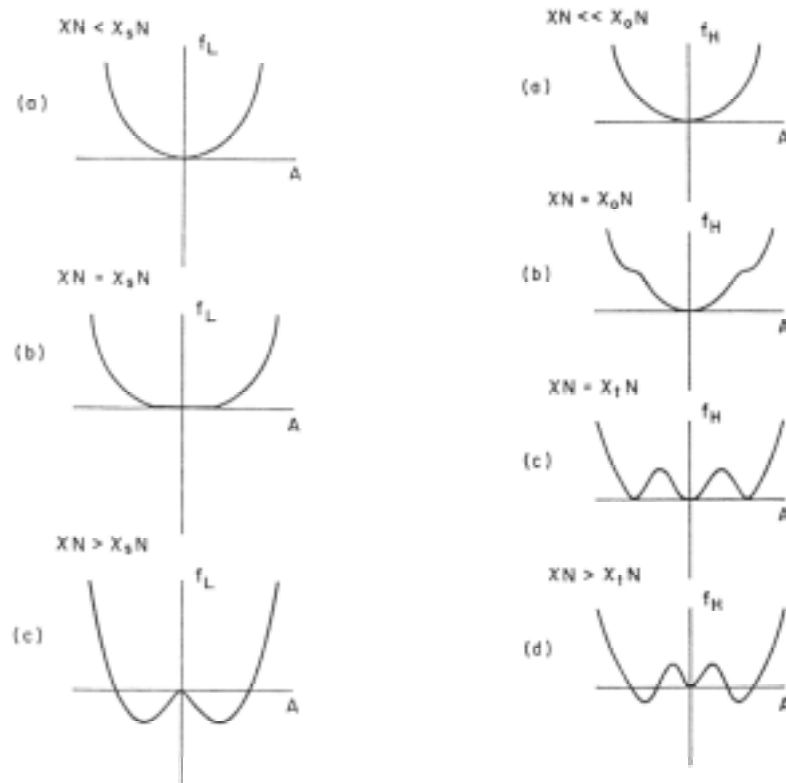


Abbildung 1.7: Freie Energiedichte nach Leibler (links) und Fredrickson-Binder (rechts), f_L bzw. f_H . Das Modell von Fredrickson und Binder läßt eine zeitlich stabile Koexistenz der geordneten und der ungeordneten Phase zu (c), der Phasenübergang ist immer (schwach) 1. Ordnung. Die Abbildung ist der Literatur entnommen [20]. Die Abszisse A ist im Text erklärt.

Abbildung 1.7 ist der Publikation von Fredrickson und Binder entnommen und illustriert die Unterschiede der freien Energiedichte ihres Ansatzes (f_H) zur Theorie von Leibler (f_L). Wie Leibler beschränkt sich dieser Ansatz auf Konzentrationsfluktuationen mit einer Periodizität von $\approx q^*$. In der Nähe des Phasenübergangs läßt sich das gemittelte Konzentrationsprofil eines lamellaren Systems darstellen als

$$\phi(\vec{r}) = 2A \cos(q^* \vec{n} \cdot \vec{r}). \quad (1.25)$$

\vec{n} beschreibt hier den Einheitsvektor senkrecht zu den Lamellen, q^* ist der dominante reziproke Wellenvektor. Die Amplitude A wird in Abbildung 1.7 als Abszisse verwendet.

Leiblers freie Energiedichte (Abb. 1.7 links) zeigt für symmetrische Polymere

zwei verschiedene Bereiche: Ist $N_\chi < N_{\chi_s}$, existiert nur ein Minimum mit der Amplitude $A = 0$ — das Material ist homogen durchmischt. Für $N_\chi > N_{\chi_s}$ gibt es zwei Minima mit $A \neq 0$ — es existiert eine periodische Konzentrationsschwankung der Monomersorten, die Probe ist mikrophasensepariert. An der Spinodalen, bei $N_\chi = N_{\chi_s}$, ist die erste und die zweite Ableitung der freien Energiedichte gleich Null, der Phasenübergang ist daher zweiter Ordnung.

Die freie Energiedichte in der Hartree-Entwicklung unterscheidet 3 Bereiche: für $N_\chi > N_{\chi_0}$ ist die Funktion vergleichbar mit Leiblers Ergebnissen mit $N_\chi > N_{\chi_s}$, das Material ist ungeordnet (Fall (a) in Abb. 1.7 rechts). Bei $N_\chi = N_{\chi_0}$ bilden sich zwei Nebenminima bei einem $A \neq 0$, dies ist die obere Stabilitätsgrenze für die geordnete Phase. Gilt $N_\chi = N_{\chi_t}$, ereignet sich eine Phasenumwandlung erster Ordnung. Beide Phasen sind stabil und koexistieren (Teilbild (c)). Unterhalb des Mikrophasenseparationsübergangs (d) ist die homogene Phase metastabil, d.h. gegenüber kleinen Fluktuationen stabil, aber energetisch ungünstiger als die geordnete Phase. Die Phasenumwandlung kann bei einem Sprung aus der homogenen Phase in diesen Bereich nur durch den Prozeß von *Keimbildung und Wachstum* erfolgen.

Die Autoren benutzten ein einfaches Tröpfchenmodell zur Beschreibung der Kinetik der Phasenumwandlung von der ungeordneten zur geordneten Phase. Ausgehend von einer unterkühlten Schmelze wird die Energiebilanz betrachtet, insbesondere für den Phasenumwandlungsprozeß von Keimbildung und Wachstum. Ist die geordnete Phase die energetisch günstigere, ergibt sich die thermodynamische Stabilität einer lokalen Fluktuation durch die Differenz der Energiedichte der beiden Phasen multipliziert mit dem Volumen der Fluktuation, vermindert durch einen Oberflächenterm, der den Aufbau der inneren Grenzfläche zwischen geordneter und ungeordneter Phase beschreibt. Da der Volumenterm proportional r^3 wächst, der Oberflächenterm nur $\propto r^2$, fällt die Konkurrenz der beiden Beiträge zur freien Energiedichte mit zunehmender Größe zugunsten des Volumenterms aus. Umgekehrt gilt: je kleiner die Differenz der Energiedichten der beiden Phasen, um so größer muß das Volumen der Fluktuation der geordneten Phase sein, damit diese stabil ist und somit einen Keim für die Phasenumwandlung darstellt.

Die beschriebene Kinetik der Phasenumwandlung läßt sich mit Streumethoden messen. Experimentell ist der Zeitpunkt der Keimentstehung nicht zugänglich, erst nachdem ein gewisser Anteil der Probe umgewandelt ist, wird dies auch in den Streuspektren sichtbar. Dieser erforderliche Anteil hängt von den experimentellen Voraussetzungen ab, vor allem der Strahlintensität und der Auflösung der Apparatur (vergl. hierzu Abb. 3.8), da die Streufunktion in beiden Phasengebieten etwa an der gleichen Stelle ihr Maximum hat. Die Autoren postulieren eine Stoffumwandlung $p(t)$ deren zeitliche Veränderung durch eine Avrami-Funktion [35] angepaßt werden kann:

$$p(t) = \mathcal{S}_i(q) + (\mathcal{S}_f(q) - \mathcal{S}_i(q)) \cdot (1 - e^{-(t/\tau)^\beta}) \quad . \quad (1.26)$$

$\mathcal{S}_i(q)$ und $\mathcal{S}_f(q)$ bezeichnen hier die Streufunktionen der reinen homogenen bzw. geordneten Phase. τ ist ein Maß für die Inkubationszeit bis zum Nachweis der geordneten Phase, β wird als Avrami-Exponent bezeichnet und $d \equiv \beta - 1$ gibt an, in wieviel Dimensionen der Keim wächst. Im Gegensatz zu dem Modell von isotropen Tröpfchen zeigen experimentelle Befunde eine starke Anisotropie der Wachstumsprozesse der Keime, sowohl in elektronenmikroskopischen Aufnahmen [16] an symmetrischem P (S-b-I) nach einem Temperatursprung in den mikrophasenseparierten Bereich als auch bei Drucksprungexperimenten mittels SAXS an P (S-b-B) [29, 6, 46]. Bei letztgenannten Experimenten zeigte sich durch die Avrami-Auswertung eine Abhängigkeit der Wachstumsprozesse von der Symmetrie der jeweils gebildeten Mikrophase, lamellare Systeme wachsen eindimensional, hexagonale in zwei Dimensionen.

1.1.5 Weitere Modelle

Zu Beginn dieses Kapitels wurden bereits die Modelle von Semenov [23] und Helfand [24] erwähnt, die Diblockcopolymere im Bereich der starken Entmischung (*SSL*) beschreiben. Da sie nicht in die Interpretation der vorliegenden Daten eingehen, sei bzgl. eines Vergleichs mit den Theorien von Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder auf die Diskussion in den Dissertationen von Kollegen verwiesen

[29, 30]. Im Gegensatz zu diesen Feldtheorien basiert die im folgenden diskutierte *PRISM*-Theorie auf einer Beschreibung des Polymers als Flüssigkeit.

Der PRISM-Formalismus

Die *PRISM*-Theorie (Polymer Reference Interaction Site Model) von *Schweizer et al.* basiert auf einer Clustertheorie harter Kugeln für mehrkomponentige Flüssigkeiten von *Chandler und Andersen* [71]. Die Autoren beschreiben niedermolekulare Flüssigkeiten über ein Wechselwirkungspotential, das sie in einen Referenzteil und einen Störungsteil auftrennen. Die geeignete Wahl des Referenzteils bewirkt, daß bei der Entwicklung der Energie im Impulsraum die erste Ordnung verschwindet. Hierdurch konvergiert sie sehr schnell und ermöglicht eine numerische Berechnung.

Schweizer et al. adaptierten diesen Formalismus für Schmelzen linearer Polymere [73, 74] und später für Diblockcopolymerschmelzen [75]. *PRISM* ist eine Kontinuumstheorie und verzichtet auf die Inkompressibilitätsbedingung der RPA (vergl. Leibler-Theorie etc.). Der Ansatz ist in seinen Grundzügen jeweils identisch für die verschiedenen Polymersysteme. Der Einfachheit halber betrachtet man daher zunächst ein lineares Polymersystem in Form gaußscher Ketten von je N Segmenten.

Der integrale *Ornstein-Zernike* Ansatz [72] lautet hier:

$$\mathbf{h}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \omega(|\vec{r} - \vec{r}'|) \mathbf{C}(|\vec{r} - \vec{r}''|) \times [\omega(\vec{r}'') + \rho \mathbf{h}(\vec{r}'')] \quad . \quad (1.27)$$

Hierbei sind \mathbf{h} , \mathbf{C} und ω Matrizen der Dimension $N \times N$. Für die Komponenten gilt $h_{\alpha\gamma}(\vec{r}) = g_{\alpha\gamma}(\vec{r}) - 1$, mit der radialen Verteilungsfunktion $g_{\alpha\gamma}(\vec{r})$ zwischen Segment α einer Kette und Segment γ einer anderen Kette, gegeben durch

$$\rho^2 g_{\alpha\gamma}(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i \neq j=1}^M \delta(\vec{r}_i^\alpha) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j^\gamma) \right\rangle \quad . \quad (1.28)$$

\vec{r}_i^α bezeichnet die Position von Monomer α in Kette i , M ist die Gesamtzahl an Polymerketten. $C_{\alpha\gamma}(\vec{r})$ ist die Segment-Segment Korrelationsfunktion und

$\omega_{\alpha\gamma}(\vec{r})$ ist die intramolekulare Verteilungsfunktion zwischen den Segmenten α und γ desselben Moleküls, welches als ideale Kette angenommen wird¹.

Die Randbedingungen

$$\begin{aligned} h_{\alpha\gamma}(\vec{r}) &= -1, \quad |\vec{r}| < \sigma, \\ C_{\alpha\gamma}(\vec{r}) &= 0, \quad |\vec{r}| > \sigma \end{aligned} \quad (1.29)$$

bilden zusammen mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (1.27) einen Satz von Integralgleichungen für $g_{\alpha\gamma}(\vec{r})$ und entsprechen Polymerketten, die aus harten Kugeln als Segmente zusammengesetzt sind.

Zur störungstheoretischen Behandlung wird Gl. 1.27 in den Impulsraum transformiert:

$$\hat{\mathbf{h}}(k) = \hat{\omega}(k) \hat{\mathbf{C}}(k) [\hat{\omega}(k) + \rho \hat{\mathbf{h}}(k)] \quad (1.30)$$

Das Dach auf den Variablen steht für die Fouriertransformierte nach \vec{k} . Ihre Komponenten werden aufgespalten in

$$\hat{h}_{\alpha\gamma}(k) = \hat{h}_0(k) + \Delta \hat{h}_{\alpha\gamma}(k), \quad (1.31)$$

$$\hat{C}_{\alpha\gamma}(k) = \hat{C}_0(k) + \Delta \hat{C}_{\alpha\gamma}(k) \text{ und} \quad (1.32)$$

$$\hat{\omega}_\gamma(k) = \sum_{\alpha=1}^N \hat{\omega}_{\alpha\gamma}(k) = \hat{\omega}_0(k) + \Delta \hat{\omega}_\gamma(k). \quad (1.33)$$

Die Variablen mit Index 0 entsprechen einer Näherung nullter Ordnung und werden als das Referenzsystem im PRISM-Formalismus bezeichnet. Mit einem Ansatz der idealen Kette

$$\hat{\omega}_0(k) = N^{-1} \sum_{\alpha,\gamma=1}^N \hat{\omega}_{\alpha\gamma}(k) \quad (1.34)$$

verschwindet die Summe des Korrekturterms

$$\sum_{\gamma=1}^N \Delta \hat{\omega}_\gamma(k) = 0 \quad (1.35)$$

Dies führt dazu, daß die gemittelten Korrekturterme erster Ordnung für die anderen beiden Größen ebenfalls verschwinden. Die Terme nullter Ordnung von Gl.

¹Die Schmelze kann als Θ -Lösungsmittel für das einzelne Molekül angesehen werden, d.h. seine Ausdehnung weicht nicht von der eines Moleküls ohne Wechselwirkung mit der Umgebung ab.

1.27 ergeben eine skalare Gleichung:

$$\hat{C}_0(k) = \hat{\omega}_0^2(k)\hat{C}_0(k) + \rho_m\hat{\omega}_0(k)\hat{C}_0(k)\hat{C}_0(k), \quad \text{mit} \quad (1.36)$$

$$\begin{aligned} h_0(\vec{r}) &= -1, & |\vec{r}| < \sigma, \\ C_0(\vec{r}) &= 0, & |\vec{r}| > \sigma \end{aligned} \quad (1.37)$$

als Randbedingungen. ρ_m ist die Monomerdichte $\rho \cdot N$. Dieser Satz von Gleichungen kann für konkrete Polymersysteme numerisch gelöst werden [73].

PRISM an Diblockcopolymeren

Das Diblockcopolymersystem sei eine Flüssigkeit der Dichte ρ , charakterisiert durch gaußsche Ketten von N Segmenten mit fN Segmenten der Sorte A und $(1-f)N$ Segmenten der Sorte B [75]. Betrachtet werden nur Wechselwirkungen von Segmenten innerhalb eines Blocks, d.h. Effekte der Kettenenden und der Verknüpfung zwischen den beiden Polymerblöcken werden ignoriert.

Der Ansatz der Integralgleichungen ist für Diblockcopolymere formal analog zur oben beschriebenen Lösung für lineare Homopolymere, besteht hier jedoch aus einer Matrix von Gleichungen, die die $A-A$, $A-B$, $B-A$ und $B-B$ Wechselwirkung beschreibt. Die beiden mittleren Wechselwirkungsgleichungen sind ineinander transformierbar, also identisch im Resultat.

Für die drei verbliebenen Gleichungssysteme ergeben sich identische Streufunktionen $S(q)$, d.h. wie physikalisch zu erwarten bestätigen sich die getrennt behandelten Gleichungssysteme gegenseitig in der resultierenden Dichteverteilung der beiden Monomersorten. Weiterhin sind diese berechneten Ergebnisse im Einklang mit experimentellen Streukurven [75] im Einphasengebiet. Die Theorie vermag den Phasenübergang vorherzusagen, kann den phasenseparierten Zustand aber nicht reproduzieren.

Schweizer *et al.* vergleicht die PRISM-Berechnungen mit den Ergebnissen der bereits beschriebenen Theorien von Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder, die auf einer feldtheoretischen Beschreibung inkompressibler Polymerschmelzen beruhen.

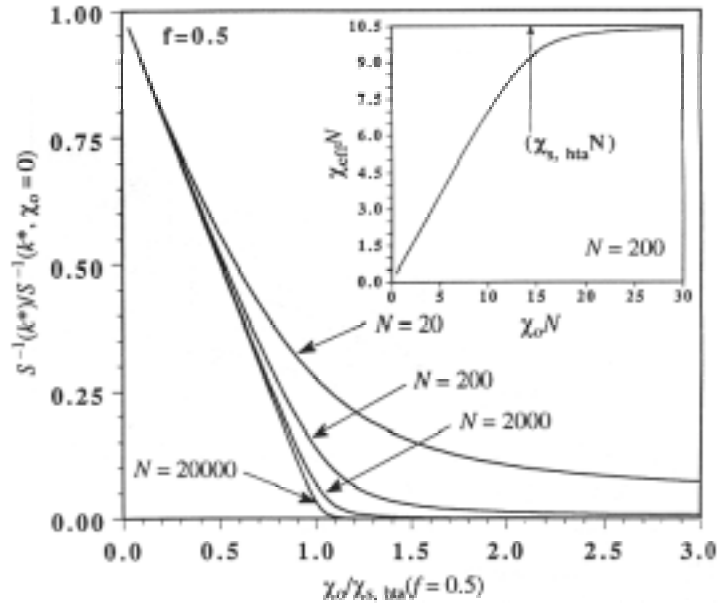


Abbildung 1.8: Theoretische Temperaturabhängigkeit ($T \propto 1/\chi$) des Streuverhaltens eines Diblockcopolymeres nach Schweizer für verschiedene Kettenlängen N . Die einzelnen Kurven sind auf das Limit unendlicher Kettenlängen renormiert. Weitere Erläuterungen im Text.

Hierzu benutzt er zusätzliche Näherungen, um z.B. die Auswirkungen der Inkompressibilitätsbedingung im Nachhinein im PRISM-Formalismus zu berücksichtigen. Ein weiterer Unterschied besteht in der Beschreibung des Wechselwirkungsparameters χ . PRISM benutzt statt des phänomenologisch eingeführten χ -Parameters, wie er von Flory für Polymermischungen benutzt und von Leibler auf Diblockcopolymere übertragen wurde, einen sogenannten effektiven χ -Parameter. Dieser ist abhängig von k , d.h. $\chi(k)$. Zum Vergleich mit den feldtheoretischen Vorhersagen beschränkt er den Wechselwirkungsparameter auf den Wert für den dominanten Wellenvektor, $\chi_{eff} = \chi(k^*)$.

Zum direkten Vergleich renormieren Schweizer *et al.* die inversen maximalen Streuintensitäten $S(k^*)$ (vergl. Abb 1.6) auf das Streuverhalten ohne Wechselwirkung, d.h. bei $\chi = 0$. Abbildung 1.8 (aus [75]) zeigt eine derartige Auftragung der inversen maximalen Streuintensität $S^{-1}(k^*)$. Die x-Achse ist ebenfalls renormiert auf den Phasenübergangspunkt ohne Einfluß von Fluktuationen. Im Einschub ist diese Renormierung graphisch illustriert. Durch die Renormierung

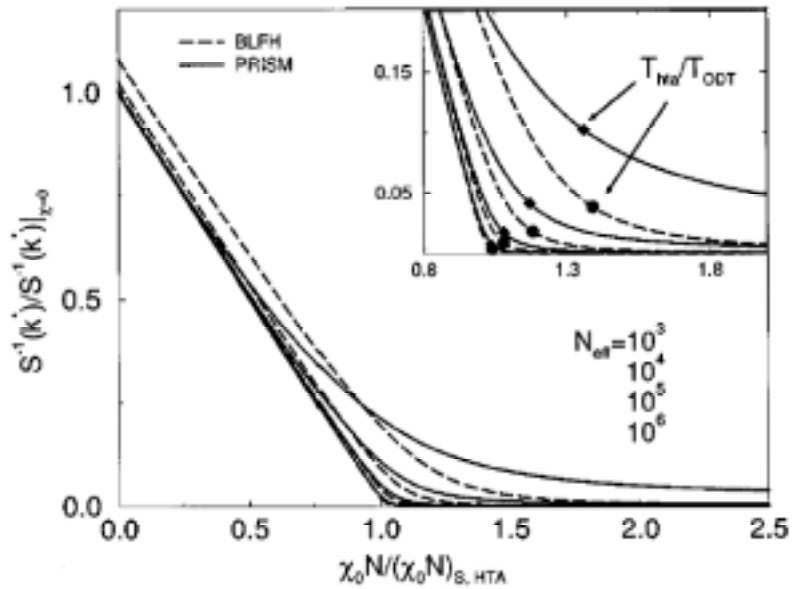


Abbildung 1.9: Vergleich des Kettenlängeneinflusses zwischen Schweizers Theorie und der von Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder (BLFH). Im Hochtemperaturlimit wird der Einfluß der Fluktuationen durch Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder überschätzt.

beider Achsen zeigt sich der Einfluß der Kettenlänge auf die Phasenumwandlung, d.h. die fluktuationsbedingten Unterschiede des Phasenverhaltens werden deutlich. Dieser Einfluß der Kettenlänge ist analytisch beschreibbar und ermöglicht den Vergleich der experimentellen Ergebnisse an Polymeren mit unterschiedlichen Kettenlängen, sowie den Vergleich von Simulationsergebnissen (Kap. 2.2.1) mit Experimentdaten (Kap. 5.3).

Der Unterschied in der Berücksichtigung der Fluktuationen zwischen dem Ansatz von Schweizer *et al.* und der feldtheoretischen Beschreibung von Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder wird in Abb. 1.9 verdeutlicht (nach[76]). Durch die Normierung des χ -Parameters sind die Phasenumwandlungspunkte für beide theoretischen Ansätze an der gleichen Stelle, dies ist im Einschub vergrößert dargestellt. Das Streuverhalten zeigt aber – insbesondere bei kleinen Kettenlängen – große Unterschiede sowohl am Phasenumwandlungspunkt (siehe Einschub) als auch im Limit sehr hoher Temperaturen (d.h. kleines χ , da $T \propto 1/\chi$). Im letztgenannten Bereich wird der Einfluß der Fluktuationen von den feldtheoretischen Beschreibungen (Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder) systematisch überschätzt.

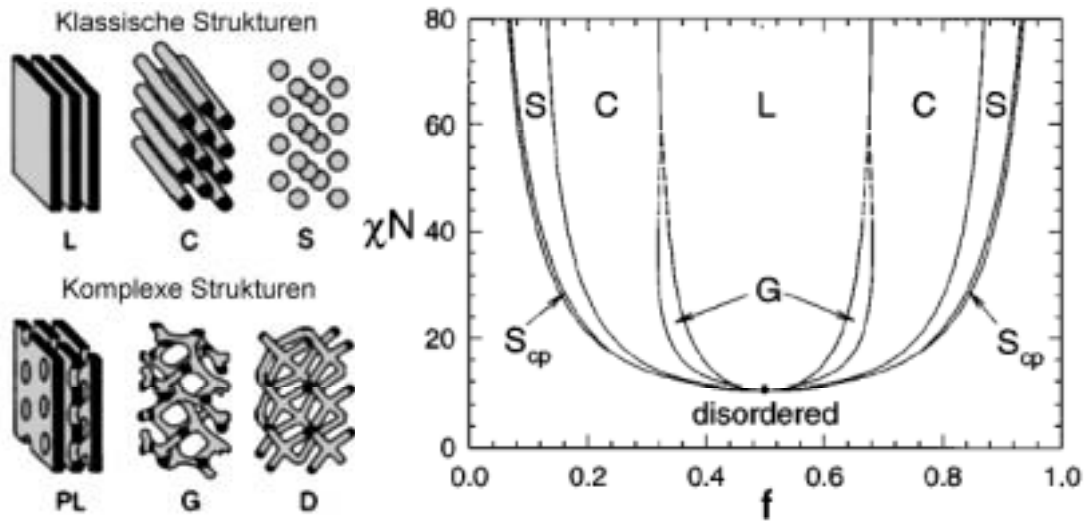


Abbildung 1.10: Mesophasen und theoretisches Phasendiagramm nach [77]. Die Bezeichnungen bedeuten im einzelnen: „Klassische Strukturen“ – Lamellen (L), Zylinder (C) und Sphären (S), „komplexe Strukturen“ – perforierte Lamellen (PL), Gyroid (G) und Doppeldiamant (D). Die räumliche Struktur des Polymers mit dem geringeren Volumenanteil ist jeweils dargestellt.

1.1.6 Phasendiagramm

Alle vorgestellten Theorien zum Mikrophasenseparationsübergang von Diblockcopolymeren können nur das Streuverhalten der homogenen Phase beschreiben, die Phasenumwandlung wird aus energetischen Überlegungen hergeleitet.

Phasenseparierte Diblockcopolymere zeigen eine Vielfalt von räumlich-periodischen Strukturen, abhängig vom Volumenbruch der einzelnen Polymere und der Polymerkettenlänge. In Abbildung 1.10 sind die Strukturen skizziert, sowie ihr Auftreten als Phasendiagramm dargestellt (nach *Matsen und Bates* [77]). Die „klassischen Strukturen“, Lamellen (L), Zylinder (C) und Sphären (S), waren zunächst entdeckt worden, später kamen weitere hinzu, deren Auftreten sich aber auf wesentlich kleinere Gebiete im Phasenraum beschränkt. Die Skizzen stellen jeweils die Polymersorte mit dem kleineren Volumenanteil dar. Durch Inversion der Zuordnung erhält man 5 weitere Phasen. Dieses Phasendiagramm resultiert aus Verfeinerungen gegenüber der Theorie von Leibler, die nur die „klassischen

Strukturen“ vorhersagt. Die „komplexen Strukturen“, perforierte Lamellen (PL), Gyroid (G) und Doppeldiamant (D), wurden experimentell erst in den letzten 10 Jahren gefunden, die Existenz der letztgenannten ist jedoch umstritten. Theoretisch ergeben sie sich insbesondere durch die Berücksichtigung von höheren Ordnungen in der Entwicklung der Konzentrationsprofile. Von den „komplexen Strukturen“ ist nur die gyroide Phase (G) thermodynamisch stabil, zusätzlich wird eine Phase von eng gepackten Sphären (S_{CP}) vorhergesagt.

1.1.7 Korngrenzen

Angestoßen vor allem durch experimentelle Befunde von *Gido et al.* [60, 61, 62, 63] wurden von *Matsen* [58] Berechnungen zu den inneren Grenzflächen zwischen benachbarten Körnern im lamellar mikrophasenseparierten Polymer gemacht. Die Abbildung 1.11 ist der Literatur entnommen [58]. Die Rand- und Symmetriebedingungen der Kalkulationen bedingen eine Korngrenze jeweils in der Mitte der Matrix mit einem Winkel Θ zwischen den Lamellen der beiden geordneten Bereiche oben und unten.

Für Winkel unter $\Theta \leq 90^\circ$ ergeben sich gleichmäßige Krümmungen der Lamellen im Übergangsbereich, die man mit der Methode der Minimalflächen beschreiben kann [64]. Für größere Winkel ergeben sich komplexere Formen im Übergangsbereich zwischen zwei Körnern. Der Grund ist in der Ausdehnung der Polymerketten zu suchen: Bei derart spitzen Winkeln werden die Ketten stark gestaucht, bzw. gestreckt, dies bewirkt lokal eine Entropieabnahme. Enthalpisch günstiger ist eine sogenannte Omega-Form der Lamellen an der Korngrenze.

Ein weiterer Gegenstand der Untersuchung von *Matsen* ist der Einfluß des Unverträglichkeitsparameters $N \cdot \chi$ auf die Korngrenze (Abb. 1.11 rechtes Teilbild). In der Nähe der Mikrophasenseparationstemperatur sind die beiden Polymersorten nur schwach entmischt, insbesondere sind die Grenzflächen zwischen den *A*- bzw. *B*-reichen Domänen sehr breit. Die Grenzflächenbreite ist im Bild durch Graustufen angedeutet. Im Bereich der Korngrenze kommt es für rechtwinklig aufeinandertreffende Lamellen zu einer Vergrößerung der Grenzflächenbreite. Die

Integrität der Lamellen ist über eine Längenskala von mehreren Lamellendicken gestört, es ergeben sich Abweichungen in der Lamellendicke.

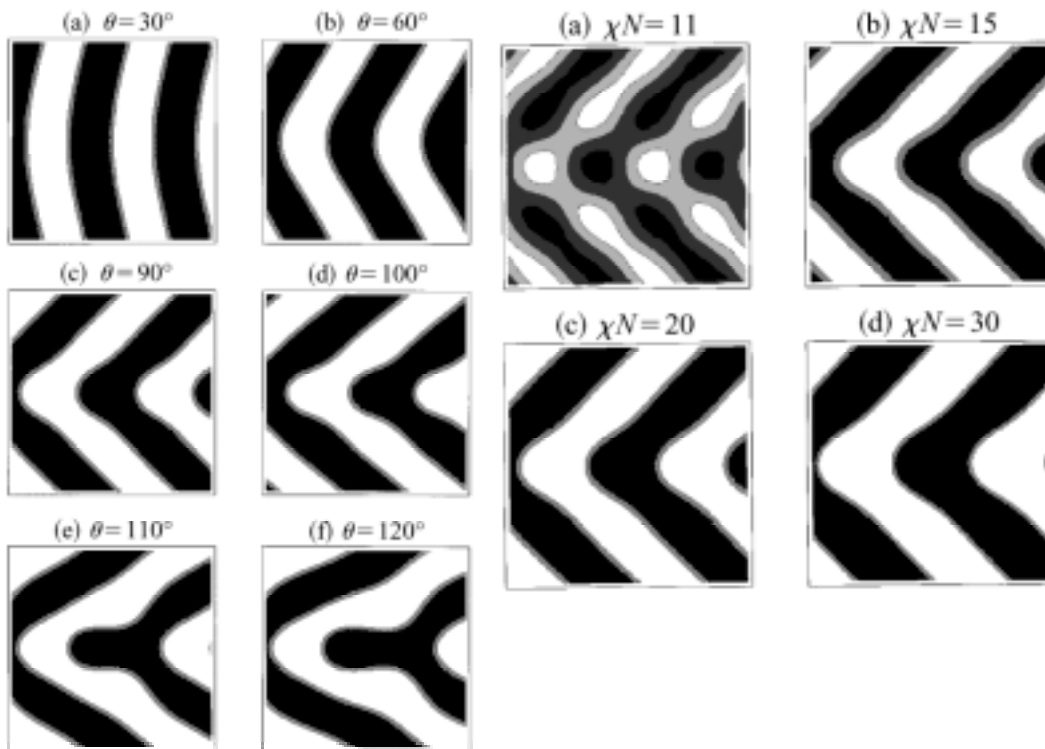


Abbildung 1.11: Berechnete Korngrenzen für verschiedene Winkel Θ (links: a-f, $\Theta = 30, 60, 90, 100, 110, 120^\circ$) bei $N \cdot \chi = 20$ und für verschiedene Verträglichkeiten $N \cdot \chi$ (rechts: a-d, $N \cdot \chi = 11, 15, 20, 30$) bei einem Winkel von $\Theta = 90^\circ$, nach [58].

1.2 Rheologische Aspekte

In diesem Kapitel werden Grundlagen der mechanischen Kenngrößen und der Beanspruchung des verwendeten Polymers vorgestellt. Das mechanische Verhalten dieser Polymerklasse ist in Bezug auf die makroskopischen Eigenschaften im wesentlichen bekannt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Beobachtung der mikroskopischen Veränderungen aufgrund der mechanischen Beanspruchung des Materials, wie zum Beispiel der *Orientierung*, d.h. der Ausrichtung der Polymermoleküle durch Scherung.

Die Bezeichnung Rheologie leitet sich von dem griechischen Wort „rheos“ = *fließen* ab. Die „Wissenschaft vom Fließen“ beschäftigt sich mit der Deformation von Stoffen unter definierten Voraussetzungen, sowie der Messung, Beschreibung und Erklärung der Reaktion des untersuchten Stoffes.

1.2.1 Grundlagen

Elastische Stoffe zeigen unter Krafteinwirkung eine reversible, instantane und über die gesamte Probe sich erstreckende Deformation. Die durch die Kraft verursachte Verformung ist statisch, d.h. es stellt sich ein Kräftegleichgewicht ein. Bei hinreichend kleinen Kräften ist die Deformation linear zur Kraft (*Hookescher Festkörper*).

Erst oberhalb einer gewissen Belastungsschwelle ereignet sich bei vielen Materialien eine inelastische (auch: plastische) Verformung. Diese ist der Deformation bei einer Fließbewegung vergleichbar. Ein viskoses Material deformiert sich stetig unter Krafteinwirkung, es stellt sich kein statisches Kräftegleichgewicht ein, sondern vielmehr eine der Kraft entsprechende Fließgeschwindigkeit. Ist dieser Zusammenhang linear, spricht man von einer *Newton'schen Flüssigkeit*. Zur Verdeutlichung des Unterschieds: Der geläufige Ausdruck *plastisch* beschreibt den Endzustand des verformten Körpers, *viskos* steht hingegen für den Prozeß der Verformung.

Reale Materialien sind meist weder ideal viskos noch ideal elastisch. Variiert man

die Verformungsart, -amplitude oder -kraft, die Temperatur oder den Zeitmaßstab, ist das eine oder andere Verhalten dominant. Ein Dichtring z.B. scheint elastisch, da er, wenn man ihn nach kurzer Benutzung ausbaut, wieder seine ursprüngliche Gestalt annimmt. Baut man ihn hingegen nach einigen Monaten aus, so hat sich seine Form seinem Sitz etwas angepaßt.

Die mechanische Beanspruchung eines Materials läßt sich allgemein durch den Spannungstensor beschreiben (Abb. 1.12a). Ein gegebenes Volumenelement wird durch die Flächen A_x, A_y, A_z aufgespannt, bezeichnet nach den in die 3 Raumrichtungen zeigenden Flächennormalen. An diesen Flächen können jeweils in allen 3 Raumrichtungen Kräfte angreifen. Will man das viskoelastische Verhalten eines

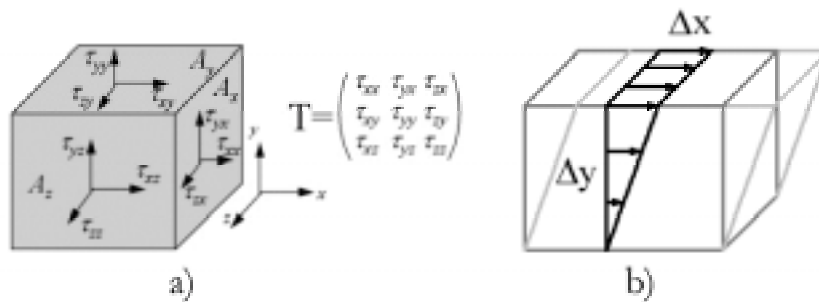


Abbildung 1.12: Definition des Spannungstensors (a) und der Scherung (b).

Materials vermessen, benutzt man eine möglichst einfache Deformation, z.B. in nur einer Richtung. Ist diese parallel zur Flächennormalen, spricht man von einer Dehnung (oder umgekehrt: Kompression), in den anderen Fällen von einer Scherung. Man nennt den Quotienten aus Kraft F und Fläche A *Schubspannung* σ ,

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad . \quad (1.38)$$

Abbildung 1.12b) zeigt ein typisches stationäres Scherfeld in einem homogenen viskosen Medium. Für viskose Materialien, wie es die untersuchten Polymere sind, kann schon bei geringen Kräften die Deformation sehr groß werden. Die Materialien sind zum Teil nicht formstabil, d.h. sie werden allein durch die Schwerkraft bereits deformiert. Mittels Scherung ist es auch im Fall des viskosen Fließens möglich, eine kontinuierliche Messung unter reproduzierbaren Bedingungen

durchzuführen. Die Scherdeformation γ ist definiert als

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad , \quad \text{und} \quad \dot{\gamma} = \frac{\Delta \dot{x}}{\Delta y} \quad , \quad (1.39)$$

deren zeitliche Ableitung Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ genannt wird. Die Viskosität η ist definiert als der Quotient aus Scherspannung und Schergeschwindigkeit:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad . \quad (1.40)$$

Tabelle 1.1 zeigt einige typische Viskositäten für verschiedene Materialien.

Material	Viskosität (Pa.S)
Luft	10^{-5}
Wasser	10^{-3}
Olivenöl	10^{-1}
Polymerschmelze	10^{+3}
Bitumen	10^{+8}

Tabelle 1.1: Größenordnungen der Viskosität einiger Materialien.

1.2.2 Meßmethoden

Zur rheologischen Untersuchung eines Materials werden verschiedene Formen mechanischer Beanspruchung benutzt:

1. Konstante Scherung, d.h. eine dauerhafte Beanspruchung des Materials mit konstanter Scherrate oder Scherkraft,
2. Scherstreß und Erholung, d.h. eine periodisch wiederholte Anwendung einer bestimmten Deformation oder Kraft mit jeweils einer anschließenden Phase der Erholung,
3. Oszillation, d.h. periodisch wiederholte Anwendung einer sinusförmigen Scherkraft.

Meßmethode 1 eignet sich zur Bestimmung der im letzten Abschnitt beschriebenen Gleichgewichtsgrößen γ , $\dot{\gamma}$ und η . Mit den beiden anderen Methoden ist man in der Lage, zusätzlich dynamische Aspekte der rheologischen Eigenschaften zu vermessen.

Das mechanische Verhalten eines untersuchten Materials gleicht einer Flüssigkeit oder einem Festkörper, abhängig von den Zeitskalen der Materialrelaxation τ und des Experimentes t_{exp} . Deren Quotient wird als Deborahzahl De bezeichnet:

$$De = \frac{\tau}{t_{exp}} \quad . \quad (1.41)$$

Für $De \ll 1$ ergibt sich ein flüssigkeitsähnliches Verhalten, ist $De \gg 1$, verhält sich die Probe mehr wie ein Festkörper. In den Grenzwerten erhält man mit $De = 0$ eine Newtonsche Flüssigkeit und bei $De = \infty$ den Hookschen Festkörper. Die dominante Relaxationszeit einer Probe läßt sich mit der zweiten Meßmethode aus dem zeitlichen Verlauf der Systemantwort nach einem sprunghaften Ein- oder Ausschalten der Scherspannung ermitteln. Die Deformation nähert sich exponentiell dem Sättigungsverhalten, wie es aus Messungen mit konstanter Verscherung bekannt ist.

Die dritte Meßmethode ist besonders geeignet für Messungen im Bereich $De \approx 1$. Hierbei wird das Material sinusförmig verschert und der zeitliche Verlauf von Scherspannung und Deformation aufgezeichnet. Beide Größen sind bei kleiner Auslenkung in komplexer Schreibweise darstellbar als:

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad , \quad \sigma^*(t) = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad , \quad (1.42)$$

Hieraus ergibt sich:

$$G^*(\omega) = \frac{\eta^*}{\omega} = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad . \quad (1.43)$$

G^* wird als komplexer Schermodul, G' und G'' als Speicher- und Verlustmodul bzw. als elastischer und viskoser Schermodul bezeichnet. Der Phasenwinkel δ ist mit diesen beiden Größen wie folgt verknüpft:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad . \quad (1.44)$$

$\tan \delta$ wird als Verlusttangens bezeichnet, Werte von $\tan \delta < 1$ stehen für dominant elastisches, Werte von $\tan \delta > 1$ für dominant viskoses Verhalten.

1.2.3 Polymere im Scherfeld

Polymere zeigen insbesondere im elastischen Verhalten einzigartige Eigenschaften. Die reversible Dehnungsfähigkeit eines zähen Stahls oder sonstigen elastischen Materials übersteigt in der Regel nicht eine Längenänderung größer 5%. Spezielle Polymere sind bis zu 700% reversibel dehnbar. Diese sogenannte Gummielastizität von Polymeren ist entropischer Natur. Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben, ist ein lineares Polymer durch seine Bindungsvektoren beschreibbar. Die lang gestreckte räumliche Struktur einer einzelnen Kette ist aber wesentlich unwahrscheinlicher als ein verknäulter Zustand. Eine lang gestreckte Kette kann also ihre Entropie dadurch vergrößern, daß sie sich verknäult, es resultiert eine entropisch bedingte Rückstellkraft. Man kann die Dehnung eines elastischen Polymers thermodynamisch mit der adiabatischen Kompression eines Gases vergleichen. Wie das komprimierte Gas, erwärmt sich auch ein Gummiband bei Dehnung (vergl. [104]).

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren unterscheiden sich wesentlich von denen niedermolekularer Stoffe. Sie sind vor allem geprägt durch die Kettenstruktur der Einzelbausteine (Monomere). Ab einer gewissen Kettenlänge spielen Verschlaufungen eine wichtige Rolle. Ein Gummiband läßt sich bis zu einer gewissen Länge zerstörungsfrei dehnen. Behält man diese Zugkraft bei, so kann man innerhalb weniger Sekunden eine weitere Dehnung beobachten, die der Relaxationszeit der Verschlaufungen im Polymernetzwerk entspricht. Beim Entspannen ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten: das Band zieht sich nach der Entlastung nicht sofort ganz zusammen. Man nennt dieses komplexe Verhalten Anelastizität.

Im Modell werden als Vertreter für ideales elastisches bzw. viskoses Verhalten eine Feder bzw. ein Stoßdämpfer benutzt. Viele Materialien lassen sich durch eine Parallel- oder Serienschaltung von Feder und Stoßdämpfer im Verhalten beschreiben. In Abbildung 1.13 a) ist das sogenannte Vier-Elemente-Modell dargestellt,

das einfachste Modell zur Beschreibung von Anelastizität. Das Diagramm auf der rechten Seite zeigt das resultierende mechanische Verhalten für eine konstante Scherspannung im Zeitintervall $0 < t < t_1$.

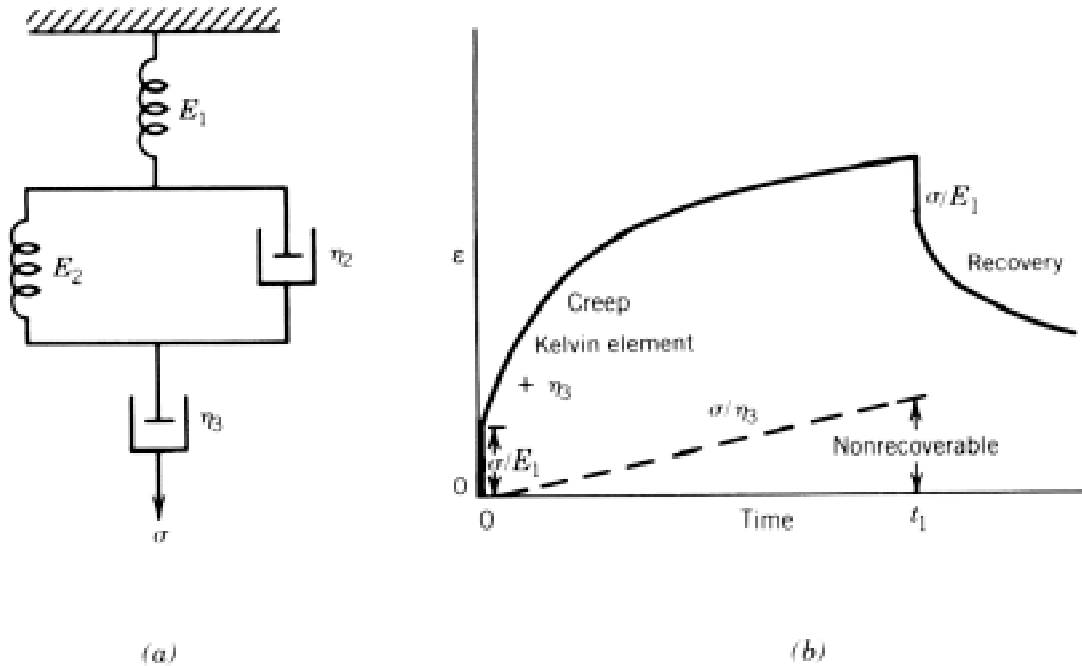


Abbildung 1.13: Vier-Elemente- Modell (a) und dessen mechanisches Verhalten (b). Die Zeichnung ist der Literatur entnommen [48]. Die Größen η_i bezeichnen die Viskositäten der Stoßdämpferelemente, E_i die Elastizitäten der Federn.

1.2.4 Temperaturabhängigkeit, Glasübergang

Die mechanischen Eigenschaften eines linearen Polymers sind sehr von der Temperatur abhängig und können vom sprödem Feststoff bis zur viskosen Schmelze variieren. Man unterscheidet im wesentlichen 4 Bereiche unterschiedlichen viskoelastischen Verhaltens:

1. Glaszustand
2. Lederartiges Verhalten mit starken Verzögerungen in der Antwort auf Veränderungen

3. Gummielastischer Zustand
4. Viskose Schmelze

Das allgemeine Skalenverhalten linearer Polymere stimmt gut mit dem berechneten Verlauf der viskoelastischen Eigenschaften nach dem phänomenologischen Reptationsmodell [54] überein. Danach ist die Bewegung eines Polymermoleküls im wesentlichen nur entlang seiner Kontur möglich, da die Moleküle ineinander verschlauft sind. Bei niedrigen Temperaturen im Bereich 1 ist die Bewegung komplett eingefroren, das Material daher steif. Im zweiten Bereich können sich Teilsegmente der Moleküle etwas bewegen, die Bewegung folgt stark verzögert den äußeren Kräften, da die Segmentbewegungen thermisch nicht vollständig aktiviert sind. Die Viskosität nimmt in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur stark ab. In der dritten Region ist die Viskosität quasi konstant über einen weiten Temperaturbereich. Die Segmente sind frei beweglich, die Beweglichkeit der gesamten Polymerkette entlang ihrer Kontur aber verschwindend. Im Bereich 4 ist diese Beweglichkeit gegeben und das Polymer verhält sich wie eine zähe Schmelze.

Für die Gummielastizität im dritten Bereich sind die Verschlaufungen von zentraler Bedeutung: Eine kurze mechanische Deformation streckt die Polymerketten wie bei einem Polymernetzwerk. Die Ketten gleiten nicht schnell genug aneinander ab, da sie ineinander verhakt sind. Langkettige Polymere weisen mehr solcher Verschlaufungen auf und daher ist die Größe des gummielastischen Bereiches stark vom Molekulargewicht abhängig. Ein Plateau bildet sich bei Polystyrol erst ab einer Kettenlänge von $N \approx 10^{3 \dots 4}$ aus [50].

Zwischen den ersten beiden Bereichen liegt der Glasübergang, die Glastemperatur T_g ist rheologisch auf eine Viskosität von $\eta = 10^{12} Pa s$ festgelegt. Neben der thermodynamischen Betrachtung des Glasübergangs (Kap. 1.1.1) existieren weitere Modelle zur Beschreibung dieser Umwandlung. Die Theorie des *freien Volumens* geht von einem Polymer mit Leerstellen aus, Bewegung kann sich nur durch Verrücken einzelner Segmente auf solche Leerstellen ereignen. Da sich das einzelne Segment nur kooperativ mit seinen Nachbarn bewegen kann, ist eine Mindestanzahl an freien Stellen nötig. Das aus Experimenten berechnete *freie*

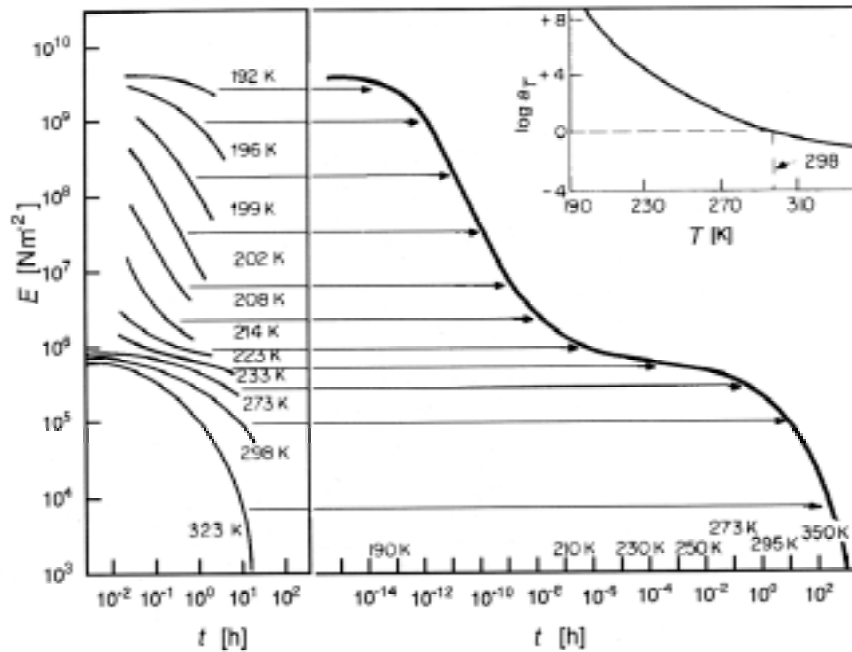


Abbildung 1.14: Zeit – Temperatur-Superpositionsprinzip am Beispiel von Polyisobutylen, nach [49].

Volumen ergibt für Polystyrol einen Wert von $\approx 11,3\%$ am Glasübergang und ähnliche Werte für die meisten linearen Polymere. Aus diesem Modell läßt sich eine Molekulargewichtsabhängigkeit von T_g herleiten: je kürzer eine Polymerkette, um so größer der relative Anteil an Endgruppen, welche in der Bewegung weniger eingeschränkt sind. Es ergibt sich für Polystyrol

$$T_g = 100^\circ\text{C} - \frac{1,8 \cdot 10^5}{M_n} \quad . \quad (1.45)$$

Abbildung 1.14 zeigt das mechanische Verhalten von Polyisobutylen. Im linken Teilbild ist der dynamische Zugmodul bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Das experimentell zugängliche Zeitfenster umfaßt im Normalfall etwa 4 Dekaden. Die Einzelmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen passen durch eine Multiplikation in der Zeitachse überlappend aneinander. Im logarithmischen Maßstab entspricht dies einer Verschiebung, daher der Name *shift-Faktor* a_T für diesen Multiplikator. Im Einschub oben links der Abbildung 1.14 ist seine Temperaturabhängigkeit dargestellt. Diese Zeit(Frequenz) – Temperatur-Superposition

der dynamisch-mechanischen Eigenschaften ermöglicht die Erzeugung einer Masterkurve, welche die Zeitachse auf über 15 Dekaden ausweitet. Das Verhalten kann zusammengefaßt werden in der phänomenologischen *WLF-Gleichung*,

$$\log a_T = -C_1 \cdot \frac{T - T_R}{C_2 + T - T_R} \quad . \quad (1.46)$$

Die beiden polymerspezifischen Größen C_1 und C_2 sind für alle Polymere ähnlich, wenn man als Referenztemperatur T_R die Glasübergangstemperatur T_g wählt. Üblich ist auch, die Referenztemperatur in die Mitte des beobachteten Temperaturbereiches zu legen.

Eine Abweichung von der Skalierbarkeit nach Gleichung 1.46 kann auf einen Phasenübergang hindeuten. Umgekehrt kann die Einwirkung mechanischer Kräfte auch eine Verschiebung einer Phasenumwandlung bewirken. Für Homopolymermischungen von PS und PVME wurde eine Verschiebung der Entmischungstemperatur unter Scherung um bis zu 40 K beobachtet [80], wobei die Scherung eine Entmischung induziert.

1.2.5 Nichtlineares Verhalten

Wird ein Polymer über ein gewisses Maß hinaus verschert, tritt eine Relaxation des dynamisch-mechanischen Verhaltens auf. Das Material hat keine konstante Viskosität mehr, sie fällt mit der Zeit auf einen Wert, der von den rheologischen Parametern abhängt. Dieser Effekt wird Scherverdünnung genannt und tritt z.B. bei Polymerlösungen und Polymerschmelzen auf. Die zeitliche Entwicklung der Viskosität läßt sich mit einem Kohlrausch-Verhalten beschreiben. Der Langzeitanteil der Relaxation ist größer als für einen Debye-Relaxationsprozeß mit einer einzigen Zeitkonstante τ zu erwarten wäre. Die Kohlrausch-Funktion ist eine gestreckte Exponentialfunktion:

$$\eta(t) = \eta_{rel} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} + \eta_{fin} \quad . \quad (1.47)$$

Für die Fouriertransformierte eines einfachen Debyeprozesses erhält man eine spektrale Breite von $W=1,14$ Dekaden. Die Kohlrausch-Funktion hat demge-

genüber eine größere spektrale Breite, nach [100] ergibt sie sich aus dem Exponent β :

$$W_K \approx 1,14(0,93/\beta + 0,06) \quad (1.48)$$

Weissenberg Effekt

Neben der Zeitabhängigkeit im nichtlinearen Bereich dynamisch-mechanischen Verhaltens treten auch Veränderungen im Materialtransport innerhalb der Probe auf. Bei der Scherströmung in einer Newtonschen Flüssigkeit kann nur senkrecht zur Strömung Impuls übertragen werden. In einer Nicht-Newtonschen Flüssigkeit hingegen treten auch in Richtung der Strömungslinien Kräfte auf. In der Platte–Platte-Geometrie führt dies dazu, daß sich die Strömungslinien im nichtlinearen Bereich „zusammenziehen“ möchten. Dies ist ein alltägliches Phänomen und wird *Weissenberg Effekt* genannt. Es tritt z.B. auch bei Kuchenteig auf, er „klettert“ am rotierenden Quirl hoch. In der Platte–Platte-Schergeometrie bedingt dieser Effekt ein Aufschaukeln von Inhomogenitäten bis hin zum Auslaufen der Probe aus dem Meßspalt (sogen. *edge failure*).

1.2.6 Diblockcopolymere

Im Bereich der homogenen Schmelze ist das dynamisch-mechanische Verhalten von Diblockcopolymeren einem Homopolymer vergleichbar, d.h. $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$.

Der anisotrope Aufbau von phasenseparierten Diblockcopolymeren bewirkt eine nichtlineare Reaktion auf mechanische Beanspruchung. Für kleine Amplituden in der Deformation ergeben sich nichtlineare, reproduzierbare Resultate. Bei hinreichend großen Auslenkungen ist eine irreversible Veränderung zu beobachten, das Material orientiert sich. Für Orientierungsversuche benutzt man allgemein eine oszillatorische Verscherung mit großer Amplitude, in der Literatur mit LAOS (engl. large amplitude oszillatory shear) bezeichnet.

Das Verhalten einer mikrophasenseparierten Diblockcopolymerprobe ist sehr komplex und von den Parametern *Temperatur*, *Scherfrequenz*, *Deformation* und *Zeit* abhängig. Weiterhin spielt die Vorgeschichte (Tempern, Trocknen, Pressen) der Probe eine wichtige Rolle, sowie die Mikrostruktur des Diblockcopolymer. Da bisher keine theoretische Beschreibung für dieses Verhaltens existiert, werden nach einigen grundlegenden Überlegungen experimentelle Studien insbesondere an lamellarem P(S-b-I) vorgestellt, welches strukturell dem in dieser Arbeit untersuchten P(S-b-B) sehr ähnlich ist.

Das unbehandelte lamellare Diblockcopolymer besteht im allgemeinen aus Körnern von Lamellen gleicher Orientierung (siehe Abb. 1.5c) Die Orientierung der einzelnen Körner ist statistisch verteilt. Korngrenzen bedeuten unweigerlich einen vermehrten Kontakt zwischen den beiden Polymersorten und/oder eine Stauchung der Polymerketten (d.h. Absenkung der Entropie, vergl. Kap. 1.1.7). Aus dieser Überlegung heraus ist der thermodynamisch stabilste Zustand eine gleichförmig orientierte Probe, vergleichbar einem Einkristall bei niedermolekularen Stoffen. Diesem hohen Maß an Ordnung steht die Größe der Moleküle entgegen, um sich schnell genug so perfekt auszurichten. Zusätzlich ist im phasenseparierten Zustand ein Stofftransport senkrecht zu den Lamellen energetisch ungünstig, er würde die Anzahl von *A-B* Kontakten vorübergehend erhöhen. Zusammenfassend bedeutet das eine starke Unterdrückung der Kinetik hin zu einer perfekten Ordnung. Einen derartigen Ordnungsprozeß konnten Myers *et al.* mittels Ultrakleinwinkelstreuung nachweisen [67], die typische Korngröße bei aus Lösung hergestellten P(S-b-B) Proben nahm durch Tempern bei 75°C innerhalb von einigen Stunden ca. vom 20-fachen auf das 56-fache der Lamellendicke zu. Dies ist deutlich langsamer als der Prozeß der Phasenumwandlung.

Unter LAOS ist das Material nicht im thermodynamischen Gleichgewicht [55]. Durch die mechanische Beanspruchung ist es denkbar, daß die angesprochenen Energiebarrieren überwindbar werden, d.h der Aufbau von Ordnung sollte beschleunigt werden. Zwischen PS und PB besteht ein starker rheologischer Kontrast, da die beiden Homopolymere sehr unterschiedliche Glastemperaturen haben. Eine oszillatorische Beanspruchung läßt daher im phasenseparierten Zustand

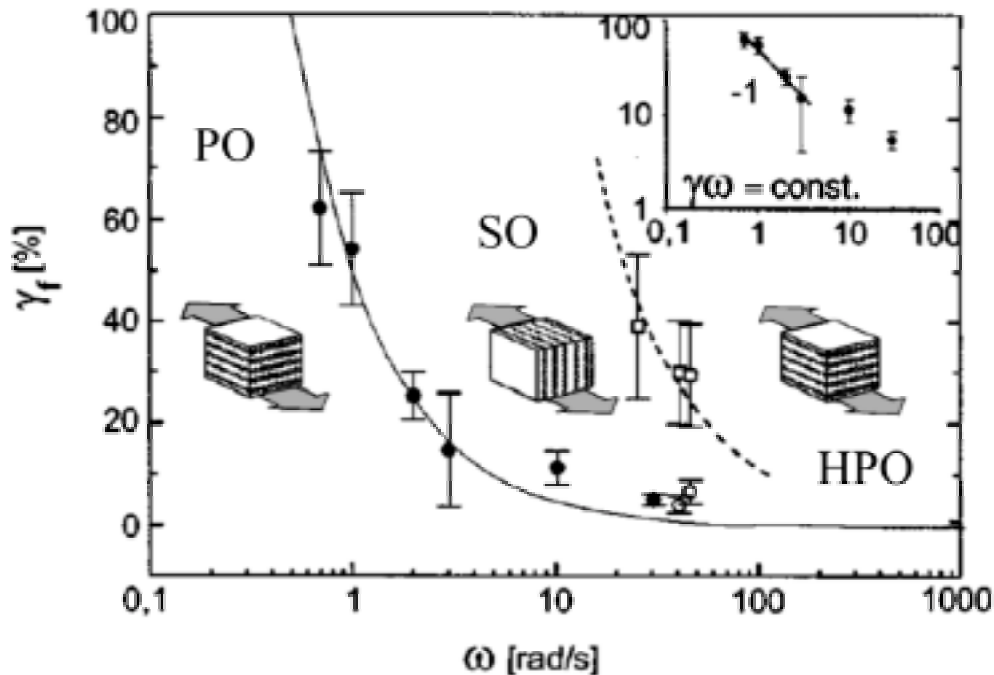


Abbildung 1.15: Scherparameter ω und γ für die unterschiedlichen Orientierungen PO, SO und HPO an P(S-b-I), nach [88]. Weitere Erläuterungen im Text.

als Vorzugsrichtung eine parallele Orientierung der Lamellen zum Scherfeld erwarten, mit „steifen“ PS-Platten in „flüssigem“ PB schwimmend. Die Deformation würde dann vom PB-Anteil aufgenommen.

Messungen an Diblockcopolymeren im *WSL* zeigen jedoch ein uneinheitliches Bild (siehe Abb. 1.15). Im Bereich mittlerer Frequenzen ($\omega \approx 10 \text{ rad/s}$) ergibt sich eine zum Scherfeld senkrechte Orientierung der Lamellen (SO). Für kleine Frequenzen wurde allgemein eine parallele Orientierung gefunden (PO). Die parallele Orientierung hochfrequent gescherter Proben zeigt einen wesentlich höheren Orientierungsgrad und soll zur Unterscheidung im folgenden mit HPO bezeichnet werden (hohe parallele Orientierung). Wiesner *et al.* [88, 87] fand als bestimmenden Parameter für die bevorzugte Orientierung das Produkt $\gamma \cdot \omega$. Der Einschub in Abb. 1.15 zeigt in doppellogarithmischer Darstellung diesen vermuteten Zusammenhang. Das Produkt $\gamma \cdot \omega$ entspricht der maximalen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{max}$ bei LAOS.

Im Vergleich zu typischen Relaxationszeiten wird daher folgende Erklärung des

Orientierungsverhaltens vorgeschlagen: Bei niedrigen Frequenzen wird PO begünstigt, wobei die Lamellen über „Unebenheiten“ (oder Fluktuationen) hinweggleiten. Dies ist bei mittleren Frequenzen nicht mehr möglich, da diese nun in der Größenordnung der Relaxationszeiten liegen. Das Polymer kann die Unebenheiten der Lamellen nicht ausgleichen, da der dazu nötige Stofftransport kinetisch verhindert ist (s.o.). Es weicht in die senkrechte Orientierung (SO) aus, denn bei dieser Ausrichtung der Lamellen zu der Scherbeanspruchung ist die Bewegung mikroskopisch auf beide Polymersorten gleichmäßig verteilt, die angesprochenen „Unebenheiten“ stellen hier keinen inneren Widerstand dar. Im Bereich hoher Frequenzen scheint der Stofftransport senkrecht zu den Lamellen zumindest zum Teil möglich, denn es ergibt sich eine hohe parallele Orientierung (HPO) mit ebeneren Lamellen von PS, die in PI (bzw. PB) schwimmen.

Wilhelm et al. haben an P(S-b-I) keine durch LAOS induzierte Kettenstreckung beobachtet. Gleichfalls findet man im Parameterbereich typischer Orientierungsversuche am Diblockcopolymer für die einzelnen Homopolymere keine nichtlinearen Effekte, insbesondere sind auch hier die Ketten nicht gestreckt. Das nichtlineare Verhalten des Diblockcopolymeres ist demnach einzig durch die Morphologie der Mikrophasen bedingt.

Unklar ist bisher auch die Kinetik des Aufbaus von Orientierung, der Einfluß der Vorgeschichte auf das Orientierungsverhalten und das Orientierungsverhalten generell in der Nähe von T_{MST} .

1.3 Röntgenstreuung

Im folgenden Kapitel soll die Röntgenstreuung als Mittel zur Bestimmung der inneren Struktur eines Diblockcopolymeres und deren Veränderung vorgestellt werden.

Die Materialeigenschaften eines Stoffes hängen wesentlich von seiner inneren Struktur ab. Mit Röntgenstreuung kann man die Kristallinität von Polymeren bestimmen, sowie mittlere Abstände bei amorphen Materialien. Je nach Energie

der Strahlung und dem beobachteten Winkelbereich überstreicht man mit dieser Methode einen Bereich von Abständen zwischen Bruchteilen von Å bis ca. hundert nm. Dies umfaßt Phänomene innerhalb eines Monomers (Ångström), über intermolekulare Abstände, der Größe und Ausrichtung von Polymerblöcken, bis zur Beobachtung der Ordnungsparameter von Polymertröpfchen in Dispersionen [28]. Grundlage der Methode ist die kohärente elastische Streuung von Photonen an den Elektronen der Atome, die das Polymer bilden. Die Elektronendichteverteilung bestimmt das Streuverhalten des Materials, d.h. nur wenn das Material auf der entsprechenden Längenskala hinreichende Unterschiede in der Elektronendichte aufweist, ist die entsprechende Struktur mit Hilfe der Röntgenstreuung nachweisbar. Ist der Kontrast nicht hoch genug, kann u.U. mittels Deuterierung eines Teils des Polymers die Struktur für Neutronenstreuung sichtbar gemacht werden [29, 31].

1.3.1 Grundlagen

Im folgenden sollen die Grundlagen der Röntgenstreuung skizziert werden. Sie sind ausführlich beschrieben z.B. in [36], besonders bezogen auf Polymere in [37, 38]. Im Wellenbild wechselwirkt eine Welle mit einem Atom und wird dabei ohne Energieverlust gestreut, d.h. ohne Änderung der Wellenlänge. Diese Welle kann allgemein elektromagnetische Strahlung (EM) der Energie ϵ sein oder aus Teilchen mit Ruhemasse wie Elektronen oder auch Neutronen bestehen. Für EM -Strahlung ist die Wellenlänge gegeben durch die Beziehung

$$\epsilon = hc/\lambda = h(\omega/2\pi) \quad (1.49)$$

(h : Plancksches Wirkungsquantum, c : Vakuumlichtgeschwindigkeit, ω : Kreisfrequenz). Eine Welle propagiert in Richtung ihres Wellenvektors \mathbf{k} vom Betrag $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$. EM -Strahlung breitet sich als Transversalwelle aus, elektrisches und magnetisches Feld steht senkrecht zueinander und sind in Phase, deren Kreuzprodukt zeigt in die Richtung von \mathbf{k} . Die EM -Welle ist eine Lösung der Helmholtz-Gleichung

$$\nabla^2\Psi - v^2(\partial^2\Psi/\partial t^2) = 0, \quad (1.50)$$

wobei v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist, mit $v = \omega/k$. Die Lösungen für EM -Strahlung und Teilchen mit Ruhemasse haben die gleiche Form. Für eine ebene EM -Welle der Amplitude \mathbf{E}_0 hat die zeitabhängige Lösung des elektrischen Feldes die Form $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t]}$. Für eine Zeit t erhält man Flächen gleicher Phase.

Bestrahlt man eine Ansammlung von einigen Atomen mit EM -Strahlung, werden gestreute Photonen in alle Richtungen emittiert und die Atome erscheinen in erster Näherung wie Sekundärquellen von sphärischen Wellen. Für ein einzelnes streuendes Atom im Ursprung ergibt die Lösung der Helmholtz-Gleichung für das elektrische Feld \mathbf{E}_s eine Abhängigkeit im Abstand \mathbf{r} von einem Beobachterpunkt \mathbf{P} eine gestreute Welle der Form:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot (b/r) e^{i[kr - \omega t]} \quad , \quad (1.51)$$

b ist die Streulänge und entspricht dem Anteil an gestreuter Strahlung, also dem Wirkungsquerschnitt. Das Skalarprodukt $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ im Exponent ist ersetzt durch das Produkt der Beträge, da sich die Welle radial isotrop ausbreitet. Die $1/r$ -Abhängigkeit ist aus Gründen der Energieerhaltung unmittelbar einsichtig: Die gestreute Intensität $I = \mathbf{E}_s \mathbf{E}_s^*$ nimmt mit $1/r^2$ auf einer Kugeloberfläche um den Ursprung ab.

Streuung von Röntgenstrahlung

Weiche Röntgenstrahlung liegt im EM -Strahlungsspektrum in einem Wellenlängenbereich, der der Ausdehnung einzelner Atome entspricht. Die Energie der Röntgenquanten ist wesentlich höher als die Bindungsenergie der Elektronen leichter Atome (H,D,C,N,O), wie sie in Polymeren zu finden sind. Für die Wechselwirkung mit den Elektronen kann man daher die Elektronen als frei betrachten, es treten keine Resonanzen auf. Die EM -Strahlung beschleunigt das einzelne Elektron und dies ist klassisch nach *Hertz* mit einer EM -Abstrahlung verbunden. Hieraus läßt sich ein Wirkungsquerschnitt berechnen, der dem klassischen Elektronenradius

e^2/mc^2 entspricht. Als gestreute Intensität ergibt sich die *Thomson*-Gleichung

$$I_e = I_p \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \quad . \quad (1.52)$$

Hierbei ist I_p die Intensität der einfallenden Strahlung, I_e die gestreute Intensität am einzelnen Elektron. Der letzte Faktor in der Thomsongleichung berücksichtigt die Polarisation und kann für kleine Winkel vernachlässigt werden. Die Energie der gestreuten Photonen ist gleich der der einfallenden Photonen, die Impulsänderung wird vom Atom aufgefangen. Im Fall von Streuung an einem Kristall kann der Impuls auch als Phonon vom gesamten Kristall aufgenommen werden.

Ein weiterer Wechselwirkungsprozeß ist der Compton-Effekt. Da die Masse der Photonen für die üblich verwendete Strahlung ($E(Cu_{K_\alpha}) \approx 8 \text{ keV}$) klein ist gegenüber der der Elektronen, ist der Energieverlust durch die Streuung vernachlässigbar. Zusätzlich betrachtet man bei Kleinwinkelstreuung periphere Stöße, der Energieverlust ist hier nochmals um den Faktor $\sin^2 \vartheta/2$ kleiner als bei Rückstreuung. Man kann somit quasi von elastischer Streuung sprechen, d.h. $k_0 \approx k_s$ (k_0 und k_s : Beträge der Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle).

Braggbedingung am Einkristall

Wenn viele Atome (genauer: die Elektronen der Atomhüllen) die Röntgenstrahlung kohärent streuen, erhält man nur in ganz bestimmte Richtungen eine konstruktive Interferenz, in alle anderen Richtungen mitteln sich die gestreuten Amplituden gegenseitig weg. Bei einer regelmäßigen Anordnung wie einem Kristallgitter wird dies besonders deutlich (siehe Abb. 1.16): an jeder Kristallgitterebene wird wegen des geringen Wirkungsquerschnittes der Elektronen nur ein kleiner Bruchteil der Röntgenstrahlung gestreut. Man kann daher in guter Näherung die Kristallgitterebenen als Sekundärquellen gleicher Stärke annehmen und Effekte von Mehrfachstreuung vernachlässigen. Die gestreute Strahlung interferiert nur dann in der Summe konstruktiv, wenn die an unterschiedlichen Gitterebenen gestreuten Anteile jeweils einen Phasenunterschied haben, der einem Vielfachen

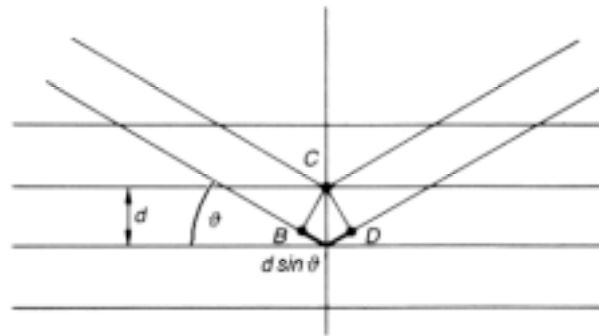


Abbildung 1.16: Konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlung an Kristallgitterebenen nach Bragg.

der Wellenlänge entspricht. In Abb. 1.16 ist dieser Phasenunterschied die Strecke von B nach D entlang des Weges der Strahlung, daher gilt:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad . \quad (1.53)$$

Dies ist die sogenannte Bragg-Bedingung. Nur wenn sie erfüllt ist, kann unter dem entsprechenden Streuwinkel gebeugte Strahlung beobachtet werden. Der Streuprozess läßt sich im Wellenbild darstellen durch den Streuvektor \mathbf{q} :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0 \quad , \quad (1.54)$$

die gestreute Intensität $I(\mathbf{q})$ ist mit dem Bragg-Winkel verknüpft durch

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta \quad . \quad (1.55)$$

Verallgemeinerung der Braggbedingung

Die Intensität der gebeugten Reflexe ist in der Realität kleiner als für ein ideales Kristallgitter zu erwarten ist. Dies hat mehrere Gründe: statt der Streuung an idealen, spiegelähnlichen Gitterebenen sind die Elektronen als Streuzentren in jedem Atom räumlich verteilt, und die Atome unterliegen zusätzlich thermischen Schwingungen. Des weiteren können mehrere Atome zu einem Gitterpunkt des Kristalls gehören. All dies „verwischt“ die Kohärenzbedingung. Man kann als Maß für das Streuverhalten das zeitliche Mittel der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten zu einer räumlichen Dichteverteilung der Elektronen $\rho_e(\mathbf{r})$

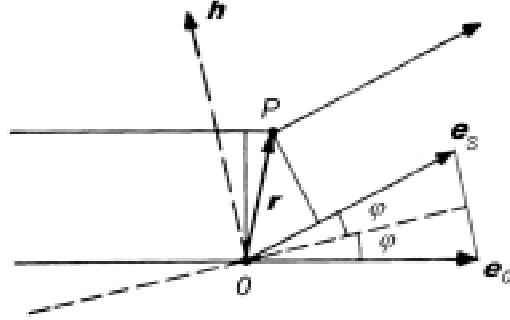


Abbildung 1.17: Streuung an zwei Punkten, am Ursprung und an P . Nach [36], Erläuterungen im Text.

zusammenfassen, da typische Meßzeiten groß sind, sowohl gegenüber dem einzelnen Streuprozess als auch temporären Dichteschwankungen.

Zur Herleitung des Streuverhaltens einer solchen Verteilung $\rho_e(\mathbf{r})$ betrachte man die Streuung an zwei Punkten (Abb. 1.17). Ein Streupunkt liegt im Ursprung, der zweite am Ort P , gegeben durch den Ortsvektor \mathbf{r} . Die Richtung von einfallender und gestreuter Strahlung ist wiedergegeben durch die Einheitsvektoren \mathbf{e}_0 und \mathbf{e}_s , deren Differenz ist \mathbf{h} . Die Winkelhalbierende des durch \mathbf{e}_0 und \mathbf{e}_s eingeschlossenen Winkels entspricht in diesem Bild einer Kristallgitterebene in Abb. 1.16, auf ihr steht \mathbf{h} normal. Der Wegunterschied zwischen einer am Ursprung und einer an P gestreuten Welle ist $-(\mathbf{r}\mathbf{e}_s - \mathbf{r}\mathbf{e}_0)$, dies ist gleich $-\mathbf{r}\mathbf{h}$. Der sich hieraus ergebende Phasenunterschied für die gestreute Strahlung ist $\phi = -(2\pi/\lambda)\mathbf{h}\mathbf{r} = -\mathbf{q}\mathbf{r}$. Setzt man die gestreute Amplitude A_s vereinfachend gleich eins, ergibt sich für die Streuung an Punkt P : $A_s = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}$.

Die Streuamplitude einer Streuzentrenverteilung $\rho_e(\mathbf{r})$ für gegebene \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_s erhält man analog durch Integration über alle Volumenelemente dV :

$$\mathbf{A}_s(\mathbf{q}) = \int \int \int dV \cdot \rho_e(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (1.56)$$

Dies ist mathematisch gesehen eine Fouriertransformation. Zur Berechnung der Intensität muß man mit der komplex Konjugierten multiplizieren:

$$I(\mathbf{q}) = \mathbf{A}_s(\mathbf{q})\mathbf{A}_s^*(\mathbf{q}) = \int \int \int \int \int \int dV_1 dV_2 \cdot \rho_e(\mathbf{r}_1)\rho_e(\mathbf{r}_2) \cdot e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad . \quad (1.57)$$

Diesen Ausdruck kann man auftrennen in zwei Volumenintegrationen. Die erste integriert über konstante Abstände $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,

$$\tilde{\rho}_e^2(\mathbf{r}) = \int \int \int dV_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad , \quad (1.58)$$

und ergibt die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte. Die verbliebene Integration

$$I(\mathbf{q}) = \int \int \int dV \cdot \tilde{\rho}_e^2 \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (1.59)$$

ist wiederum eine Fouriertransformation und birgt die gleiche Reziprozität zwischen innerer Struktur des Streuers und dem q -Raum wie die Bragg-Bedingung. Durch inverse Fouriertransformation kann man aus einer gemessenen Intensitätsverteilung die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte berechnen.

Zweikomponentensysteme

Der Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Streuverhalten sei im folgenden an einem eindimensionalen Modellsystem aus zwei Komponenten unterschiedlicher Elektronendichte verdeutlicht. Das betrachtete System sei aus den beiden Komponenten A und B aufgebaut, mit jeweils homogener Elektronendichte $\rho_{e,a}$ und $\rho_{e,b}$. In Abb. 1.18a) ist die Abweichung $\Delta\rho_e$ der Elektronendichte von ihrem gewichteten Mittelwert beider Komponenten dargestellt, da nur sie zur konstruktiven Interferenz beiträgt – der „konstante Untergrund“ interferiert in der Summe destruktiv. Die beiden Komponenten wechseln sich in festen Abständen d_{a+b} ab, Komponente B hat die Dicke d_b . Im Teilbild b) ist die zugehörige Autokorrelationsfunktion K dargestellt, sowie die Ableitung der Größen d_{a+b} und d_b aus K . Die unteren beiden Teilbilder (c) und (d) von Abb. 1.18 zeigen den Einfluß von Abweichungen der strengen Periodizität von $\Delta\rho_e$: (c) d_{a+b} und d_b streuen um einen Mittelwert. Ebenso ist der Übergang von einer Komponente zur anderen nicht mehr scharf, er hat nun die Dicke d_t . Die resultierende Autokorrelationsfunktion (d) ist stark gedämpft, die Mittelwerte der Größen d_{a+b} und d_b lassen sich durch Extrapolation bestimmen.

Zwei weitere Größen $-B$ und Q sind in Abb. 1.18b) und d) eingezeichnet. $-B$ wird als Basislinie bezeichnet und ist das Minimum der Autokorrelationsfunktion.

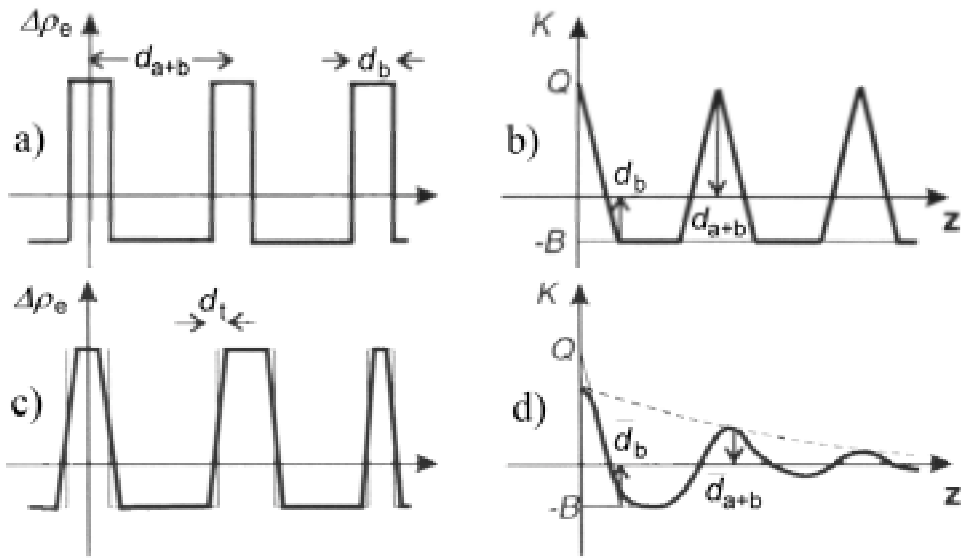


Abbildung 1.18: Autokorrelation zwei verschiedener Elektronendichteverteilungen: a) und c) zeigen eine Elektronendichteschwankung $\Delta\rho_e$, b) und d) die sich hieraus ergebende Autokorrelationsfunktion K . Nach [49].

Sie ist ein Maß für die quadratische Abweichung der Elektronendichte vom Mittelwert und wird zur Bestimmung von d_b herangezogen. Der Ordinatenabschnitt Q in Abb. 1.18b) bzw. dessen Extrapolation in d) nennt man Invariante. Q ist ein Maß für die Inhomogenitäten der Elektronendichte, gleich welcher Symmetrie, oder allgemeiner, Verteilung. Die Invariante ist daher weitgehend unabhängig vom Zustand einer zu messenden Probe (Kristallinität, makroskopische Orientierung, etc.) und von großer experimenteller Bedeutung. Sie läßt sich aus dem Intergral der Intensität über alle Streuvektoren berechnen und ist proportional zu $\Delta\rho_e$ und den Volumenanteilen der beiden Komponenten f_a und $f_b = 1 - f_a$:

$$Q = \int I(q)q^2 dq \propto (\Delta\rho_e)^2 \cdot f_a f_b \quad (1.60)$$

1.3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung an Diblockcopolymeren

Große Struktur, kleine Winkel

Die Strukturen von Diblockcopolymeren haben eine Größe von einigen nm (vergl. Abb.1.5, Seite 19), die sich hieraus ergebenden Streuwinkel liegen für die üblich verwendete Strahlung ($\lambda(CuK_\alpha) \approx 0,154 nm$) im Kleinwinkelbereich. Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) an symmetrischen Diblockcopolymeren liefert den Gyrationradius R_g im Phasenbereich der homogenen Schmelze². Bei mikrophasenseparierten symmetrischen Polymeren, sind die Proben in der Regel (wie in Abb.1.5 angedeutet) in Bereiche gleichförmiger Orientierung der Lamellen unterteilt, die als *Körner* bezeichnet werden. Die Konzentrationsmodulation der Elektronendichte ρ_e entspricht hier der Lamellendicke. Die Meßergebnisse an einem solchen Polymer sind vergleichbar mit den *Debye-Scherrer*-Ringern der Pulverdiffraktometrie im Weitwinkelstreubereich. Die Lamellenorientierung der einzelnen Körner im Polymer ist isotrop verteilt, ähnlich den Kristallorientierungen in einem Pulver.

Im Vergleich zu unendlich ausgedehnten Dichtemodulationen, wie in Abb.1.18, benötigen am Diblockcopolymer gemessene Streuintensitäten einen Korrekturterm, genannt Lorentzfaktor, der der Form und Größenverteilung der Körner Rechnung trägt. Die Körner können in erster Näherung als kugelförmig betrachtet werden, der Lorentzfaktor ist hier q^{-2} .

Abb.1.19 a) zeigt schematisch ein Röntgenkleinwinkelstreuexperiment an einem Diblockcopolymer, b) die Lorentz-korrigierte Intensitätsverteilung und c) die sich hieraus ergebende Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte ρ_e . Die Intensitätsverteilung hat ein relativ breites Maximum, die Lage ist mit q^* bezeichnet. In der Nähe der Phasenumwandlung geht die Anreicherung der beiden Polymerarten innerhalb der Lamellen nicht in die Sättigung, der Konzentrationsverlauf ist eher sinusförmig (*WSL*), die sich hieraus ergebende Autokorrelationsfunktion

²Siehe hierzu Kapitel 1.1.4ff.

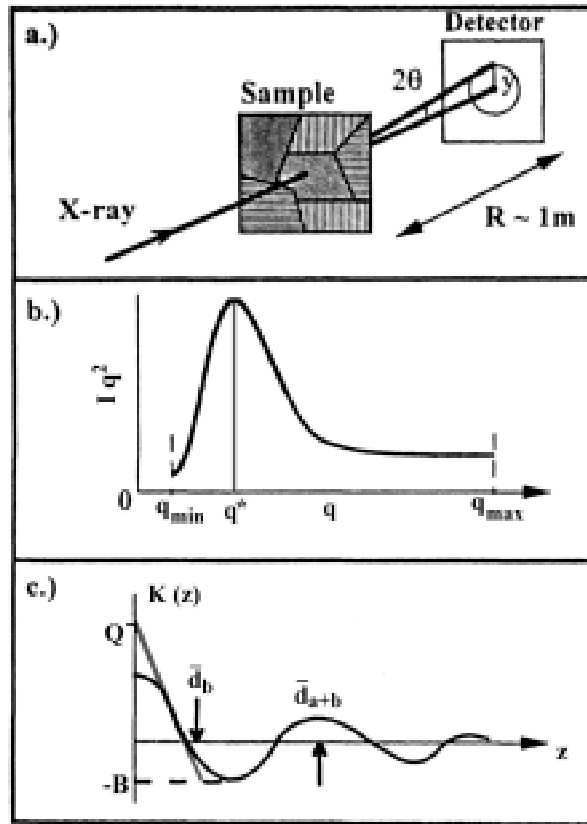


Abbildung 1.19: Streuung an einem Diblockcopolymer, nach [45], Erläuterungen im Text.

ist so stark gedämpft, daß zur Auswertung (Extrapolation nötig, vergl. letztes Kapitel, Abb. 1.18) eine hohe Statistik benötigt und große Ansprüche an die Apparatur gestellt werden.

Alternativ kann insbesondere für Messungen der Kinetik die Analyse der Streuintensität nach der *Bragg*-Bedingung (Gl. 1.53) durchgeführt werden, die Lamellendicke, allgemein mit d bezeichnet, ergibt sich aus dem Maximum der Streuintensität (vergl. Abb. 1.19):

$$d = \bar{d}_{a+b} = 2\pi/q^* \quad . \quad (1.61)$$

In dieser Interpretation entsprechen die Lamellenebenen den Kristallebenen der *Bragg*-Bedingung am Kristall.

Im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie kann man bei SAXS an Diblockcopolymeren die Breite des Strukturmaximums zur Bestimmung der Korngröße nicht

heranziehen, da die Lamellendicke statistischen Schwankungen unterliegt, und dadurch die Breite des Intensitätsmaximums auch bei unendlicher Lamellenausdehnung groß wäre. Die gemessene Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums ist quasi identisch für Körner von 10 und von 50 Lamellendicken. Eine analytische Abschätzung hierzu ist z.B. in *Hashimoto et al.* [39] nachzulesen. Laborexperimente lassen bestenfalls Trends für die Korngrößen abschätzen [40, 41], es ist aber keine Absolutbestimmung möglich. Erst mit Synchrotronquellen höchster Brillianz (3. Generation) konnten solche Direktmessungen von Korngrößen durchgeführt werden [67], dies jedoch im Bereich der Ultrakleinwinkelstreuung durch Auswertung der Dichteschwankungen an den Korngrenzen (vergl. hierzu Kap. 1.1.7).

Orientierung

Neben der Abhängigkeit der Streuintensität vom Betrag des Streuvektors ist auch die Richtung von q interessant. Mittels SAXS kann damit bei mikrophasenseparierten lamellaren Diblockcopolymeren die Orientierung der Lamellen senkrecht zur Strahlrichtung bestimmt werden. Hierbei ist die „Ungenauigkeit“ der Lamellenstruktur der Analyse förderlich: Die Lamellenebenen sind nicht völlig glatt und schon eine Verkippung von etwa 20 Bogenminuten reicht aus, um die *Bragg*-Bedingung an den Lamellenebenen zu erfüllen. Die statistische Variation der Orientierung sorgt daher dafür, daß Lamellen die senkrecht zur Strahlrichtung stehen konstruktiv interferierende Bereiche haben. Wäre die Lamellenordnung ideal, würde man bei zum Strahl senkrechter Ausrichtung keine Streuung beobachten.

Die Anwendung der Invariante Q auf diese Fragestellung besagt, daß die in alle Raumrichtungen gemessene Streuintensität unabhängig von einer Vorzugsorientierung der Lamellen ist.

Für den Fall mechanischer Beanspruchung wurden vor allem zwei Vorzugsrichtungen für die Lamellen beobachtet [18, 56, 57](Kap. 1.2.6), eine parallele und eine senkrechte Orientierung zum Scherfeld. Abbildung 1.20 zeigt die zu erwartenden

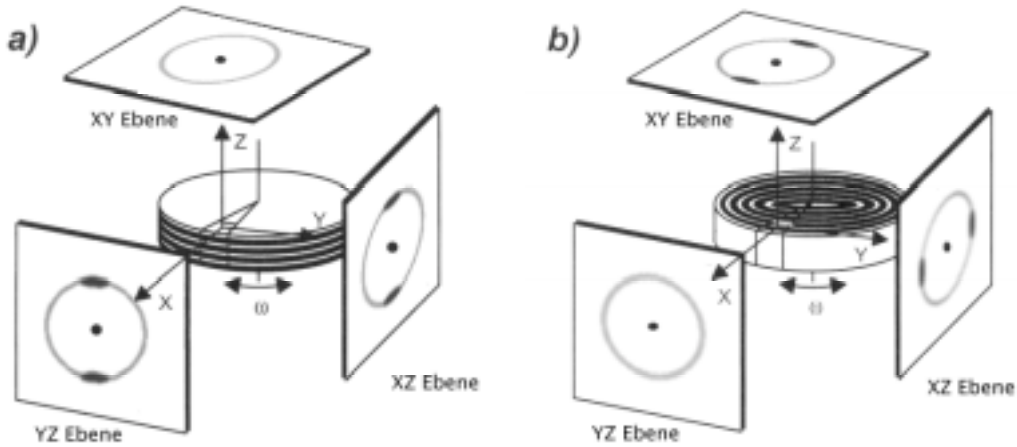


Abbildung 1.20: Streubilder mittels SAXS in den verschiedenen Raumrichtungen bei paralleler und senkrechter Orientierung der Probe zur mechanischen Beanspruchung. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden in der XZ Ebene gemessen.

Streubilder in alle 3 Raumrichtungen an einer scheibenförmigen Probe, die in einer Apparatur wie auf Seite 76 beschrieben durch Scherung orientiert worden ist. Im der Mitte des linken Teilbildes ist eine zum Scherfeld parallel orientierte scheibenförmige Probe dargestellt. Die Richtung der Scherdeformation ist mit „ ω “ unterhalb der Scheibe als oszillatorische Beanspruchung angedeutet. Von der Probe bei etwa $2/3$ des Radius ausgehend sind die drei möglichen Durchstrahlungsrichtungen als Pfeile angedeutet, sie zeigen auf die zugehörigen Streudiagramme. Das rechte Teilbild ist identisch aufgebaut und zeigt das Streuverhalten einer senkrecht orientierten Probe in den verschiedenen Raumrichtungen.

Das Streubild in der XZ -Ebene läßt eine Unterscheidung der parallelen und senkrechten Orientierungsrichtungen zu. Man beobachtet eine ringförmige Intensitätsverteilung mit einem Streuwinkel, der der Braggbedingung entspricht. Die Azimutalverteilung dieses Rings spiegelt die Häufigkeitsverteilung der Ausrichtung der Lamellen senkrecht zum Röntgenstrahl wider.

In den beiden anderen Ebenen ist bei a) bzw. b) in jeweils einem Fall keine Orientierung zu sehen. Hier durchdringt der Röntgenstrahl die Lamellen in Richtung der Flächennormalen, daher ist das Orientierungsphänomen nicht beobachtbar. Die verbleibende azimutal gleichförmige Streuintensität stammt von nicht orientiertem Material oder aus Randbereichen der Probe.

Kapitel 2

Computersimulationen

Im Kapitel über polymerphysikalische Grundlagen (1.1) wurden bereits einige grundlegende Modelle zur theoretischen Behandlung von Polymeren skizziert. Den meisten Modellen liegen vereinfachende Annahmen zugrunde, doch selbst stark vereinfachende Modelle sind meist nicht analytisch lösbar. Aus Wechselwirkungen und Randbedingungen der einzelnen Monomere das Verhalten einer Polymerkette in der Schmelze zu berechnen, oder eine Phasenumwandlung – dies ist in unerreichbarer Ferne.

Die Computersimulation bietet neben der Theorie und dem Experiment eine dritte Möglichkeit zur Untersuchung von Struktur und Dynamik von Polymeren. In diesem Kapitel werden nach einer kurzen, allgemeinen Einführung in die Simulationenmethoden der Polymerphysik einige Simulationen vorgestellt, die mit dieser Arbeit in engem Zusammenhang stehen und am MPI-P von Herrn *Pakula* durchgeführt wurden. Ausführliche Darstellungen zu Computersimulationen in der Polymerphysik finden sich zum Beispiel in [81], speziell „Monte Carlo“-Methoden in [82], eine einführende allgemeine Übersicht in [86].

2.1 Allgemeine Einführung

Die Simulation eines Polymers mit „kompletter Chemie“ ist nicht möglich, auch in absehbarer Zeit wird die verfügbare Rechenkapazität nicht hierzu ausreichen. (Auch sind die nötigen inter- und intramolekularen Wechselwirkungspotentiale selbst für einfachste Polymere wie Polyethylen nur zum Teil bekannt.) Aber selbst ein rein physikalisches, komplettes Modell mit den newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Monomer in einem Potential aller Monomere ist nur mit hohem Rechenaufwand und für kurze Polymerketten bis ca. 50 Monomeren ($N = 50$) simulierbar.

Wie in der Theorie, macht man sich die Tatsache zunutze, daß lineare Polymere ein sogenanntes Skalenverhalten [52] aufweisen, d.h. ihre globalen Eigenschaften sind meist unabhängig von der chemischen Struktur. Man könnte z.B. Polystyrol mit einer Kettenlänge von $N = 500$ und Polyethylen mit $N = 5000$ im Verhalten miteinander vergleichen, wenn man die Meßgrößen entsprechend renormiert. Das erlaubt starke Vereinfachungen, ohne die „Physik der Polymere“ zu verwischen.

Die numerischen Methoden arbeiten vor allem mit 3 verschiedenen Modellen, Polymere abzubilden:

1. auf einem Gitter, mit einer dem Problem angepaßten Symmetrie. Das Polymer wird z.B. mit einem zufälligen, selbstvermeidenden Pfad auf den Gitterplätzen konstruiert, d.h. jede Position kann nur einmal belegt werden. Manche Modelle füllen alle verfügbaren Plätze, andere benötigen Leerstellen, um eine Bewegung zu ermöglichen. Man kann zusätzlich „Nächste-Nachbar-Energien“ einführen und Anziehung oder Abstoßung mit einbeziehen.
2. das Pendant zu 1. im Kontinuum, vergleichbar einer Perlenschnur. Hier ist das Polymer durch harte Kugeln repräsentiert, mit einem festen Abstand zueinander.
3. eine weitere Verallgemeinerung mit „Federn“ als Bindung. Die Monomere

sind Teilchen, die z.B. über ein Lennard-Jones-Potential miteinander wechselwirken.

Ziel der Simulationen ist es, möglichst effektiv statistisch unabhängige Konfigurationen zu generieren, oder die zeitliche Entwicklung dieser Konfigurationen zu berechnen. Alle 3 Ansätze haben ihre Stärken und Schwächen – selbst das dritte und komplizierteste Modell ist nicht in der Lage, die Beschreibung der molekularen Dynamik einer einzelnen Polymerkette im Vakuum zu liefern. Hierzu müssen noch zusätzliche Wechselwirkungen angenommen werden. Allgemein ist der Rechenaufwand für Polymere wesentlich höher als für einzelne, niedermolekulare oder atomare Teilchen. Die Diffusion z.B. von niedermolekularen Teilchen skaliert im Rechenaufwand linear mit der Anzahl der Teilchen N . Bei Polymeren steigt der Rechenaufwand $\propto N^{2\cdots 3.4}$.

Eine auf 1. basierende Monte-Carlo-Methode ist eine vielgenutzte Variante, die mit verhältnismäßig „geringem“ Rechenaufwand gute Ergebnisse erzielt. Sie ist sowohl zu statischen Untersuchungen an einzelnen Polymerketten, als auch für dynamische Experimente geeignet.

Die statischen MC-Simulationen werden z.B. dazu genutzt, um voneinander unabhängige Kettenkonfigurationen zu generieren. Das Polymer wird in seiner endgültigen Form durch einen selbstvermeidenden, zufälligen Pfad nach und nach auf dem Gitter erzeugt. Dazu wird am Kettenende eine Richtung zufällig ausgewählt, in die die Kette um ein Monomer wachsen soll. Die topologischen Beschränkungen (sich überkreuzende Bindungen sind verboten; Abbruch, wenn keine freien Gitterplätze mehr in der Nachbarschaft des Endes vorhanden sind) führen jedoch häufig in eine „Sackgasse“. Eine der erfolgreicherer Methoden scannt daher mehrere Schritte im voraus. Ein solcher Algorithmus kann benutzt werden, um z.B. die Molekulargewichtsabhängigkeit des Gyrationradius R_g (Kap. 1.1.1) zu studieren. Ein besonderes Augenmerk muß dabei auf die Abschätzung der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Schritte gelegt werden.

Als Beispiel für ein dynamisches Simulationsverfahren sei im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Konfiguration eines Polymersystems skizziert. Man defi-

niere eine Monomer-Monomer-Wechselwirkung und berechne daraus die Energie H_i der Konfiguration $\{i\}$. Zwischen zwei Konfigurationen $\{i\}$ und $\{j\}$ wird eine Übergangswahrscheinlichkeit p definiert,

$$p(\{i\} \rightarrow \{j\}) = \exp(-\Delta H/k_B T), \quad \text{mit} \quad \Delta H = H(\{j\}) - H(\{i\}) \quad (2.1)$$

und für positive Werte von ΔH . Wenn ΔH negativ ist, bleibt die Konfiguration $\{i\}$ erhalten. T ist die Temperatur des Systems und k_B die Boltzmannkonstante. Diese Wichtungsmethode zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Konfigurationen nennt man *Metropolisverfahren*. Die berechnete Wahrscheinlichkeit p wird nun mit einer Zufallszahl r , $0 \leq r \leq 1$ verglichen, für $p \geq r$ wird die Bewegung ausgeführt.

Ein Simulationsschritt läuft dann wie folgt ab:

1. Man wählt ein Monomer in der Kette aus,
2. man wählt einen Bewegungsversuch zufällig aus,
3. man testet, ob die Bewegung erlaubt ist,
4. man testet nach dem Metropolisverfahren,
5. man führt die Bewegung aus / nicht aus.

Eine Zeiteinheit im MC-Verfahren ist dadurch gegeben, daß jedes Monomer im Mittel einmal versucht hat sich zu bewegen.

2.2 CMA-Methode

Viele Simulationen zur Dynamik der Polymersysteme kommen nicht ohne leere Gitterplätze aus, auf die ein Polymersegment sich hinbewegen kann. Der Rechenaufwand steigt mit abnehmender Leerstellenzahl unendlich an. Sie können vor allem für Polymerlösungen benutzt werden, da hier viele freie Stellen verfügbar

sind. Selbst ein weiterentwickelter Algorithmus wie der von Binder und Fried benötigt eine Leerstellenkonzentration von 20% [84, 85].

Diese Problematik umgeht der sogenannte *Cooperative Motion Algorithm* (CMA) [83]. Hier werden der zweite und dritte Simulationsschritt des im letzten Abschnitts beschriebenen Algorithmus modifiziert. Ein Bewegungsversuch wird ausgewählt, der angestrebte neue Gitterplatz wird allerdings auch auf einen neuen Platz bewegt, und dieser wird ebenfalls bewegt und so weiter ... Der gesamte Bewegungsversuch erstreckt sich schließlich auf eine auf dem Gitter in sich geschlossene zufällige Kurve von Verschiebungsvektoren. Dieser Verschiebungspfad ist wiederum selbstvermeidend und die Verschiebungsvektoren verweisen jeweils auf einen nächsten Nachbarn. Dies ist eine Voraussetzung für den Erhalt der Integrität der Polymerketten. Als weiteres beschränkendes Kriterium für den Pfad dürfen keine Bindungen aufgebrochen werden, d.h. die verschobenen Bereiche müssen ihren Nachbarn in der Kette behalten.

Jeder Gitterplatz wird mit einem sogenannten *bead* belegt, das ein Stück der Polymerkette repräsentiert. Beads unterliegen nicht den Bewegungsbeschränkungen fester Bindungswinkel, wie sie zwischen den Monomeren im realen Polymer existieren. Ein Vergleich der Dynamik in Simulation und Experiment zeigt, dass beads etwa der Größe eines Monomers entsprechen.

Die CMA-Methode kommt ohne Leerstellen im Gitter aus und kann somit die Dynamik selbst einer dichten Polymerschmelze simulieren. Die Anfangsbelegung der Gitterplätze kann athermisch erfolgen, da das System gemäß der gesetzten Temperatur relaxiert. Beispielsweise kann man das Gitter mit gestreckten Polymerketten füllen. Das System kann als relaxiert gelten, wenn die einfach zu berechnenden Größen R_L und R_G im Verhältnis $1 : \sqrt{6}$ stehen (vergl. Kap. 1.1.1, S. 8).

2.2.1 Simulation der Temperaturabhängigkeit

Als Gitter wird typischerweise ein flächenzentriertes kubisches Gitter gewählt. Hierbei hat jedes Segment des Polymers 12 nächste Nachbarn (Koordinationszahl

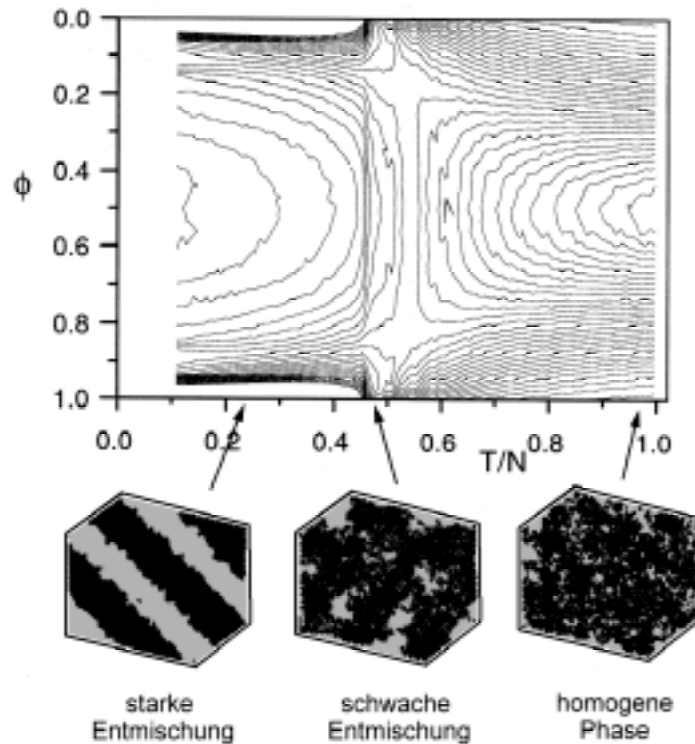


Abbildung 2.1: Simulationsergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des Mischungsverhaltens im Diblockcopolymer. Φ ist die lokale Konzentration der einen Polymersorte. Die Höhenlinien zeigen die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen lokalen Konzentrationen. In der Mitte sind lokale Konzentrationen zwischen 20-80% gleich wahrscheinlich. Für niedrige Temperaturen ergibt sich eine Entmischung, bei hoher Temperatur eine homogene Phase.

12), mit den möglichen Bindungswinkeln von 60, 90, 120 und 180°. Diese Auswahl kann wahlweise eingeschränkt werden. Weiterhin können z.B. zwei verschiedene Monomersorten A und B simuliert werden. Einem Kontakt zwischen den Monomeren A und B wird dann z.B. die Wechselwirkungsenergie $\epsilon_{AB} = 1$ zugeordnet, Kontakte gleicher Monomere die Energie $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = 0$. Die Gesamtenergie eines Monomers ist gegeben durch die Summe aller ϵ_{ij} über sämtliche Nachbarn. Weiterhin werden zyklische Randbedingungen definiert, um Oberflächeneffekte zu vermeiden.

Dieses Modell ist in der Lage, bereits für Kettenlängen $N = 20$ einen Mikrophasenseparationsübergang zu simulieren. Abbildung 2.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der lokalen Konzentration Φ der Polymersorten im Diblockcopolymer

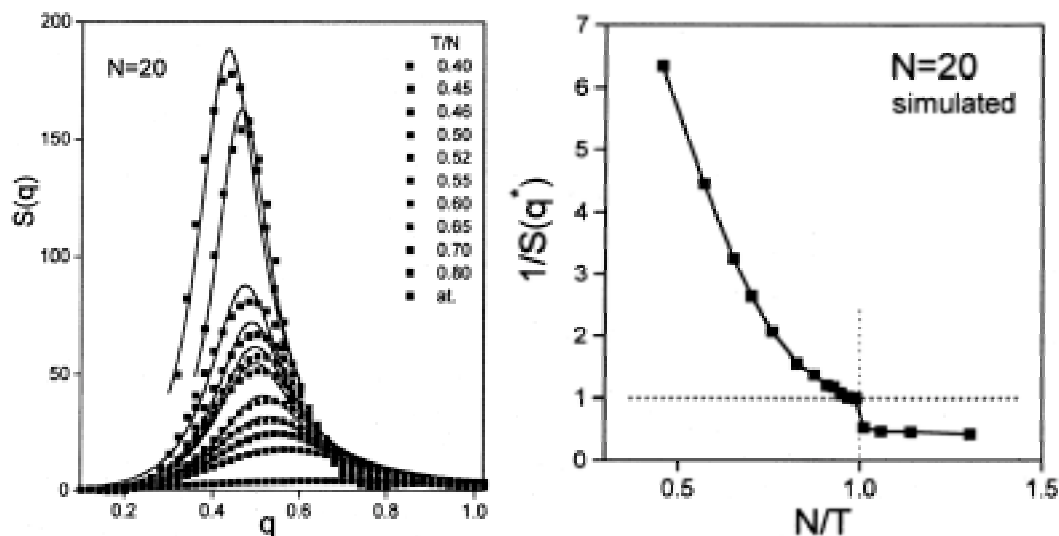


Abbildung 2.2: Simulierte Temperaturabhängigkeit des Streuverhaltens (links) und Inverse des Streumaximums als Funktion von χ (normiert auf die Phasenumwandlung).

in Höhenliniendarstellung. $\Phi = 0$ und $\Phi = 1$ entsprechen den reinen Polymeren A bzw. B analog zur Beschreibung von Leibler in Kap. 1.1.4. Φ ist direkt proportional zur lokalen freien Energie. Im Bereich niedriger Temperatur ist die freie Energie niedriger für getrennte Phasen mit fast reinem Polymer A bzw. B . Bei hohen Temperaturen ist die gemischte homogene Phase energetisch am günstigsten. Im mittleren Bereich sind lokale Entmischungen der beiden Polymersorten zunehmend stabil, die Potentiallinien verlaufen hier fast senkrecht, der Konzentrationsgradient ist fast Null. Dieser Umstand bedeutet, daß in der Nähe der Phasenumwandlung äußere Kräfte die Konzentrationsprofile zu verändern vermögen, in einem dynamischen Gleichgewicht mit der schwachen rückstellenden Kraft sogar über einen recht großen Bereich. Dies ist interessant insbesondere im Zusammenhang mit den Berechnungen von *Matsen* [58] zu den inneren Grenzflächen zwischen benachbarten Körnern im mikrophasenseparierten Polymer (siehe Kap. 1.1.7). Für schwach phasenseparierte Systeme, also in der Nähe des Phasenübergangs, sind die Konzentrationsprofile sehr stark verbreitert. Der Übergangsbereich zwischen den Körnern ist in der Größenordnung mehrerer Lamellendicken und dort sind starke Dämpfungen in der Anreicherung innerhalb der Domänen zu beobachten.

Das aus den Simulationen resultierende Streuverhalten ist in Abb. 2.2 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Er ist in Einklang mit den Modellvorhersagen von *Schweizer et al.* [75]. Im rechten Teilbild ist der inverse Strukturfaktor an der Position des Maximums $S(q^*)$ als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Wie in Kap. 1.1.4ff dargelegt, ist nach der Mittleren-Feld-Näherung in dieser Darstellung asymptotisch eine Gerade im Hochtemperaturlimit zu erwarten (vergl. Abb 1.9). Während alle in Kap. 1.1 vorgestellten Theorien das Steuverhalten von Diblockcopolymeren nur im Einphasengebiet wiedergeben, kann es mit der *CMA*-Methode über den Mikrophasenseparationsübergang hinaus simuliert werden. Ein Vergleich mit Meßdaten ist daher im gesamten experimentell zugänglichen Bereich möglich.

2.2.2 Simulation von Scherung

Die Simulation von Scherung eines Diblockcopolymeres ist in [8] dargestellt. Im Vergleich zum bisher beschriebenen *CMA*-Ansatz ist die periodische Randbedingung in der z -Richtung aufgehoben. Dadurch kann die Probe in der x - oder y -Richtung verschert werden, ohne die Randbedingungen zu verletzen. Eine Scherung in x -Richtung wird simuliert, indem man die Wahrscheinlichkeitsbedingung für eine Bewegung in x -Richtung asymmetrisch macht, Bewegungen in positiver x -Richtung werden gegenüber der entgegengesetzten Richtung bevorzugt. Variiert man diese Asymmetrie entlang der z -Richtung gemäß einem konstanten Gradienten, so entspricht die resultierende „Kraft“ einer Scherung mit konstanter Scherkraft in x -Richtung zwischen zwei zur z -Richtung normal stehenden Platten (vergl. Abb 1.12b). Für eine Polymerschmelze der Dicke d verändert sich die Wahrscheinlichkeit p gegenüber der unverscherten Probe (p_0):

$$p_{\pm} = p_0 \pm \left[\sigma \left(\frac{2z - d}{d} \right) \right] . \quad (2.2)$$

Hierbei ist σ ein Maß für die Deformation. Diese Form der Simulation von Scherung ergibt für niedermolekulare Stoffe (unverbundene Kuhnsche Segmente) das Verhalten einer Newtonschen Flüssigkeit.

Durch die Veränderungen der Randbedingungen ergeben sich bereits ohne Scherung Unterschiede zu Kap. 2.2.1. Wenn man die Wände für eine Polymersorte attraktiv wählt, induziert diese Wechselwirkung eine makroskopische Ordnung. Dieses Ergebnis ist für reelle Experimentbedingungen zu relativieren, da das simulierte Volumen nur 30x30x40 Gitterplätze umfaßt. Die Simulation ist daher mit dünnen Schichten vergleichbar, und dort ist ein starker Einfluß der Oberflächen bekannt [31]. In voluminösen Proben ist der Einfluß von Oberflächeneffekte zu meist vernachlässigbar, bzw. auf oberflächennahe Bereiche begrenzt [96].

Zur Überwachung der zeitlichen Entwicklung werden die quadratisch gemittelten Verschiebungen aller Monomere und des Schwerpunktes der Gesamtkette berechnet, ebenso die Autokorrelationsfunktion der Bondvektoren, der End-End-Vektoren des Diblockcopolymeres und der einzelnen Blöcke und die Autokorrelation der lokalen Konzentration. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Die zeitliche Entwicklung dieser Größen ergibt erwartungsgemäß für den End-End-Vektor des Diblockcopolymeres einen höheren Wert als für die einzelnen Blöcke.
- Die Diffusion ist senkrecht zu den Lamellen stark abgesenkt, analog ist die Viskosität in dieser Richtung höher als in Richtung der Lamellenebenen.
- Senkrechte Orientierung ist nur im Falle neutraler Wände bzw. mittlerer Scherbeanspruchung zu finden – letztgenanntes steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Wiesner et al.* [87, 88, 102].
- Die Abfolge dominanter Orientierung PO – SO – HPO (vergl. 1.2.6) wird nur mit Hilfe selektiv wechselwirkender Wände erreicht.
- Nach dem Abschalten der Scherung relaxiert das Polymer recht schnell.
- Bei sehr hohen Scherraten werden die Lamellen zerstört, es findet ein Übergang in die homogene Phase statt.

Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Die *CMA*-Simulationen ergeben für alle experimentell zugänglichen thermodynamischen Zustände und weit darüber hinaus Ergebnisse, die einen Vergleich mit Theorie und Experiment zulassen. Insbesondere liefern sie Vergleichsdaten zu theoretischen Vorhersagen für das experimentell nicht zugängliche Grenzverhalten bei sehr hohen Temperaturen. Weiterhin werden mittels Simulationen auch durch Experimente unzugängliche Größen (z.B. End-End-Vektor) beobachtbar.

Die simulierten Polymere sind wesentlich kürzer ($N = 20 - 40$) als die im Experiment verwendeten ($N \approx 150 - 600$). Der verschieden starke Einfluß von Fluktuationen auf die Phasenumwandlung sollte jedoch mit Hilfe der theoretischen Beschreibungen berücksichtigt werden können und einen detaillierten Vergleich erlauben.

Die Simulation von Scherung zeigt die Bedeutung der verschiedenen Relaxationen auf (auch nach Abbruch der Scherung) und sagt generell einen starken Einfluß der die Probe einschließenden Wände vorher. Die Relaxationen sind innerhalb kurzer Zeitfenster unabhängig vom Phasenzustand (homogene Schmelze bzw. mikrophasenseparierter Zustand), über längere Zeiträume betrachtet ist die Diffusion senkrecht zu den Lamellenebenen stark herabgesetzt, auch die Viskosität ist auf dieser molekularen Ebene anisotrop.

Kapitel 3

Experimentelle Aspekte

3.1 Probencharakterisierung

Herstellung

Sämtliche verwendeten Polymere wurden am MPI-P synthetisiert und bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. Insgesamt wurden über 40 verschiedene Diblockcopolymere aus Styrol und Butadien hergestellt, die sich im Blocklängenverhältnis und der Gesamtkettenlänge unterscheiden. Zieht man die Dichte der beiden Polymersorten *PS* und *PB* in Betracht, so lassen sich aus den Kettenlängen die Volumenanteile der beiden Polymerblöcke errechnen. Eine Zusammenstellung der Daten der wichtigsten Polymere ist in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Struktur der beiden Polymersorten ist in Abbildung 3.1 dargestellt, zum Vergleich auch die des dem Polybutadien sehr verwandten Polyisopren. Der große strukturelle Unterschied zwischen Polystyrol und Polybutadien gewährleistet einen guten Kontrast für die Röntgenuntersuchungen. Einige Polymere wurden deuteriert, um sie auch für Neutronenstreuexperimente verwenden zu können.

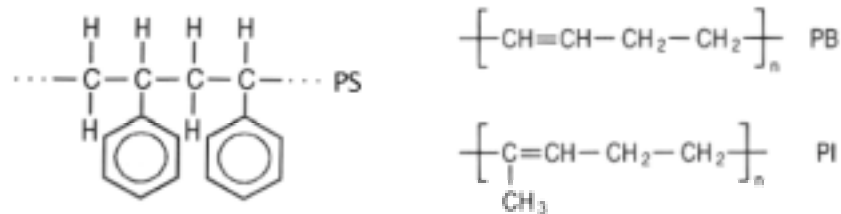


Abbildung 3.1: Chemische Struktur von Polystyrol (PS), sowie Polybutadien (PB) und Polyisopren (PI).

Charakterisierung

Die Polymere wurden mittels sogenannter anionischer Polymerisation synthetisiert. Diese Methode liefert eine enge Verteilung der Kettenlänge der Polymere. Zunächst wurde jeweils der Styrolblock hergestellt und eine Probe zur Analyse der Kettenlänge des Styrols mittels *GPC* (siehe unten) entnommen. Dann wurde das Butadien aufpolymerisiert. Die Mengenvorgaben für Butadien sind i.a. schwierig zu handhaben, da es ein Gas ist. Daher konnte die umgesetzten Mengen nicht vor der Polymerisation eindeutig bestimmt werden.

Die Synthesedauer dieser engverteilten Diblockcopolymere lag in der Größenordnung von einem Tag, die erzielte Polydispersität im Bereich $M_w/M_n < 1.08$.

Die Kettenlänge eines Homopolymers läßt sich mit einer Gelpermeationschromatographie (GPC) im Standardverfahren bestimmen. Das Polymer wird dazu vollständig gelöst und fließt durch eine Chromatographiesäule. Hierbei tritt in Idealfall keine Wechselwirkung auf, wie z.B. Adhäsion zwischen dem gelösten Polymer und dem Material der Säule. Die Polymere können jedoch in die Poren dieses Materials diffundieren. Durch diesen Diffusionsprozeß verlangsamt sich der Stofftransport des Polymers, insbesondere für kleine Polymere, da sie häufiger in eine Pore passen, als große Moleküle. Eine geschickte Wahl der Porengrößenverteilung des Säulenmaterials läßt so eine Aufspaltung nach dem Molekulargewicht zu, die man mittels Polymerproben bekannter Molekulargewichte kalibrieren kann. Auf diese Weise läßt sich die Molekulargewichtsverteilung des untersuchten Polymers bestimmen. Die GPC wurde zur Bestimmung

der Kettenlänge des Styrolblocks vor der Aufpolymerisierung des Butadiens benutzt. Weiterhin wurde mit diesem Verfahren die Polydispersität des kompletten Diblockcopolymeres gemessen.

Zur Bestimmung des Blocklängenverhältnisses zwischen Styrol und Butadien im Copolymer wurden die Proben mittels NMR untersucht. Diese Methode nutzt die Präzession der Kernspins der Wasserstoffkerne des Polymermoleküls in einem starken Magnetfeld von mehreren Tesla. Mittels eines senkrecht zu diesem Feld rotierenden überlagerten Feld kann man den Spin resonant anregen. Die Art der chemischen Bindung der Wasserstoffmoleküle erzeugt eine geringe Verschiebung dieser Resonanzfrequenz. Zählt man für Styrol und Butadien die einzelnen chemischen Bindungsarten ab, ist es möglich, durch die Signalverhältnisse bei den zugehörigen Frequenzverschiebungen, auf die Mengenverhältnisse der beiden Polymersorten zu schließen. Diese Methode ist nicht direkt anwendbar für deuterierte Proben. Bei den Polymeren mit deuteriertem Styrolblock wurde das Polymer in deuteriertem Dichlormethen gelöst und als externer Standard 1,1,2,2-Tetrabromoethane hinzugegeben. Durch Signalvergleich von Standard und Polymer konnte der Absolutanteil an Butadien bestimmt werden, da das deuterierte Styrol keinen Beitrag zum Signal liefert. Das Molekulargewicht des Polystyrolblockes war bereits bekannt durch GPC (siehe oben). Somit konnte das Blocklängenverhältnis berechnet werden. Für Polymere mit kompletter Deuterierung wurde eine ^{13}C -NMR Untersuchung benutzt. Diese Methode regt die ^{13}C -Atome im Polymer an, ist aber wesentlich aufwendiger, da dieses Isotop nur zu ca. 1% in der Natur vorkommt und das Signal/Rauschverhältnis vielfach schlechter ist.

Das NMR-Verfahren ist auch selektiv für die verschiedenen Isomeren des Polybutadien. Die Proben bestehen zu $\geq 99\%$ aus 1,4 PB mit einer Verteilung von 60% trans-1,4 und 40% cis-1,4 vinyl (vergl. Kap. 1.1.1 und Abb. 1.1). Die statistische Verteilung der beiden Isomere verhindert grundsätzlich eine Fernordnung im Polybutadien, das Polymer ist amorph auch in der festen Phase.

Die Glastemperaturen der Polystyrol- bzw. Polybutadienblöcke wurden exemplarisch an einigen Polymeren mittels *differentieller Thermoanalyse* gemessen.

Hierbei wird die Wärmeaufnahme der Probe in mehreren Heiz- und Kühlzyklen gemessen. Dadurch sind Präparationseffekte auszuschließen. Die Glastemperaturen der beiden Blöcke ist als Schulter in der Wärmekapazität zu erkennen. Die Mikrophasenseparationstemperatur ist mit differentieller Thermoanalyse nicht bestimmbar.

Die Glastemperaturen des Polystyrol- bzw. Polybutadienblocks wurden bei einem Temperaturgradienten von 10 K/min bestimmt, $T_{g,PS} \approx 75^\circ\text{C}$ bzw. $T_{g,PB} \approx -89^\circ\text{C}$, mit einer Genauigkeit von etwa 2 K . Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Glastemperatur des Styrolblockes folgt im wesentlichen den Vorhersagen (vergl Gl. 1.45). Da die Kettenlängen des Styrolblockes nur wenig variieren, kann man allgemein den oben genannten Wert für $T_{g,PS}$ ansetzen.

In Tabelle 3.1 sind die Kenndaten der wichtigsten Polymere zusammengefaßt:

Bezeichnung #	Deuterierung PS:PB Block	M_w [g/mol]	Polydispersität	N	$f_{N,PS}$	$f_{V,PS}$
1	D:H	15127	1,06	190	0,44	0,60
3	D:H	16528	1,06	209	0,43	0,59
4	D:H	12287	1,08	146	0,52	0,68
21	H:H	22099	1,05	304	0,37	0,53
22	H:H	23040	1,06	316	0,38	0,54
24	D:D	25175	1,05	296	0,47	0,63
46	H:H	35523	1,05	580	0,15	0,25

Tabelle 3.1: Charakterisierung der Polymere.

Neben den reinen Diblockcopolymeren wurden auch gemischte Proben verwendet, um die Mikrophasenseparationstemperatur in einen günstigen Bereich zu verschieben. Die Mischung von Diblockcopolymeren läßt eine kontinuierliche Einstellung der Eigenschaften zwischen den beiden zu mischenden Polymeren zu, wenn diese in Blocklängenverhältnis und Molekulargewicht nicht sehr verschieden sind. Mischt man zwei nahezu symmetrische Polymere $P1$ und $P2$, deren

Kettenlänge das Verhältnis 5 : 1 überschreitet, so bilden sich alternierend Lamellen von nahezu reinem *P1* bzw. *P2* [78, 79]. Die hier verwendeten Polymere unterscheiden sich um weniger als 40% in der Kettenlänge und es wurden keine derartigen Überstrukturen beobachtet.

Die räumlichperiodische Struktur der Polymere kann mittels elektronenmikroskopischer Verfahren direkt sichtbar gemacht werden. Am MPI-P wurden dazu von verschiedenen Polymeren mit unterschiedlicher Probenvorgeschichte Präparate hergestellt. Dünnschnitte der Proben wurden bei -100°C mit Glas- bzw. Diamantmessern an einem *Reichert Ultracut S* angefertigt. Die Aufnahmen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vom Typ *Zeiss 902* durchgeführt, als Probenträger wurde ein sogen. 400-mesh Kupfergitter verwendet. Der geringe Kontrast zwischen Polystyrol und Polybutadien wurde mit *OsO₄* verbessert, welches selektiv an den Doppelbindungen des Polybutadienblockes anknüpft.

3.2 Rheometer – Aufbau und Präparation

In diesem Kapitel wird die Scherapparatur (Rheometer) mit ihren unterschiedlichen Geometrien vorgestellt. Zur Durchführung der Experimente waren einige Adaptionen der Apparatur notwendig. Insbesondere mußte der Probenort für Röntgenstrahlung transparent gestaltet und eine Abschirmung der Probe gegen Luftsauerstoff gewährleistet werden. Weiterhin wird die Präparation der Proben beschrieben.

3.2.1 Rheometer

Das Rheometer ist ein drehmomentgesteuertes Rotationsrheometer der Fa. Bohlin, Typ *CSM 50*. Es wendet ein Drehmoment von maximal 50 mNm auf und mißt dann den Winkel, den der Rotor zurückgelegt hat. Der Probenort ist variabel gestaltbar, ein Fotoausschnitt dieses Bereiches ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Es wurden Messungen mit verschiedenen Geometrien vorgenommen: Couette (koaxiale Zylinder), Platte-Platte und Kegel-Platte. Die mit Röntgenkleinwinkelstreuung kombinierten Messungen wurden mit Platte-Platte- und mit Kegel-Platte-Geometrie durchgeführt. Bei beiden Geometrien hatten Rotor und Stator einen Durchmesser von 10 mm und einen Meßspalt von 1 mm. Für die Kegel-Platte-Geometrie ergibt sich hieraus ein Öffnungswinkel des Konus von $11,3^\circ$, die erwartete Inhomogenität der Scherdeformation ist hier kleiner 5% [44]. Abbildung 3.2 zeigt den Probenort des Rheometers in Platte-Platte-Geometrie. Der Meßspalt ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Im Betrieb ist dieser Bereich von einem Heizblock umgeben (schematisch eingezeichnet). Weitere Daten zum Rheometeraufbau finden sich in Anhang B.

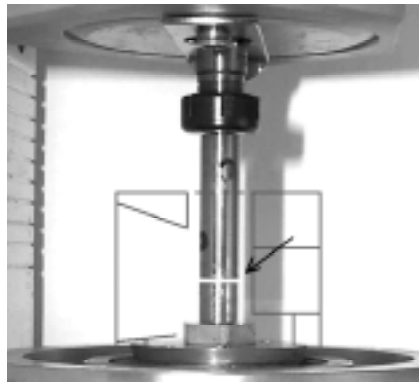


Abbildung 3.2: Probenort des Rheometers mit Platte-Platte-Geometrie. Der Pfeil zeigt auf den Meßspalt, in den die scheibenförmige Probe eingespannt wird. Schematisch ist der Heizungsblock der röntgentransparenten Scherzelle angedeutet.

3.2.2 Präparation

Wichtig ist eine homogene, d.h. sehr symmetrische, blasenfreie Befüllung des Rheometers, da bei großer Scherrate eine Inhomogenität in der Verteilung der Probe sich aufschaukeln kann und das Material aus dem Scherspalt fließt (sogen. *edge failure*). Dies ist ein Effekt, der auf die in Kapitel 1.2.5 angesprochene Scherverdünnung bei hinreichend hohen Schergeschwindigkeiten zurückzuführen ist (*Weissenberg Effekt*). Dem wirkt nur in geringem Maße die Zentrifugalkraft

entgegen und auf dem Maßstab kleiner Inhomogenitäten die Oberflächenspannung des Polymers.

Die Proben wurden in THF gelöst und 0,1 wt% 2,6,-di-tert-butyl-4-methylphenol als Antioxidant zugegeben, eine Methode die bereits verschiedentlich für P (S-b-B) und P (S-b-I) benutzt wurde [26, 27, 32, 87]. Sie wurden zunächst bei Raumtemperatur und anschließend für 2 Tage bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Material wurde dann bei wenigen Millibar in einer evakuierbaren Presse zunächst für eine halbe Stunde auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und dann bei 100°C für einige Sekunden bei einem Druck von 80 MPa gepreßt. Zur Befüllung des Rheometers wurde in Platte-Platte-Geometrie für einen Abstand von 1 mm eine Menge von 80 mg benötigt, in Platte-Konus-Geometrie entsprechend 2/3 dieser Menge, d.i. 53 mg.

3.3 Röntgenstreuung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der Röntgenuntersuchungen vorgestellt. Dies sind die Präparation der Proben, der Aufbau der Röntgenkleinwinkelapparatur am MPI-P für rein temperaturabhängige Messungen und für die kombinierte Apparatur, sowie die Auswertung der gewonnenen zweidimensionalen Daten.

3.3.1 Probenpräparation

Die Proben wurden wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben mit einer geringen Menge Antioxidanz versetzt, dann getrocknet und gepreßt. Aus den gewonnenen Preßling wurden Stücke von 3mm Durchmesser herausgeschnitten, sodaß mit einem Preßvorgang Material für mehrere Meßserien mit gleicher Probenvorgeschichte präpariert war. Zu Beginn jeder Meßreihe wurde das Material kurze Zeit über T_{MST} erhitzt, um eventuelle eingefrorene Präparationseffekte zu eliminieren [10].

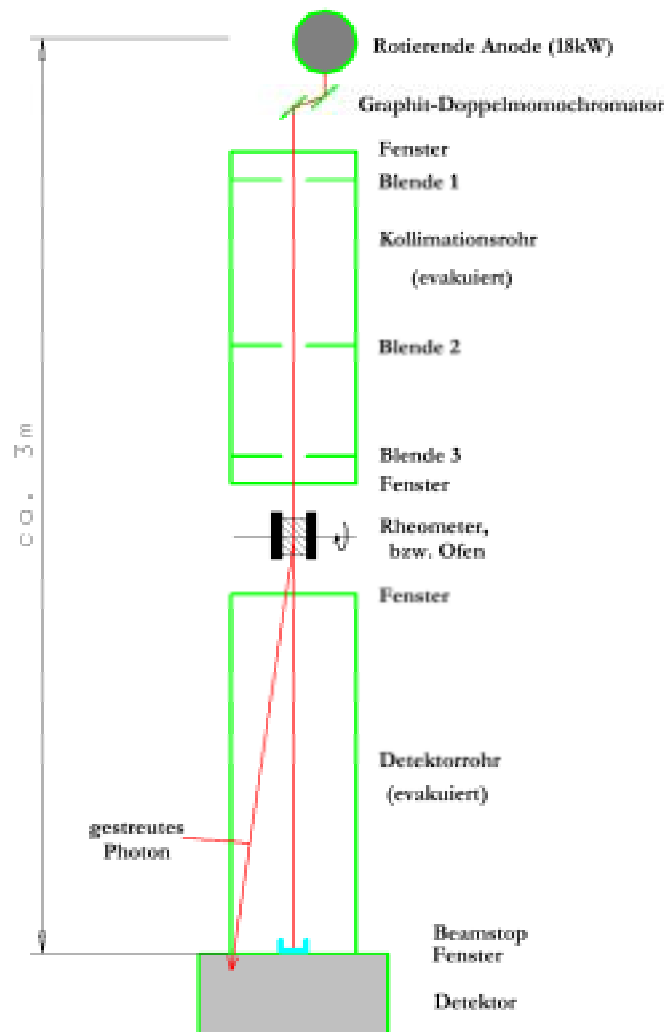


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Röntgenkleinwinkelanlage.

3.3.2 Aufbau der Röntgenkleinwinkelapparatur

Die Röntgenmessungen wurden an einer modularen Klein- und Weitwinkelapparatur am MPI-P durchgeführt. Die Kleinwinkelapparatur ist schematisch in Bild 3.3 dargestellt. Sie besteht aus einem Rigaku-Rotaflex-Röntgenerators mit rotierender Anode (Cu) und einer Leistung von bis zu 18kW. Die Strahlung passiert einen Graphit-Doppelmonochromator, der auf eine Wellenlänge der Cu K_{α} -Strahlung von $\lambda = 0,154$ nm optimiert ist. Zur Kollimation wird eine variable Anordnung von Lochblenden verwendet. Der Röntgenstrahl wird über 1,5 m auf einen Durchmesser von i. a. 1,5 mm am Probenort kollimiert. Für die kombi-

nierten Messungen mit dem Rheometer wird der Strahldurchmesser auf Kosten der Intensität auf 0,7 mm kollimiert. Blende 1 und Blende 2 sind strahldefinierend, mit Blende 3 wird die Streuung an den ersten beiden Blenden vom Strahl abgetrennt. Blende 1 ist kurz hinter dem Doppelmonochromator angebracht und hat einen Durchmesser von 1 mm, Blende 2 hat einen Abstand von 1 m zur ersten Blende und einen Durchmesser von 1 mm, beziehungsweise 0,5 mm für die kombinierten Messungen. Die dritte Blende befindet sich kurz vor dem Probenort und hat einen Durchmesser von 1,5 mm bzw. 0,7 mm.

Als Nachweisgerät dient ein Siemens bzw. Brucker AXS Flächenzähler¹ mit 512×512 bzw. 1024×1024 Pixeln, mit einem Abstand zur Probe von 1,0-1,3 m. Je nach Abstand hat der Primärstrahlfänger einen Durchmesser von 5-7 mm. Die Strahlführungsbereiche sind evakuiert. Daher ist die Streuung an Luft auf den Bereich um den Probenort minimiert. Bei den rein temperaturabhängigen Messungen ist es möglich, auch den Probenort selbst zu evakuieren. Hierdurch entfallen neben der Luftstreuung auch die Verluste an 2 Fenstern (siehe Bild). Die gesamte Anordnung erreicht eine Auflösung von $\Delta 2\theta \approx 0,07^\circ$ bzw. $\Delta q \approx 0,05 \text{ nm}^{-1}$. Dies entspricht der intrinsischen „Bildschärfe“, d.h. der gemessenen Halbwertsbreite für einen Reflex mit der Breite einer Diracschen Deltafunktion.

Die 2D-Spektren werden bereits von der Aufnahmesoftware bzgl. der Detektoransprechwahrscheinlichkeit und Bildverzerrungen korrigiert. Diese Korrekturen sind zum Teil von der Geometrie des Aufbaus abhängig. Nach einem Umbau des Gesamtsystems werden zwei Kalibrierungsmessungen vorgenommen. Die erste ist eine homogene Bestrahlung mit einer radioaktiven Quelle (^{55}Fe) mit hoher Statistik. Abweichungen von der zu erwartenden homogenen Zählstatistik der einzelnen Kanäle im 2D-Bild werden unter Erhaltung der Gesamtzählstatistik durch Verrechnung mit Nachbarkanälen ausgeglichen. Die zweite Kalibrierungsmessung ist eine wiederum homogene Bestrahlung mit einer Lochmaske direkt vor dem Detektor. Die Lochmaske ist dem Auswertungsprogramm bekannt, hierdurch können Verzerrungen im 2D-Bild auf die wahren Orte zurückgerechnet werden.

¹Die Detektordaten sind in Kapitel 3.4 zusammengefasst.

Die Proben werden bei einfach temperaturabhängigen Messungen in einen beheizbaren Kupferblock mit einer 2mm Bohrung montiert. Da sie bei höheren Temperaturen flüssig werden, sind sie in einen Halter aus Kupfer eingebaut. Die Probe ist hierin von einem 1mm dicken Kupferring gestützt und seitlich durch eine Acetatfolie fixiert. Zusätzlich zur Acetatfolie ist auf beiden Seiten eine $8\mu\text{m}$ dicke Alufolie aufgelegt. Auf diese Weise wird der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung im evakuierten Strahlrohr minimiert. Der Aufbau der kombinierten Apparatur ist im nächsten Kapitel beschrieben.

Die Heizung wird über ein PID-Steuergerät auf 1K genau konstant gehalten. Für die temperaturabhängigen Messungen wird der zugängliche Temperaturbereich schrittweise durchfahren und nach Erreichen des jeweiligen Sollwertes weitere 5 Minuten gewartet, bevor die Messung gestartet wird. Bei den kombinierten Messungen ist es vorteilhafter, die Temperatur in Form einer Rampe zu verändern, da die Größe des Rheometer-Heizblockes ein sehr langes Einschwingen des PID-Reglers verursacht. Die Messungen wurden typisch mit einer Rampe von $0.1\text{K}/\text{min}$ durchgeführt.

3.3.3 Aufbau der kombinierten Apparatur

Die gleichzeitige Messung der mechanischen Daten der Scherung und Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt einen Einblick in die Kinetik der Orientierungsphänomene der Mikrodomänen während der mechanischen Beanspruchung des Materials. Die etablierte Methode zur Untersuchung ist in Bild 3.4 dargestellt. Sie ist im wesentlichen der Literatur entnommen [87]. Hierbei sind beide Untersuchungen entkoppelt. Nach der rheologischen Messung erfolgt erneut eine Präparation und dann die Kleinwinkelstreuung (SAXS). Will man die zeitliche Entwicklung der Ordnung studieren, muß diese in einer Meßserie zu den verschiedenen Zeiten gestoppt werden und jeweils die mikroskopische Struktur mittels SAXS untersucht werden. Man stoppt gewissermaßen die Kinetik in ihren unterschiedlichen Stadien. Ein wichtiger Vorteil dieser Methode ist: die Proben können an verschiedenen Positionen in allen Raumrichtungen mittels SAXS gemessen werden,

1. Präparation eines Presslings

2. Scherung mit großer Amplitude

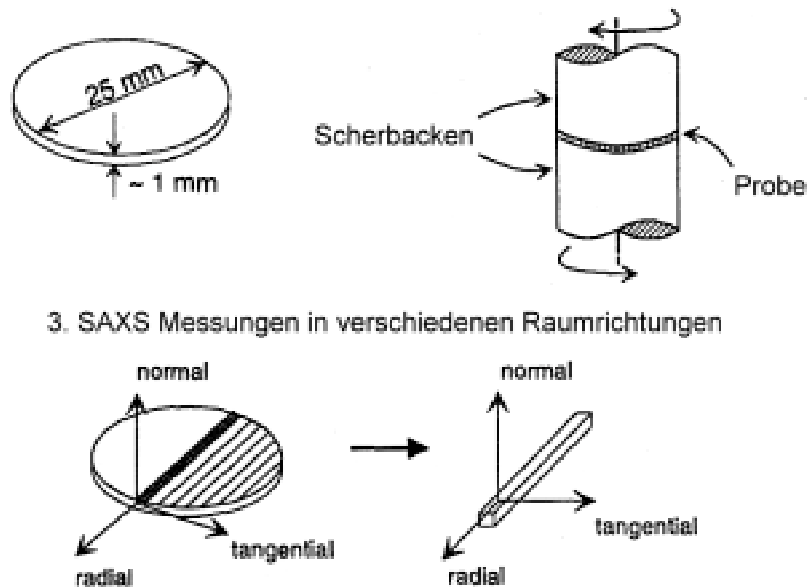


Abbildung 3.4: Scherexperiment mit anschließender Röntgenmessung nach [87].

evtl. können interessante Bereiche nachträglich auch elektronenmikroskopisch untersucht werden. Die Kombination beider Apparaturen ermöglicht eine kontinuierliche Beobachtung der Kinetik an *einer* Probe, d.h. mögliche Unterschiede in der Präparation des Rheometerversuchs fallen weg (siehe 3.2.1), ebenso die eventuellen Veränderungen der Probe vor oder beim Abschrecken, nachdem die Scherung der Probe abgebrochen wurde. Auf derartige Effekte wird im Kapitel 7.3 eingegangen. Für lamellare Systeme sind im wesentlichen zwei verschiedene Orientierungsrichtungen bekannt, die parallele und senkrechte Orientierung der Lamellen zum Scherfeld (vergl. Kap. 1.2.6). Mit einer günstigen Ausrichtung von Rheometer und Röntgenkleinwinkelanlage zueinander sind beide eindeutig voneinander zu unterscheiden (siehe Abb. 1.20).

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung der kombinierten Apparatur mit Konus-Platte-Geometrie. Der Röntgenstrahl passiert das Probenvolumen zwischen Rotor (oberer Zylinder mit Konus) und Stator und wird vom 2D-Detektor nachgewiesen. Mit Hilfe eines Laserstrahles wurde der Röntgenstrahl auf die Mitte des Probenspaltes in vertikaler Richtung einjustiert. Horizontal wurde der Probenort bei $5/6$ des Radius der Scherbacken durchstrahlt. Die Pro-

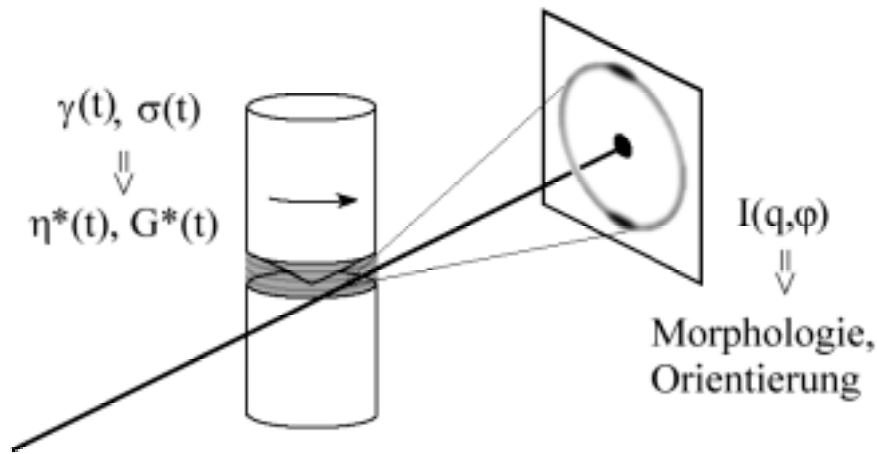


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der kombinierten Apparatur.

bendicke war hierbei etwa 5mm, Effekte der Mehrfachstreuung im Probenvolumen wurden nicht beobachtet.

Für die Messungen wurde der Probenraum innerhalb der Heizung mit einem Stickstoffstrom von ca. $0.5l/min$ gespült. Die Reinheit des Gases war Klasse 4.5. Nachdem der Sauerstoff aus dem Probenraum verdrängt war, wurden die Proben zunächst über T_{MST} erhitzt, um Präparationseffekte zu eliminieren und den Kontakt zwischen der dann flüssigen Probe und der Scherapparatur herzustellen. Die Oberflächenspannung des Polymers sorgte zusätzlich für eine gleichmäßig geformte Probe.

Es wurden Meßserien mit verschiedenen Polymeren durchgeführt, bei konstanter Temperatur beziehungsweise mit Temperaturgradienten von typisch $0,1K/min$. Weiterhin wurden die rheologischen Parameter im zugänglichen Bereich variiert, die Deformation von $\gamma = 0,2 - 1$, die Frequenz von $\omega/2\pi = 0.1 - 1Hz$. Dieser Bereich war limitiert nach unten durch die Winkelaufösung des Rheometers und durch den Weissenberg-Effekt für große Werte von $\gamma \cdot \omega$.

3.3.4 Auswertung

Die zweidimensionalen Streuspektren wurden bei rein temperaturabhängigen Messungen nur nach dem Betrag des Streuvektors ausgewertet, da die Proben keine

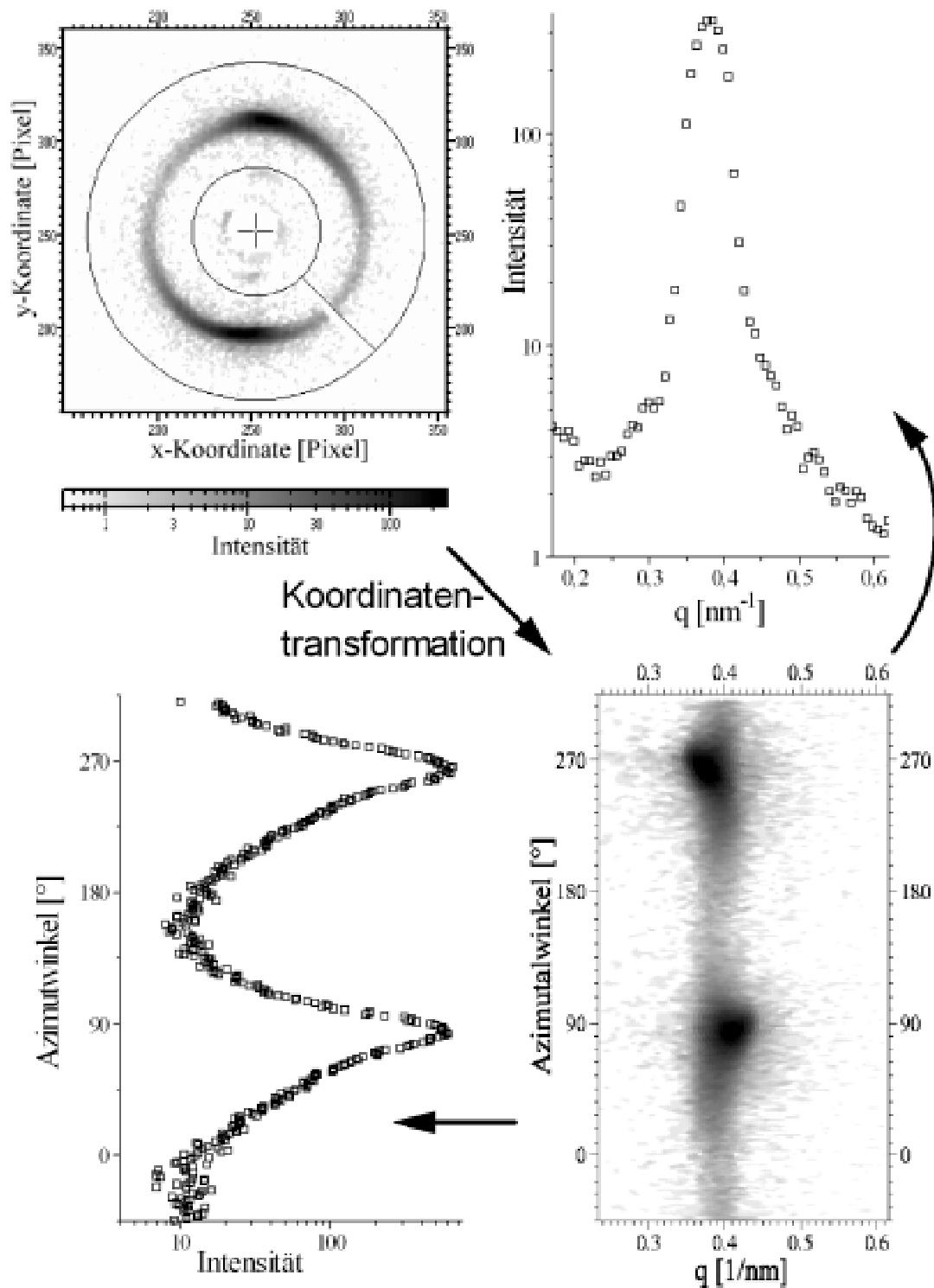


Abbildung 3.6: Auswertung eines zweidimensionalen Streuspektrums: Die gemessene Verteilung (oben links) wird in Polarkoordinaten transformiert und in radialer Richtung in Streuvektoren umgerechnet. Dann wird radial, bzw. azimuthal integriert.

Orientierung der Lamellen aufwies. Bei verscherten Proben wurde diese Auswertung für parallel bzw. senkrecht orientierte Streuanteile separat durchgeführt. Neben dem Betrag des Streuvektors wurde auch die Intensitätsverteilung in azimuthaler Richtung analysiert, um die Lamellenorientierung zu bestimmen. Die Auswertung ist graphisch in Abb. 3.6 dargestellt.

Bestimmung der Lamellendicke

Im phasenseparierten Bereich wurde dem Morphologiepeak der radial gemittelten Streuspektren eine Gaußkurve nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt. Hierbei wurden die q -Koordinate als fehlerfrei und die Intensität mit statistischem Fehler angenommen. Als Intervall zur Kurvenanpassung wurde typisch die Breite bei einem Zehntel des Maximums benutzt. Die verwendete Gaußfunktion hat die Form

$$I_{Gauss}(q) = \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot w} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(q - q^*)^2}{w^2}\right) + U, \quad (3.1)$$

hierbei bedeutet A die Fläche und w die Breite der Funktion, q^* kennzeichnet die Streulänge maximaler Intensität, U ist ein konstanter Untergrund.

Im Bereich der homogenen Schmelze wurde den Spektren die in Kapitel 1.1.4 hergeleitete Leiblerfunktion (Gleichung 1.19) angepaßt. Zusätzlich wurde ein konstanter Untergrund U berücksichtigt (vergl. Abb. 3.7).

In der Umgebung der Mikrophasenseparationstemperatur wurden beide Methoden verwendet und deren Güte jeweils mit Hilfe des Chi-Quadrat-Tests überprüft. In den meisten Fällen konnte als Untergrund eine Konstante angenommen werden. Eine Ausnahme bilden hier schwach streuende Proben, bei denen eine Kurve abgezogen wurde, die dem Streuverhalten des Homopolymers PS angepaßt war. Dies ist exemplarisch in der Auswertung der Daten von P (S-b-B) #24 auf Seite 108 und in Abb. 5.2 dargestellt.

Abbildung 3.7 zeigt einen Fit an ein Spektrum von Probe P (S-b-B) #4 im Bereich der mikrophasenseparierten Schmelze (a) bzw. im Einphasengebiet (b). Der

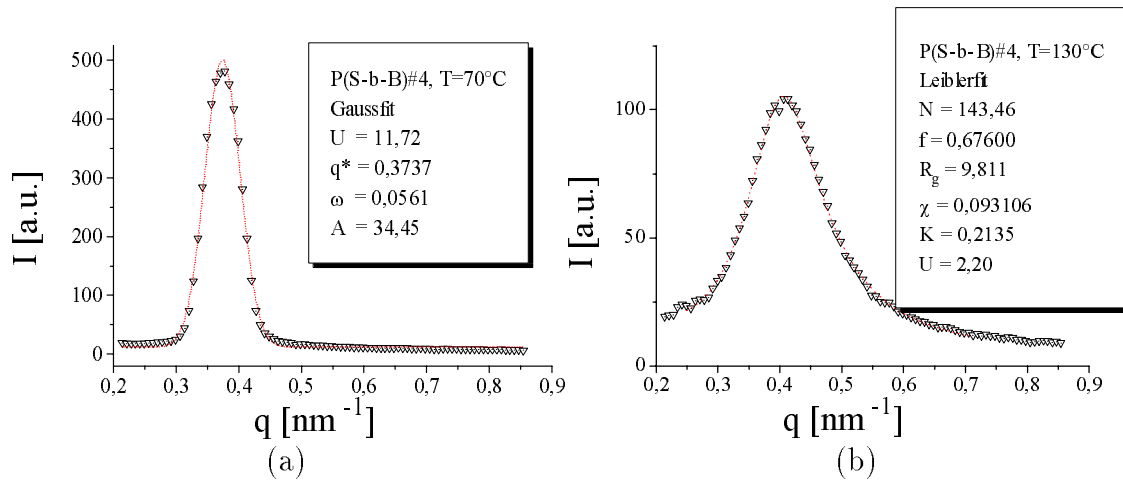


Abbildung 3.7: Gaußfit des Streuspektrums eines mikrophasenseparierten Systems und Leiberfit der Messung an einer homogenen Schmelze.

Untergrund wurde als Konstante angenommen. Die Streukurve ist im Einphasengebiet deutlich breiter und asymmetrischer. Diese Unterschiede werden durch beide Fitkurven wiedergegeben.

Nach theoretischen Betrachtungen [75] wäre für phasenseparierte Diblockcopolymeren näherungsweise ein Lorentzprofil als Streukurve zu erwarten,

$$I_{Lorentz} = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{w^2 + 4(q - q^*)^2} + U \quad , \quad (3.2)$$

die hierbei verwendeten Variablen sind in der Bedeutung identisch mit denen der Gaußfunktion (s.o.). Die Streukurven sind jedoch durch die apparative Auflösung am MPI-P derart verbreitert, daß sich im Chiquadrattest die Anpassung eines Gaußprofils als günstiger erweist. Ein Vergleich mit am ESRF gemessenen Streukurven ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die Abszisse der Spektren ist auf das Intensitätsmaximum der mikrophasenseparierten Messung normiert, insbesondere die am ESRF durchgeführte Messung zeigt höhere Ordnungen. Diese lassen eine Identifikation der mesoskopischen Struktur zu: lamellare Systeme können ein zweites und drittes Maximum bei $2 \cdot q^*$ bzw. $3 \cdot q^*$ zeigen, wenn das Monomerkonzentrationsprofil senkrecht zu den Lamellenebenen nicht ganz sinusförmig ist. Für sehr symmetrische Polymere sollten nur ungerade Ordnungen auftreten. Eine obere Grenze für die Ausprägung der höheren Ordnungen ist durch die Fou-

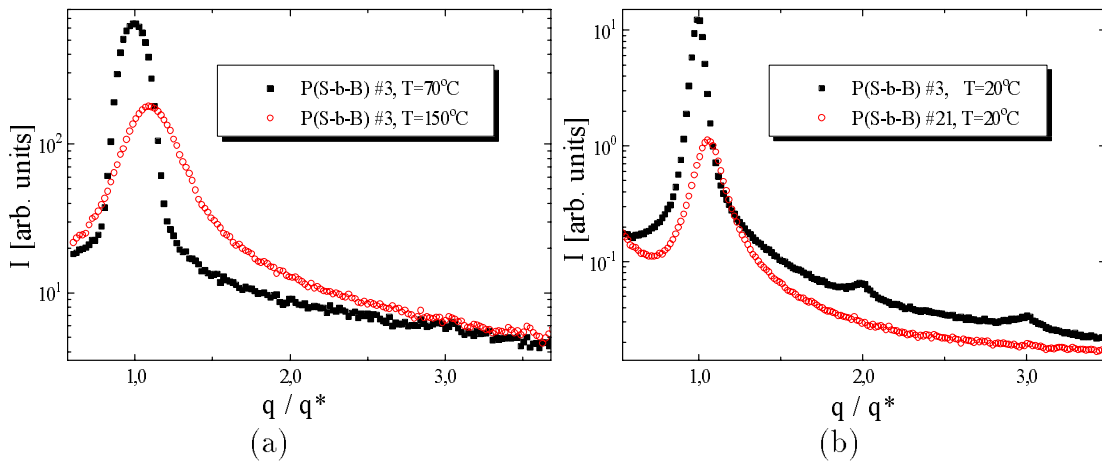


Abbildung 3.8: Vergleich der apparativen Auflösung zwischen (a) MPI-P und (b) ESRF. Es ist jeweils eine Messung im Ein- und Zweiphasengebiet dargestellt, die Unterschiede in der Breite des Maximums sind apparativ bedingt.

rierkomponenten eines Rechteckprofils gegeben. Die höheren Ordnungen sind im *WSL* allgemein sehr schwach ausgeprägt, ihre Nachweisgrenze ist stark von der Auflösung der Apparatur und der Zählstatistik abhängig.

Hexagonale Polymersysteme bestehen aus Stäben des kleineren Polymerblockes, wabenförmig angeordnet in einer Matrix des anderen Polymerblockes. Hieraus ergibt sich ein Strukturfaktor, der ein zweites Maximum bei einem Streuvektor $\sqrt{3} \cdot q^*$ erwarten läßt. Dabei kommt es nicht, wie bei lamellaren Systemen, auf das Konzentrationsprofil der beiden Monomersorten an, der Mikrophasenseparationsübergang ist hier eindeutig durch das Auftreten der höheren Ordnung gekennzeichnet.

Auswertung der azimutalen Verteilung

Die Analyse der Lamellenorientierung wurde modellfrei mit Hilfe statistischer Momente durchgeführt, da die Kinetik des Orientierungsverhaltens zeitweise eine Koexistenz von paralleler und senkrechter Orientierung aufwies. Die azimutale Intensitätsverteilung $I(\varphi)$ wurde durch Integration über $|\mathbf{q}|$ im Bereich des Maximums gewonnen und in Segmente aufgeteilt, die den beiden Orientierungsrichtungen entsprechen (vergl Abb. 3.6 und 3.9, rechts). Der Untergrund an nicht

von der Lamellenstruktur stammender Streuintensität konnte in diesem Integrationsbereich vernachlässigt werden.

Wegen der Punktsymmetrie der Spektren zu ihrem Mittelpunkt wurde über die um 180° zueinander verschobenen Streuteile jedes Spektrums gemittelt, zusätzlich wurde zur weiteren Verminderung des statistischen Rauschens eine Kurvenglättung durchgeführt. Der isotrope Streuteil, von unorientierten Lamellen herrührend, wurde dann abgezogen und die statistischen Momente der resultierenden Orientierungsverteilung bestimmt. Dies sind neben dem Mittelwert \bar{x} und der statistischen Streuung σ die Schiefe:

$$\gamma_1 = \frac{m(x - \bar{x})^3}{\sigma^3} \quad , \quad (3.3)$$

und der Exzeß:

$$\gamma_2 = \frac{m(x - \bar{x})^4}{\sigma^4} - 3 \quad . \quad (3.4)$$

Ein Wert für die Schiefe $\gamma_1 = 0$ entspricht einer symmetrischen Verteilung, der Exzeß $\gamma_2 = 0$ einer Gaußverteilung. Positive Werte von γ_2 stehen für eine steilere Kurvenform mit breiterer Basis und geringerer Breite des Maximums, wie z.B. bei einer Lorentzverteilung.

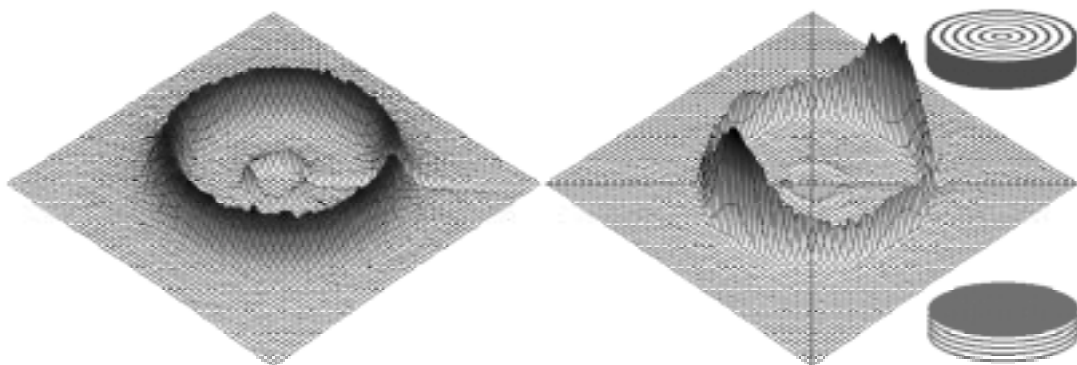


Abbildung 3.9: SAXS einer homogenen P(S-b-B) Diblockcopolymerschmelze (links) bzw. eines mikrophasenseparierten P(S-b-B) Systems (rechts). Dieses weist eine leichte senkrechte Orientierung auf (vergl. Abb.1.20). Neben dem Streuspektrum ist die Zuordnung der Streuteile zu paralleler (unten) und senkrechter Orientierung (oben) dargestellt, die entsprechende Aufteilung der azimuthalen Verteilung ist im Spektrum durch Linien markiert.

3.4 Röntgendetektor

Die vorliegenden Messungen wurden mit einem Röntgennachweissystem (vergl. Abschnitt 3.3.2) der Firma Siemens (bzw. später Bruker AXS) durchgeführt. Parallel dazu wurde ein neuer Röntgendetektor aufgebaut. Die beiden Detektoren sind in Tabelle 3.2 am Ende des folgenden Abschnittes verglichen.

Der Siemens-Detektor ist ein Vieldrahtproportionalzähler, gefüllt mit 4 bar Xenon incl. 10% CH_4 als Löschgas. Die Ortsauflösung erfolgt durch Ladungstrennung und beträgt ca. 0,2 mm. Das Be -Fenster ist sphärisch gewölbt und hat einen Durchmesser von 12 cm. Diese Form ist eine geometrische Anpassung an die Kugelsymmetrie von Streuversuchen und erlaubt den Einsatz für Klein- und Weitwinkelstreuung, da Parallaxeeffekte – bedingt durch die endliche Eindringtiefe der Photonen in das Zählgas – in beiden Fällen auf ein erträgliches Maß reduziert sind. Gleichzeitig verbessert diese Fenstergeometrie die Statik, sie erlaubt einen höheren Betriebsdruck bei geringerer Fensterdicke.

3.4.1 Detektoraufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein zweidimensional ortsauflösender Röntgendetektor mit einer Nachweisfläche von $14 \times 14 \text{ cm}^2$ entwickelt. Er stellt eine Weiterentwicklung früherer, eigener Detektorkonzepte dar [1] und ist komplett aus UHV-tauglichen Materialien aufgebaut.

Der Zähler ist ein mit 3 bar Xenon gefüllter Gasdetektor, nach dem Prinzip einer Vieldrahtproportionalzählkammer aufgebaut. Die Drahtebenen sind auf keramischen Trägern befestigt. Im Vergleich zu früher verwendeten Epoxid-Materialien (G10) als Elektroden geben diese Keramiken keine gasförmigen Stoffe ab und verunreinigen das Zählgas nicht. Hierdurch sind längere Nutzungszeiten möglich, bevor der Detektor neu befüllt werden muß. Ein weiterer Vorteil ist die höhere mechanische Stabilität. Die Steifigkeit der Al_2O_3 -Keramik erlaubt formstabile Elektroden wesentlich größerer Abmessungen. Ein Nachteil dieser Keramiken ist die gute Wärmeleitung, die das Auflöten einzelner Drähte auf die Elektrode

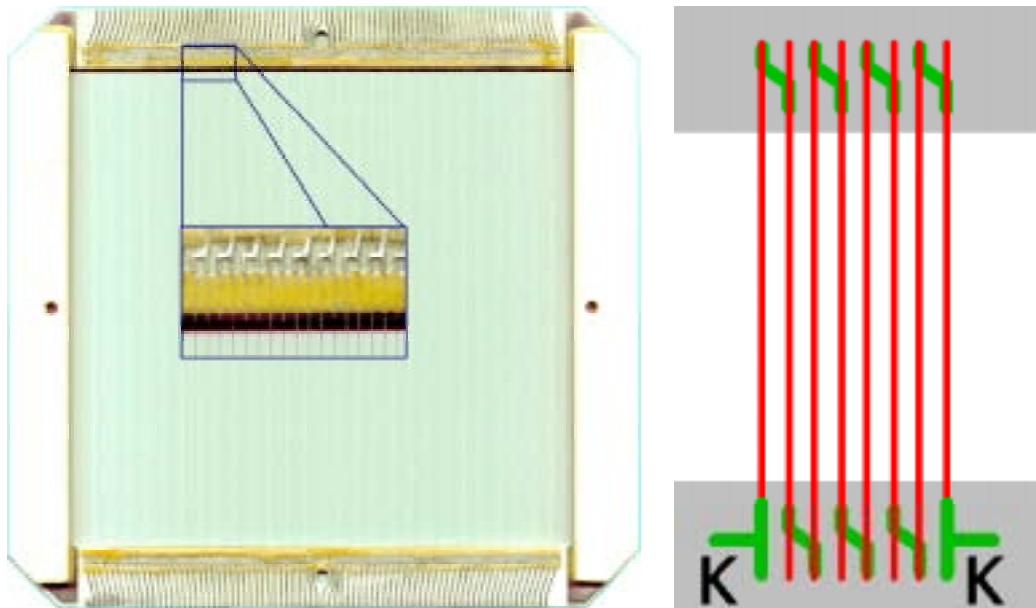


Abbildung 3.10: Aufbau einer Detektorelektrode und Schema der mäanderförmigen Verbindung. Erläuterungen im Text.

unmöglich macht. Daher wurde eine berührungslose Löttechnik entwickelt, bei der alle Drähte, durch eine Schablone ausgerichtet, auf einmal aufgelötet werden konnten. Diese Umstellung war auch nötig, da dieser wesentlich größere Detektor etwa 1500 Lötunkte hat, an denen jeder Draht mit einer Genauigkeit besser $20\mu\text{m}$ ausgerichtet sein muß. Die Kräfte auf die Befestigungspunkte sind sehr groß, jeder Draht ist mit ca. 2 N vorgespannt und auf einer Fläche von etwa $0.3 \times 3\text{ mm}^2$ angelötet. Als Weichlot wurde Zinn-Silber ($\text{Sn}/5\%\text{Ag}$) verwendet, da es gegenüber herkömmlichem Elektrolot eine vierfach höhere Festigkeit besitzt. Nach dem Auflöten wurden die Drähte zusätzlich mit einem vakuumtauglichen Kleber auf die Elektrode geklebt. Dies ist neben der mechanischen Entlastung für die Lötungen auch eine Isolation etwaiger hervorstehender leitender Teile und verhindert so Überschläge zwischen den Elektroden. Der verwendete Kleber besitzt einen hohen Quarzanteil als Füllmaterial und gast nicht aus.

Abbildung 3.10 zeigt auf der linken Seite eine solche Elektrode mit gelöteten und geklebten Drähten. Der Elektrodenrahmen selbst besteht aus 4 Keramikstreifen und ist in den Ecken mit einem UHV-tauglichen Kleber verbunden.

Zur Ortsauflösung wird die Methode der Signallaufzeitmessung in den beiden Kathodenebenen genutzt. Auf der rechten Seite von Abb. 3.10 ist eine schematische Bild der mäanderförmigen Verbindung der Kathodendrähte dargestellt. Durch diese Art der Verbindung durchläuft ein lokal induziertes Signal in beide Drahtrichtungen sämtliche Drähte bis zu den beiden Kontakten (K) an den Enden des Mäanders. Die Gesamtlaufzeit eines Signals durch diese Struktur beträgt etwa 150 ns. In früheren Konzepten wurden die Elektrodendrähte an eine Serienschaltung mehrerer Verzögerungsbausteine (LC-Glieder) angeschlossen, wodurch ebenfalls eine zeitliche Aufteilung der Detektorsignale möglich ist, die zur Ortsbestimmung genutzt werden kann. Hierbei treten jedoch einige Nachteile auf:

- Die elektronischen Bauteile sind in Kunststoff eingegossen und diese Harze geben an das Zählgas verunreinigende Stoffe ab, welche die Standzeit des Detektors limitieren.
- An den Verbindungen zwischen den Verzögerungsbauteilen kommt es zu Signalverzerrungen, die Verzögerungszeiten weichen von den Spezifikationen ab und es kommt dadurch im Detektorbild zu Ortsverzerrungen.
- Die Verzögerungsbauteile sind spannungssicher bis typisch 50V und benötigen eine Erdung. Daher müssen zusätzliche Bauteile im Detektorgas installiert sein, um eine virtuelle Erdung auf Kathodenpotential (typisch $U_{\text{Kath}} \approx 3kV$) zu ermöglichen und bei Überschlügen Spannungsspitzen abzapuffern.

Mit dem Konzept der mäanderförmigen Verbindung der Kathodendrähte kommt man ohne elektronische Bauteile im Detektorgas aus und es ergeben sich keine Impedanzübergänge in der Verzögerungsleitung. Auch ist die Dämpfung geringer und die Signale zeigen wesentlich kürzere Anstiegszeiten. All dies erlaubt es, auch bei diesem vielfach größeren Detektor eine vergleichbare Ortsauflösung von 0,2mm zu erzielen.

Als Zählgas wird Xenon verwendet mit einer Mischung aus 6-8% CO_2 und 2% CF_4 als Löschgas, bei einem Gesamtdruck von 3 bar. Diese Löschgase erfordern ge-

genüber z.B. Methan höhere Feldstärken, sie erzeugen aber keine Ablagerungen an den Elektroden, da sie im Detektorbetrieb nicht durch die im Gas stattfindenden Prozesse polymerisieren.

Der Detektor hat ein ebenes, 2 mm dickes, $15 \times 15 \text{ cm}^2$ großes Eintrittsfenster aus Beryllium, welches in der Mitte zusätzlich abgestützt ist. Diese Stütze dient gleichzeitig als Strahlfänger für den Primärstrahl in der Röntgenkleinwinkelanlage. Bei einer Photonenenergie von 8 keV, wie sie in der Röntgenstreuung verwendet wird, verliert man ca. 30% der Strahlung durch Wechselwirkung mit dem Berylliumfenster. Bei einem typischen Betriebsdruck von 3 bar haben die Photo-

	Eigenbau	Siemens
<i>Be</i> -Fenster	$15 \times 15 \text{ cm}^2$, 2 mm dick, eben	Durchmesser 12 cm, 1 mm dick, gewölbt
Elektrodenaufbau	Keramik-Stack aus Kathode-Anode-Kathode, je 3 mm Abstand zueinander	Macor-Stack aus Kathode-Anode-Kathode, je 3,2 mm Abstand zueinander
Abstand Stack- <i>Be</i> -Fenster	15 mm	$\approx 30 \text{ mm}$
Kathodenaufbau	Reinickeldraht, 0,2 mm Dicke im Abstand von 0,5 mm zueinander gespannt und mäanderförmig verbunden (siehe Abb. 3.10)	Cr/Ni, $\approx 0,4 \text{ mm}$ Abstand, zur Ladungsteilung auf verschiedene Signalleitungen segmentiert
Anodenaufbau	W/Re-Draht, vergoldet, 10 μm Dicke, im Abstand von 1 mm zueinander gespannt	Cr/Ni, 10 μm Dicke, $\approx 1,1 \text{ mm}$ Abstand,
Zählgas	3 bar Xe, incl. 6-8% CO ₂ und 2% CF ₄	4 bar Xe, incl. 10% CH ₄
Betriebsspannungen	$U_{\text{Kathode}} = 3-4 \text{ kV}$, $U_{\text{Anode}} = 7,3-8,3 \text{ kV}$	$U_{\text{Kathode}} \approx 1,5-2 \text{ kV}$, $U_{\text{Anode}} \approx 6-8 \text{ kV}$
Ortsauflösung	$\Delta x, \Delta y \approx 0,2 \text{ mm}$	$\Delta x, \Delta y \approx 0,2 \text{ mm}$

Tabelle 3.2: Vergleich der Detektorkenndaten.

nen eine mittlere Absorptionstiefe von $\lambda = 2,2$ mm. Für die Kleinwinkelstreuung spielen daher Parallaxeeffekte keine Rolle.

Die statistische Verteilung der Photoneneindringtiefe begrenzt die absolute Zeitauf-
lösung des Detektors auf ca. 10^{-7} Sekunden, d.h. die Genauigkeit, mit der
Photonen zueinander oder mit externen Parametern korreliert gemessen werden
können.

Die totale Effizienz des Detektors ist nur durch die Verluste im Eintrittsfenster
limitiert. Die Totzeit erlaubt Raten größer 10^5 Ereignisse pro Sekunde und stellt
keine Begrenzung für typische Streubedingungen an Polymeren im Labor dar.

3.4.2 Auswertelektronik

Zur Aufbereitung der Detektorsignale wird Standardelektronik der Atom- und
Kernphysik in modularer NIM-Technik verwendet [4]. Die Kenndaten der ein-
zelnen Module sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Von der Grundstruktur der
Aufnahmeelektronik her wird das Anodensignal als Start der Vermessung jedes
einzelnen Röntgenquants verwendet. Synchron zu diesen Daten können weitere
Meßgrößen wie Temperatur und Scherzustand digitalisiert und korreliert mit den
Röntgendaten abgespeichert werden. Zu diesem Zweck wird ein Triggersignal aus
dem Anodenzweig ausgekoppelt (externer Trigger), welches die Digitalisierung der

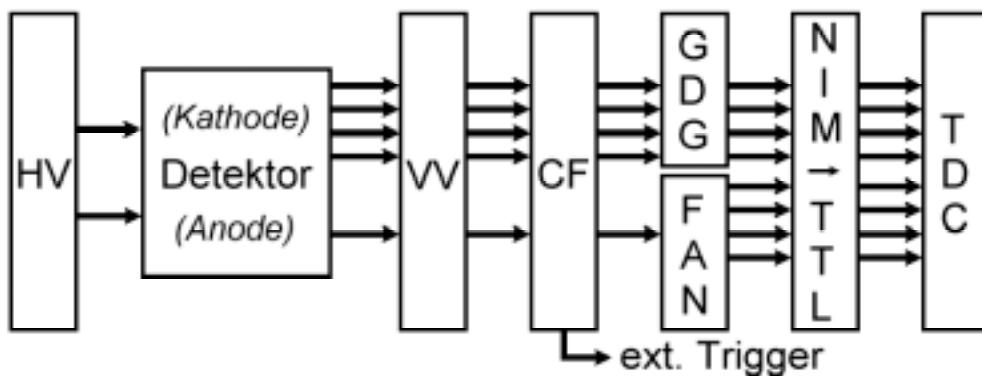


Abbildung 3.11: Schemazeichnung der Datenaufnahmeelektronik. Im oberen Teil ist die Aufbereitung der vier Kathodensignale dargestellt, der untere Teil zeigt die Verarbeitung des Anodensignals. Weitere Erklärungen im Text.

Modul	Hersteller	Kenndaten
Hochspannungs- versorgung	Kiebler	2-fach, strombegrenzt $U = +0.8 \text{ kV}$
Vorverstärker	IKF	$2 \times$ Anode ≈ 600 -fach $\tau_{int} = 5 \text{ ns}$, $\tau_{diff} = 20 \text{ ns}$ $6 \times$ Kathode ≈ 800 -fach $\tau_{int} = 20 \text{ ns}$, $\tau_{diff} = 50 \text{ ns}$
Constant Fraction Diskriminator (CF)	Phillips	fraction: 0,3 $\tau_{Anode} = 5 \text{ ns}$, $\tau_{Kathode} = 20 \text{ ns}$
FAN IN/OUT	Phillips	linear, 4-fach IN/OUT
Gate&Delay Generator	Phillips	4-fach 100 ns - 10 μ s
Pegelkonverter	CAEN	8-fach NIM \rightarrow TTL
TDC-Datenaufnahmekarte	Meilhaus	4-fach 16 bit TDC -16 μ s

Tabelle 3.3: Kenndaten der Elektronikmodule.

zusätzlichen Parameter steuert.

In Abbildung 3.11 ist die Aufbereitung der Detektorsignale schematisch dargestellt. Die Anoden- und Kathodensignale werden über einen am Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt, IKF, gebauten Vorverstärker (VV) in einen fünffach Constant Fraction Diskriminator (CF)² gegeben. Dieser wandelt die analogen in logische Signale. Das Anodensignal wird in einem FAN IN/OUT (FAN) vierfach verzweigt. Die vier Kathodensignale werden in einem Gate&Delay Generator (GDG) verzögert. Alle Signale zusammen werden in einem Pegelkonverter (NIM \rightarrow TTL) für eine TDC-Datenaufnahmekarte im Auswerte-PC (TDC) aufbereitet. Die 4 Anodensignale geben für die Zeitmessungen der 4 Kanäle des TDC den Start, die Kathodensignale den Stopp. Zur Überwachung kann am externen Trigger ein Ratemeter angeschlossen werden.

Weitere Daten zum Aufbau sind in Anhang C zusammengefaßt.

²Die Funktionsweise der verwendeten Module ist in [4] beschrieben.

3.4.3 Datenaufnahme

Als Datenaufnahme- und -analysesoftware für die Detektordaten wird das PC-Programm *CoboldPC*[2, 3] verwendet. Es erlaubt sowohl die direkte (online) Darstellung der Röntgendaten und evtl. weiterer Parameter während der Messung, als auch die Abspeicherung der Röntgendaten mit weiteren Parametern in Form einer Liste von Rohdaten (*Listmode*). Im ersten Fall definiert man Spektren gegebener Größe und digitaler Auflösung *vor* dem Start des Experimentes, bei der Aufnahme werden die Daten in diese Spektren einsortiert. Die zweite Methode speichert jedes einzelne Röntgenquant in der vollen Auflösung der digitalisierenden Module, mit ggf. zusätzlichen externen Parametern. Diese Listmode-Daten können im Nachhinein (offline) auf verschiedene Weise ausgewertet werden, wenn nötig mehrfach, und die Größe und Auflösung der Spektren kann für die Daten optimiert werden.

Ein weiterer Vorteil der Listmode-Datenaufnahme bei periodisch sich wiederholenden Experimenten ist die Möglichkeit, die Daten differentiell nach der Phase der periodischen Parameter aufzulösen und darzustellen. Derartige Techniken wurden in der vorliegenden Arbeit nicht benutzt, die beobachteten Zeitskalen waren im Minutenbereich und konnten mit der konventionellen *time-slicing*-Methode beobachtet werden.

Kapitel 4

Rheologische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden Scheruntersuchungen an zwei Diblockcopolymeren vorgestellt und diskutiert. Die beiden Polymere P(S-b-B) #3 und #4 unterscheiden sich vor allem durch ihre Mikrophasenseparationstemperatur. Mit $T_{\text{MST}} = 129^\circ\text{C}$ für Polymer #3 bzw. $T_{\text{MST}} = 100^\circ\text{C}$ für Polymer #4 liegen die beiden Umwandlungstemperaturen im oberen bzw. unteren Bereich der für Messungen geeigneten Temperaturen zwischen der Glastemperatur des Polystyrolblocks, $T_{G,PS} \approx 75^\circ\text{C}$, und der Temperatur, ab der das Polybutadien vernetzt, $T_{max,PB} \approx 150^\circ\text{C}$.

Das Diblockcopolymer P(S-b-B) zeichnet sich durch einen großen rheologischen Kontrast aus, da die beiden Polymerblöcke sehr unterschiedliche Glastemperaturen aufweisen. Das Polymersystem kann als ein Komposit aus abwechselnd steifen Polystyrolschichten und flüssigen Polybutadienschichten angesehen werden.

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Materialien wurden unter oszillatorischer Verscherung mit kleiner Auslenkung bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen gemessen. Bei großer Deformation ist eine Orientierung des Materials zu erwarten und dies verändert die rheologischen Eigenschaften.

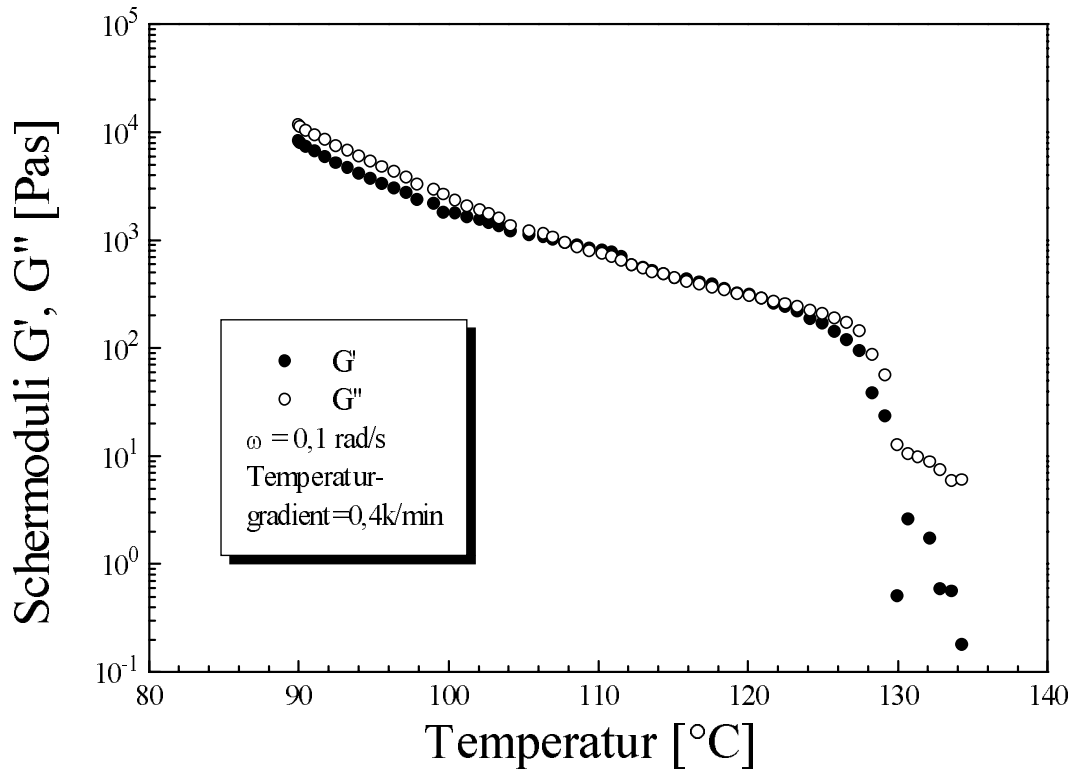
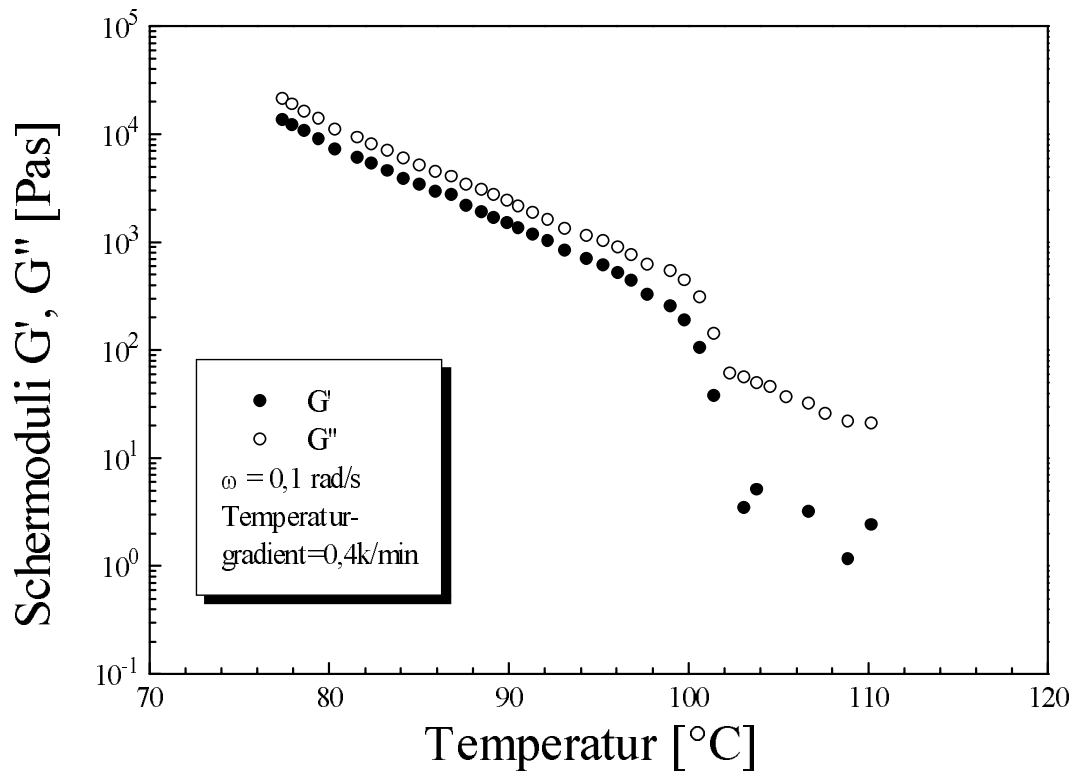


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit von G' und G'' für P(S-b-B) #3.

4.1 Temperaturabhängige Rheologie

Rheologie ist eine vielfach genutzte Methode zur Bestimmung der Mikrophasenseparationstemperatur T_{MST} [5]. Die temperaturabhängigen und frequenzabhängigen Messungen wurden im mechanischen Labor des MPI-P von Herrn *Sheng Wang* an einem Rheometer von Rheometrics, Typ RMS-800 durchgeführt, die Probe war 1mm dick und 25mm im Durchmesser. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Schermodule der Polymere P(S-b-B) #3 und P(S-b-B) #4. Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 0.4K/min, einer Frequenz von 0.1 rad/s und einer Deformation von 2% durchgeführt. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl der plastische als auch der elastische Modul ab. Dies ist auf eine steigende Mobilität insbesondere des Polystyrolblockes zurückzuführen. Das plötzliche Auftreten einer Diskontinuität dieses Verlaufes bei 129 °C für P(S-b-B) #3 und bei 102 °C für P(S-b-B) #4 zeigt die Mikrophasenseparationstemperatur an.

Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit von G' und G'' für P(S-b-B) #4.

Dafür sind zwei Gründe zu nennen: Zum einen ist das Diblockcopolymer oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur eine homogene Schmelze und die Glastemperaturen der Einzelblöcke verlieren ihre Bedeutung. Die Glastemperatur der homogenen Schmelze liegt in der Größenordnung des gewichteten Mittelwertes der Glastemperaturen der beiden Polymerblöcke, entsprechend ist die Viskosität im Vergleich zu der des Polystyrolblockes im phasenseparierten Zustand stark verringert. Der zweite Grund ist das Verschwinden der Mikrophasen als strukturelle Komponente, mit den Körnern als charakteristische Bereiche gleichförmiger Ausrichtung der Mikrostruktur. Von Metallen und Keramiken ist bekannt, daß die Kristallite und Fehlernungen an deren Grenzen eine Schlüsselstellung für die mechanischen Eigenschaften einnehmen [65, 66]. Auch zeigen P(B-b-I) sowie P(EP-b-EE) Diblockcopolymere eine Veränderung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften am Mikrophasenseparationsübergang. Da beide Komponenten in diesen Systemen sehr ähnliche Glastemperaturen haben, ist diese Veränderung

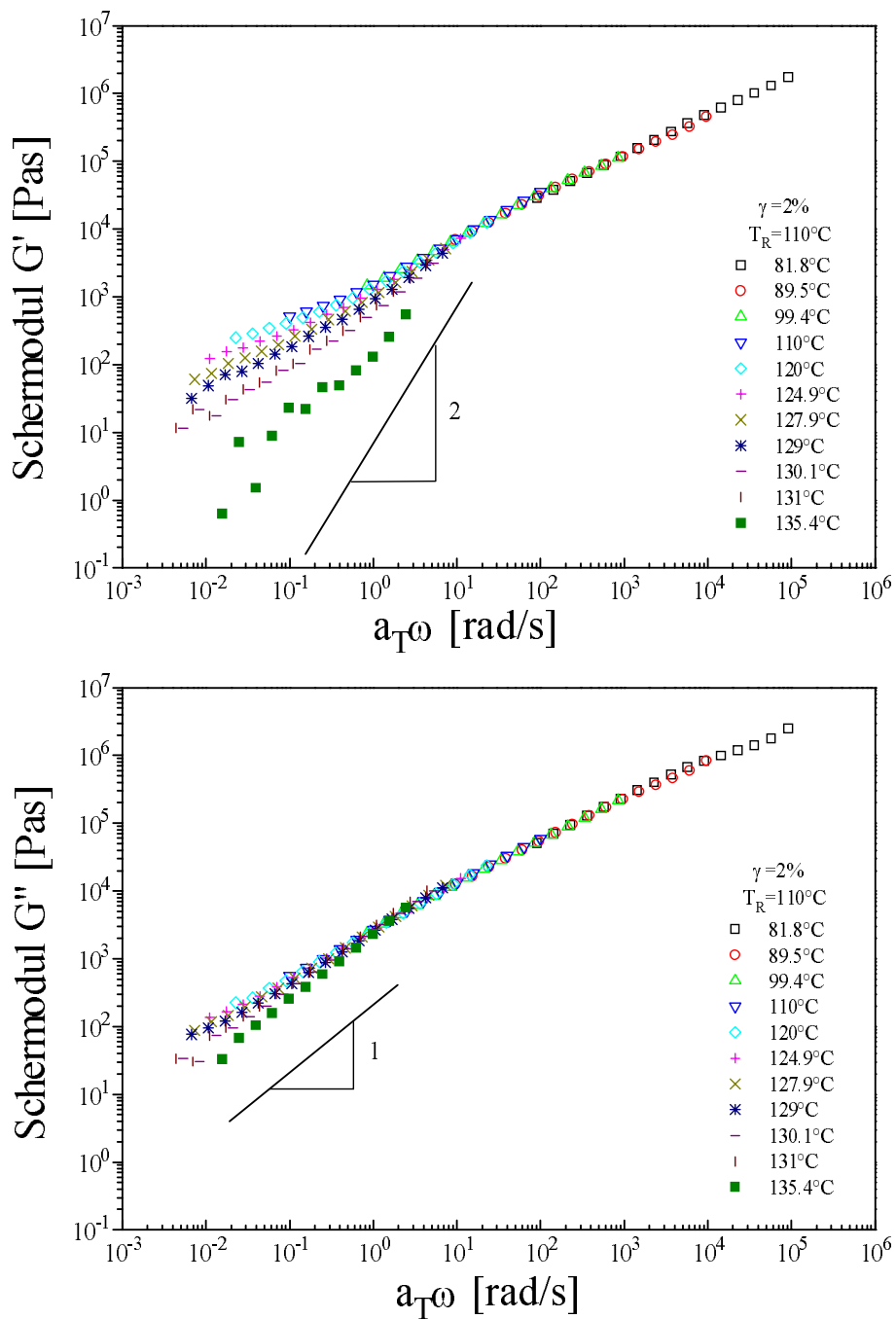
nur durch die Betrachtung der strukturellen Entwicklung zu erklären.

Das Verfahren der temperaturabhängigen oszillatorischen Verscherung zur Bestimmung der Mikrophasenseparationstemperatur testet auch *Han et al* [5] neben weiteren rheologischen Methoden und kommt zu dem Schluß, daß die Methode für stark asymmetrische Diblockcopolymere nicht geeignet ist, da das mechanische Verhalten von der Polymersorte des größeren Blocks dominiert wird. Für symmetrische Proben hingegen ist die Änderung der rheologischen Eigenschaften wesentlich stärker und der Phasenübergang ist eindeutig zu erkennen.

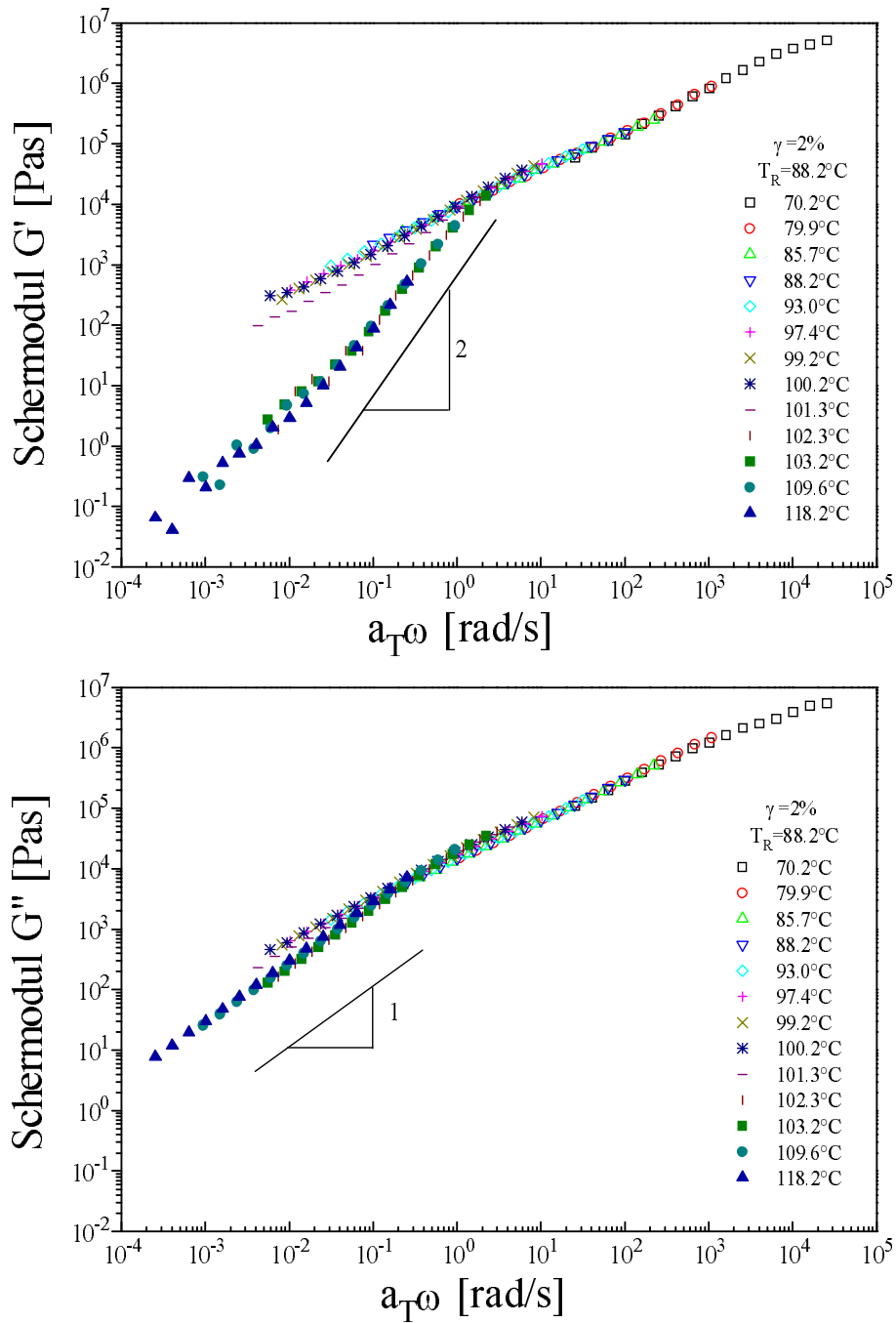
Die Proben wurden mit einer Temperaturrampe von 0.4K/min aufgeheizt. Bedingt durch Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung ist damit eine Genauigkeit in der Bestimmung der Mikrophasenseparationstemperatur T_{MST} von 2K zu erreichen. Die Messungen oberhalb T_{MST} sind stark verrauscht, da die Scherapparatur hier an der Auflösungsgrenze arbeitet.

4.2 Frequenzabhängige Rheologie

Wie in Kapitel 1.2.4 diskutiert, gilt für die rheologischen Eigenschaften eines linearen Polymers eine Frequenz(Zeit)-Temperatur-Superposition (*WLF-Gleichung*), jedoch nicht im Bereich eines Phasenübergangs. Die Mikrophasenseparationstemperatur ist daher durch Testen dieses Superpositionsprinzips bestimmbar. Die folgenden Abbildungen stellen die Anwendung dieses Prinzips auf frequenzabhängige Messungen dar. Die beiden Polymere P(S-b-B) #3 und P(S-b-B) #4 wurden im mechanischen Labor des MPI-P von Herrn *Sheng Wang* an einem Rheometer von Rheometrics, Typ RMS-800 untersucht. Bei beiden Polymeren zeigt sich bei T_{MST} eine stärkere Veränderung im elastischen Modul als im Verlustmodul. Oberhalb von T_{MST} verhält sich insbesondere P(S-b-B) #4 wie eine newtonsche Flüssigkeit: Der elastische Modul folgt der Beziehung $G' \propto \omega^2$, der Verlustmodul $G'' \propto \omega$. Die entsprechenden Steigungen sind in den Abbildungen 4.4 a) und b) eingezeichnet, eine Kurvenanpassung $y = A \cdot x^B$ mit freiem Exponenten ergibt im Einphasenbereich $B \approx 1,9$ bzw. $B \approx 0,98$. Das System

Abbildung 4.3: Masterkurven G' (a) und G'' (b) für P(S-b-B) #3.

P(S-b-B) #3 zeigt eine starke Auffächerung des elastischen Moduls im Bereich der Mikrophasenseparationstemperatur. *Fredrickson und Bates* [89] interpretieren eine ähnliche Aufspaltung an symmetrischem P(EP-b-EE) aus [22] als einen Fluk-

Abbildung 4.4: Masterkurven G' (a) und G'' (b) für P (S-b-B) #4.

tuationseffekt. In diesem Temperaturbereich knapp oberhalb T_{MST} sind Fluktuationen in dem entsprechenden Zeitfenster stabil und stellen für die Scherung einen zusätzlichen Widerstand dar. Bei höheren Temperaturen verschwindet die-

ser Einfluß und das Material verhält sich wie eine Homopolymerschmelze.

Beide Polymersysteme weisen kein Plateau auf, oder zumindest einen Bereich, in dem die ω -Abhängigkeit der Schermodule merklich abflacht. Dies wäre ein Hinweis auf den Einfluß von Verschlaufungen der Polymerketten auf das viskoelastische Verhalten. Demzufolge spielen bei diesen Kettenlängen Verschlaufungen keine Rolle. Allgemein [48, 51] sind solche Effekte erst ab einer Kettenlänge von $N \approx 10^{3...4}$ zu erwarten.

Der Frequenzverlauf der dynamischen Schermodule ist typisch für lamellar mikrophasenseparierte Systeme [89]. Die Signaturen aller weiteren bekannten Mikrophasen unterscheiden sich deutlich von den hier vorgestellten, insbesondere im Niederfrequenzbereich.

Abbildung 4.5 zeigt den Shiftfaktor a_T für die reduzierte Frequenz der Masterkurven in Abb. 4.4 mit einer Datenanpassung nach der WLF-Gleichung (siehe Gleichung 1.46, Seite 45). Die Referenztemperatur $T_R = 88,2^\circ\text{C}$ ergibt die Konstanten $C_1 = 13,5$ und $C_2 = 121,5\text{ K}$. Wie erwartet versagt diese Superposition

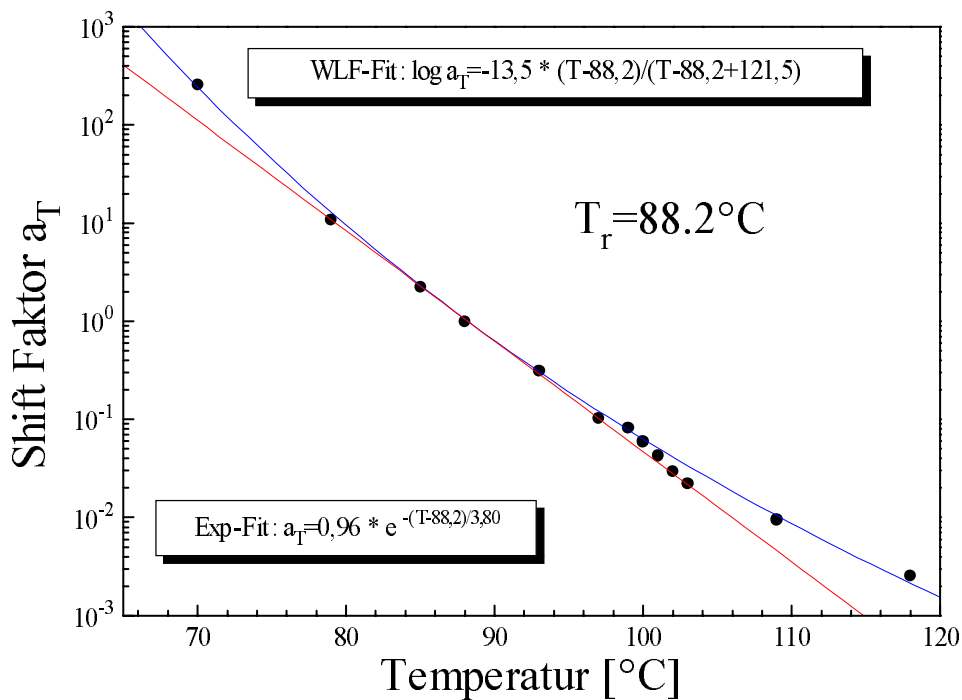


Abbildung 4.5: Shiftfaktor a_T für P (S-b-B) #4.

im Bereich der Mikrophasenseparationstemperatur.

Eine Exponentialfunktion gibt im phasenseparierten Bereich für einen kleinen Temperaturbereich von ca. $20K$ die Daten wieder. Dies ist ausreichend für eine einfache Abschätzung der Superposition im Temperaturbereich typischer Versuchsbedingungen zur Untersuchung von Orientierungsphänomenen. Eine Temperaturerhöhung von $2,6K$ entspricht demnach einer Halbierung der Frequenz.

4.3 Verscherung mit großer Amplitude

Wird das Polymer über ein kritisches Maß hinaus beansprucht, so verändern sich die dynamisch-mechanischen Kenngrößen irreversibel, das Material orientiert sich. Daher wurden die bisher vorgestellten Daten bei einer Deformation von 2% gemessen.

Eine häufig genutzte Methode der Untersuchung von Orientierungsphänomenen ist die oszillatorische Scherung mit großer Amplitude (*LAOS, large amplitude oscillatory shear*) [87]. Abbildung 4.6 zeigt eine solche Messung, durchgeführt in Platte-Platte-Geometrie am Bohlin-Rheometer (vergl. Kap. 3.2.1). Die Probe von $1mm$ Dicke und $10mm$ Durchmesser war vor Beginn der Verscherung über die Mikrophasenseparationstemperatur erhitzt worden und besaß somit keine Vororientierung. Die Experimente wurden im Bereich $15-25K$ oberhalb von $T_{g,PS}$ gemacht, das ist gleichbedeutend mit $\approx 180K$ oberhalb von $T_{g,PB}$. Hieraus resultiert ein starker rheologischer Kontrast. Die zeitliche Entwicklung der Schermodule kann im wesentlichen durch eine Kohlrausch-Funktion, d.h. eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden (gestrichelte Linie):

$$G(t) = G_{rel} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} + G_{fin} \quad . \quad (4.1)$$

Die Zeitkonstante τ liegt im Bereich von 10 min, sie ist für den Speichermodul etwas kleiner als für den Verlustmodul. Der Exponent hat den Wert $\beta \approx 0,75$ und deutet auf einen erhöhten Langzeitanteil der Systemantwort auf die mechanische Belastung hin, im Vergleich zu einer rein exponentiellen Kurvenanpassung

entsprechend einem einfachen Debye-Relaxationsprozeß. Für die spektrale Breite der Relaxation ergibt sich ein Wert von $W \approx 1,5$ Dekaden gegenüber einem $W_{Debye} = 1,14$ für die Debye-Relaxation.

Die Scherparameter, $\omega/2\pi = 1\text{Hz}$, $\gamma = 0,4$, $T = 90^\circ\text{C}$, liegen im oberen zugänglichen Bereich, bei höheren Belastungen kommt es sowohl in Platte-Platte- als auch in Konus-Platte-Geometrie zu einem Ausfließen der Probe, bedingt durch Normalspannungen im verscherten Polymer (*Weissenbergeffekt*, *edge failure*). Bei diesen Scherparametern ergibt sich im Temperaturbereich zwischen 88°C und 98°C eine parallele Orientierung der Probe.

Diese nichtlineare Veränderung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften ist in vielen Aspekten einer Scherverdünnung (Kap. 1.2.5) vergleichbar. Derartige Effekte wurden von *Wilhelm et al.* an Polyisobutylen gemessen, das 10%ig in einem Oligoisobutylen gelöst war [97]. Dabei konnte der Versuch nach einer ge-

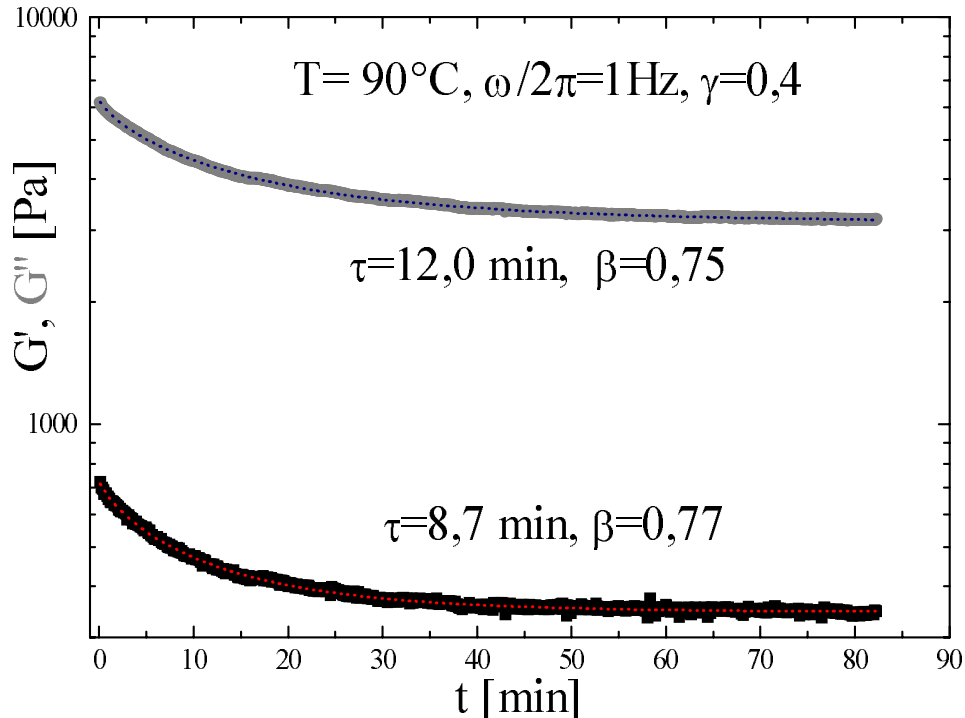


Abbildung 4.6: Oszillatorische Verscherrung mit großer Amplitude (LAOS) an P(S-b-B) #4, eine Kohlrusch-Funktion wurde an die Daten angepasst (gestrichelte Linie).

wissen Ruhephase erneut gestartet werden und die Schermodule waren denen im ersten Experiment vergleichbar, das Ergebnis also reproduzierbar. Die LAOS Messungen hingegen sind in dieser Art nicht reproduzierbar, d.h. ein erneuter Versuchsstart zeigt zwar leicht erhöhte Anfangswerte für die Schermodule, die aber nur in der Größenordnung von 10% von G'_{fin} und G''_{fin} verschieden sind. Eine weitere Analogie besteht in der Veränderung der Systemantwort auf die sinusförmige Scherspannung: in beiden Fällen geht die nichtlineare Veränderung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften einher mit einer Abweichung der gemessenen Scherdeformation von der Sinusform. *Wilhelm et al.* haben in der Systemantwort der oben beschriebenen Polymerlösung ungerade Fourierkomponenten bis zum 17ten Vielfachen der Grundfrequenz nachgewiesen [97], in einem anderen System sogar bis zum 81-fachen der Grundfrequenz [98].

Die Orientierung der Mikrophasendomänen (vergl. Abbildung 1.5) kann im Falle der lamellaren Phase als eine Verteilung der Normalvektoren der Lamellen dargestellt werden. Die Proben besitzen nach der Präparation keine Vorzugsrichtung. LAOS induziert eine Orientierung abhängig von den Scherparametern, meist in paralleler Richtung. Hierbei stehen die Lamellennormalen parallel zum Gradienten des Scherfeldes. Eine „Erholung“ der dynamisch-mechanischen Eigenschaften wie im Falle einer einfachen Scherverdünnung ist daher nicht zu erwarten. Gleichwohl ist Scherverdünnung von vielen Polymeren bekannt und könnte überlagert zu den beobachteten Orientierungsphänomenen auftreten. Die teilweise Erholung der Schermodule deutet zumindest darauf hin.

Kapitel 5

Temperaturabhängige Röntgenstreuung

Es wurden mehrere Polymere mit vorwiegend lamellarer Morphologie mittels Röntgenstreuung untersucht (Tabelle 5.1). Sie unterscheiden sich im Molekulargewicht sowie im Blocklängenverhältnis der beiden Blöcke aus Styrol und Butadien. Neben den hier vorgestellten Daten sind weitere temperaturabhängige SAXS-Messungen in Anhang D zusammengefaßt.

Die Temperaturabhängigkeit der Röntgenspektren wurde mit verschiedenen Heiz- und Kühlzyklen untersucht. Hierbei wurde auch die Schrittweite zwischen 1 und 10 K pro Meßschritt variiert, um die zeitliche Entwicklung des Streuverhaltens nach einer Temperaturveränderung abzuschätzen.

5.1 Symmetrische Diblockcopolymere

In diesem Abschnitt werden Messungen an fast symmetrischen Systemen vorgestellt. Der Volumenanteil variiert von $f_V = 52\%$ bis 68%, die Kettenlänge N von ca. 150 bis 400. Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung an den Systemen P(S-b-B) #3 und #4 im Bereich des Strukturpeaks (oben) und deren Auswertung in der beschriebenen Weise (Kap.

Bezeichnung #	Deuterierung PS:PB Block	T_{MST} [°C]	N	M_w [g/mol]	$f_{V,PS}$	χ	$\sigma(\chi)$
1	D:H	≈ 100	190	15127	0,60		
3	D:H	130	209	16528	0,59	0,05318	
4	D:H	100	146	12287	0,68	0,0917	
21	H:H	80-90	304	22099	0,53	0,03458	0,00007
22	H:H	> 135	316	23040	0,54	–	–
21+22 ¹	H:H	110-115	310	22569	0,54	0,03399	0,00003
24	D:D	< 70	296	25176	0,63	0,04027	0,00012
46	H:H	≈ 135	580	35523	0,25	0,03166	–
48	H:H	≈ 70	446	26972	0,22	0,04722	0,00017

Tabelle 5.1: Charakterisierung der Polymere und χ -Parameter nach Leiblerfit im Einphasengebiet. ¹) Das System #21+22 ist eine Mischung aus den beiden Polymeren # 21 und # 22 im Verhältnis 1:1.

3.3.4). In den oberen Teilbildern ist nur ein Teil der Daten dargestellt, mit einem Temperaturinkrement von jeweils 10K. Beide teildeuterten Polymere zeigen bei $T_{\text{MST}}=130^\circ\text{C}$ bzw. $T_{\text{MST}}=100^\circ\text{C}$ eine deutliche Veränderung des Streuverhaltens: Die Streukurven werden oberhalb von T_{MST} breiter, sie werden asymmetrisch und wesentlich flacher. Die Höhe, Lage und Breite des Intensitätsmaximums ist als Funktion der *inversen* Temperatur in den unteren Teilbildern dargestellt. Diese Form erlaubt einen Vergleich der Daten mit Vorhersagen der *Mittleren-Feld-Theorie*. Im Einphasengebiet ist in der Näherung der Mittleren-Feld-Theorie für die Inverse des Intensitätsmaximums eine Gerade zu erwarten (vergl. Abb. 1.6 und 1.9). Die genaue Lage und Steigung ist durch die eingezeichneten gestrichelten Linien nicht wiedergegeben, sie zeigen jedoch, daß der Verlauf stark von einer Geraden abweicht.

An beiden Polymeren wurden jeweils keine wesentliche Hysterese in der Temperaturabhängigkeit gefunden. Dies wurde mittels Temperatursprüngen unterschiedlicher Schrittweite getestet, bis zu $\Delta T \approx 10\text{K}/30\text{min}$. Die kleinste Iterationswei-

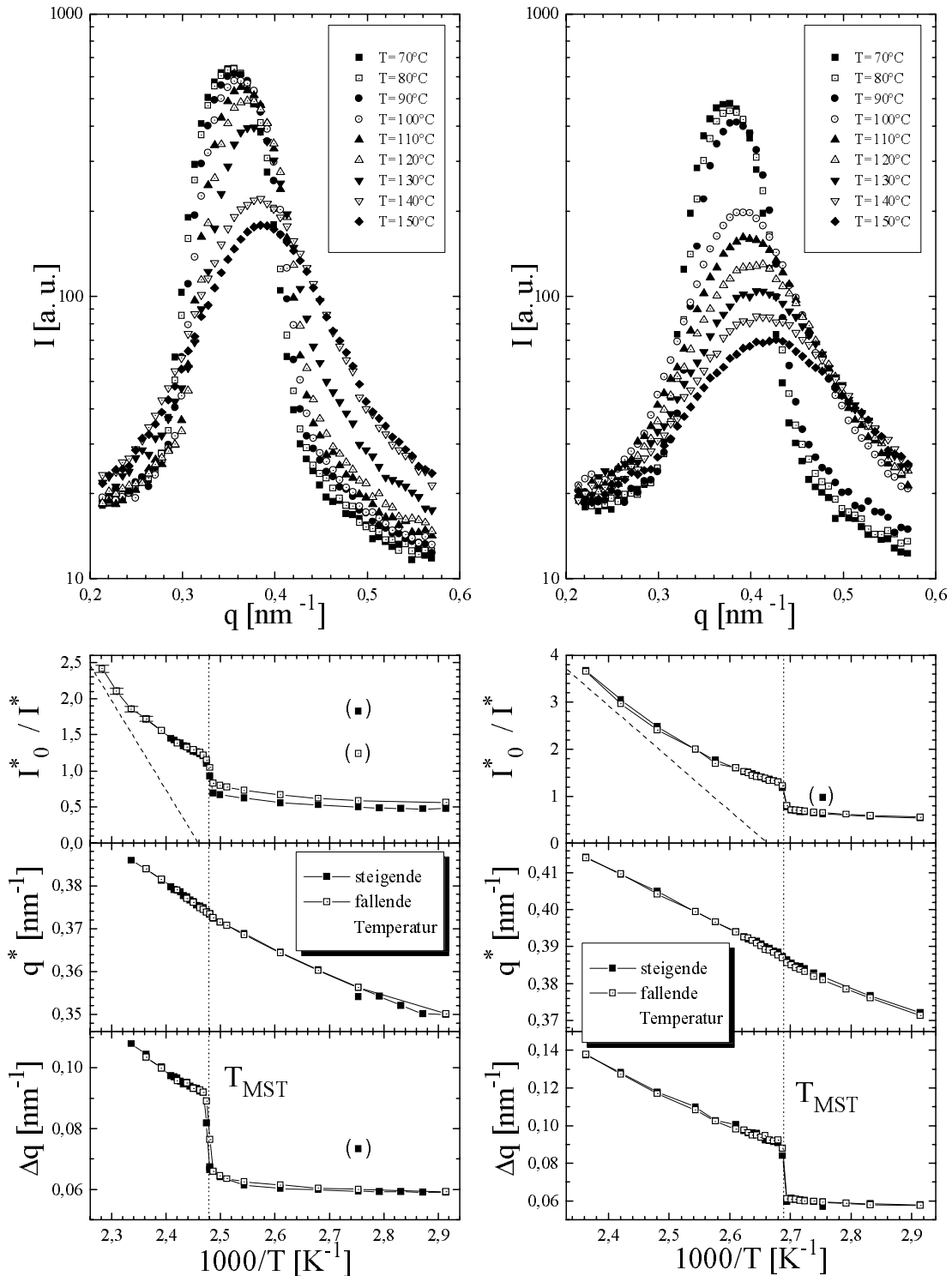


Abbildung 5.1: SAXS an P(S-b-B) #3 (links) und #4 (rechts). Die Streukurven sind oben dargestellt, deren Auswertung unten, I_0^*/I^* ist die Inverse des Intensitätsmaximums jedes Spektrums, normiert auf den Phasenübergang, q^* bezeichnet die Lage des Intensitätsmaximums und Δq die Breite der Intensitätsverteilung. Fehlerbalken sind i.a. nicht eingezeichnet, da die Fehler kleiner als die Größe der Datenpunkte sind.

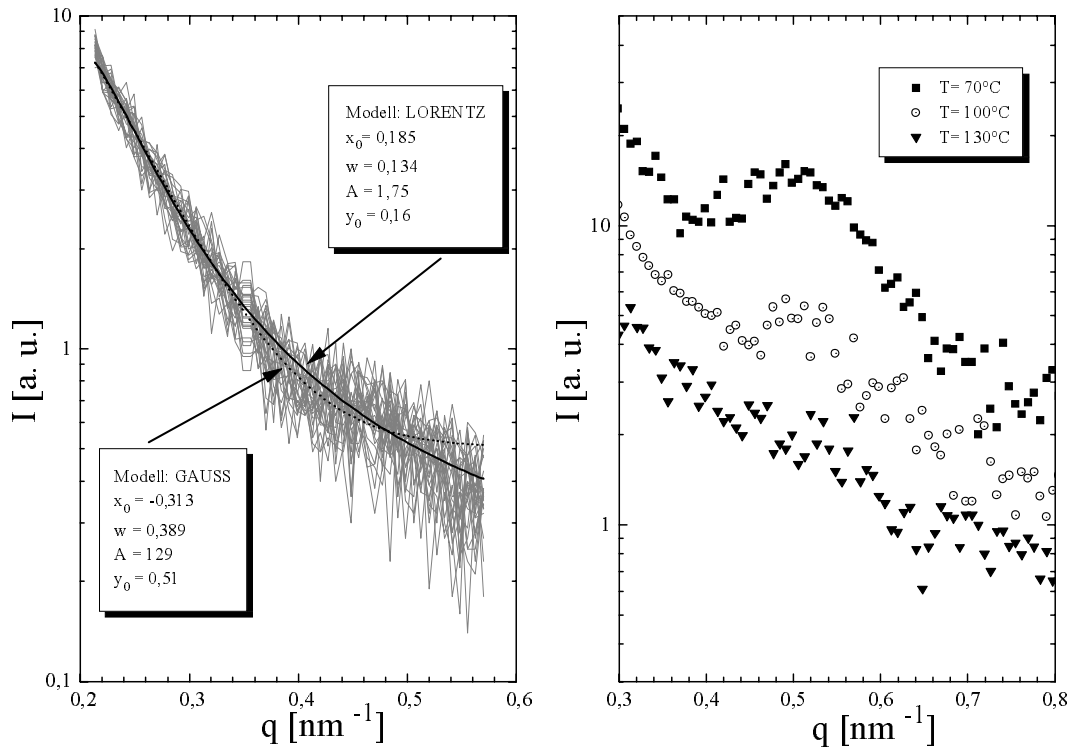


Abbildung 5.2: SAXS an PS Homopolymer (links) und P(S-b-B) #24 (rechts).

te war 1K, zwei aufeinanderfolgende Messungen wurden in diesem Fall mit einem zeitlichen Abstand von minimal $\Delta t = 20 \text{ min}$ durchgeführt.

Abbildung 5.2 stellt die Temperaturabhängigkeit des Homopolymers PS dar, sowie einige Streukurven des volldeutierten P(S-b-B) #24. Das Homopolymer zeigt im Kleinwinkelbereich ein geringes Streuvermögen, eine Temperaturänderung hat keine oder zumindest einen vernachlässigbaren Einfluß auf das Streuverhalten. Die Streukurven sind stark verrauscht, zusätzlich sind Kurvenanpassungen nach Gauß und Lorentz eingezeichnet. Für schwach streuende Polymere wie P(S-b-B) #24 hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Homopolymeranteil der Streukurve abzuziehen. Wie Abbildung 5.2 (links) zeigt, kann dieser als temperaturunabhängig angenommen werden. Im rechten Teilbild sind einige Daten von P(S-b-B) #24 zur besseren Übersicht zueinander in vertikaler Richtung verschoben dargestellt, denn sie überlappen in weiten Teilen und sind stark verrauscht. Die Probe P(S-b-B) #24 ist im gesamten zugänglichen Temperaturbereich im ungeordneten Zustand, d.h. oberhalb T_{MST} . Die Daten konnten mittels Unter-

grundabzug des Homopolymeranteils nach dem Leibler-Modell angepaßt werden. Die sich ergebenden Werte für den χ -Parameter zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit.

Abb. 5.3 zeigt Röntgenspektren zweier vollständig protonierter Diblockcopolymerer. Die Polymere weisen über den gesamten Temperaturbereich einen vergleichbaren, linearen Verlauf für q^* auf, den Streuvektor mit maximaler Intensität. Den Daten ist eine Gerade angepaßt.

Das Streuverhalten von P(S-b-B) #21 (links) ist stark temperaturabhängig, die Form der Spektren i.a. sehr asymmetrisch. Im Gegensatz zu den Polymeren #3 und #4 (Abb. 5.1) ist in Abb. 5.3 kein Sprung im Temperaturverlauf von Maximalintensität und Halbwertsbreite zu erkennen. Der Chi-Quadrat-Test der Leibleranpassung deutet jedoch auf einen Phasenübergang im Bereich $T_{\text{MST}}=80-90^\circ\text{C}$ hin. Anhand der Halbwertsbreite ist ebenfalls zu sehen, daß in diesem Temperaturbereich ein für phasenseparierte Systeme typisches Streuverhalten zu beobachten ist.

Die Streuspektren des Systems P(S-b-B) #22 zeigen eine ganz andere Temperaturabhängigkeit. Die Höhe des Intensitätsmaximums ist fast konstant, ebenso die Halbwertsbreite. Die geringe Breite und die symmetrische Form der Spektren deuten auf einen mikrophasenseparierten Zustand hin. Andeutungsweise sind bei niedrigen Temperaturen höhere Ordnungen des Strukturpeaks bei $2q^*$ und $3q^*$ zu erkennen (nicht abgebildet), das System ist lamellar.

Eine Mischung aus P(S-b-B) #21 und P(S-b-B) #22 zu je gleichen Teilen ergibt ein System mit einer Phasenumwandlung zwischen $T_{\text{MST}}=110-115^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 5.4). In keiner der Messungen an P(S-b-B) #21+22 wurden Hinweise auf Überstrukturen gefunden, daher kann man von einer homogenen Durchmischung der beiden Polymersorten ausgehen [78]. Das Streuverhalten entspricht bei niedrigen Temperaturen dem mikrophasenseparierten Zustand, vergleichbar P(S-b-B) #22, bei Temperaturen oberhalb T_{MST} ähnelt es dem System P(S-b-B) #21. Zusätzlich ist bei T_{MST} ein „Knick“ im Verlauf von q^* zu beobachten. Dieser „Knick“ ist auch an den Systemen P(S-b-B) #3 und #4 zu erkennen, bei P(S-b-B) #21+22

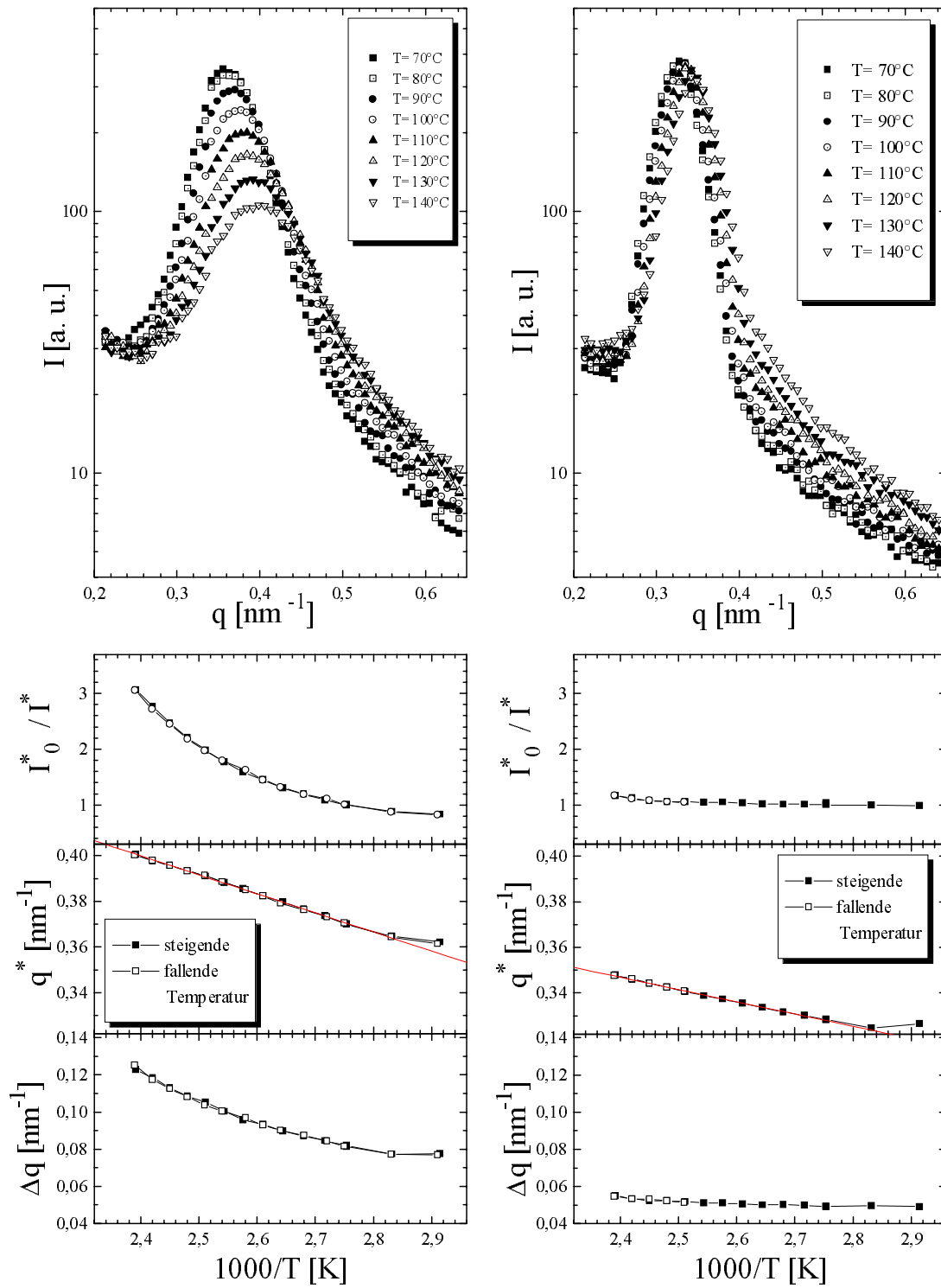


Abbildung 5.3: SAXS an P(S-b-B) #21 (links) und #22 (rechts).

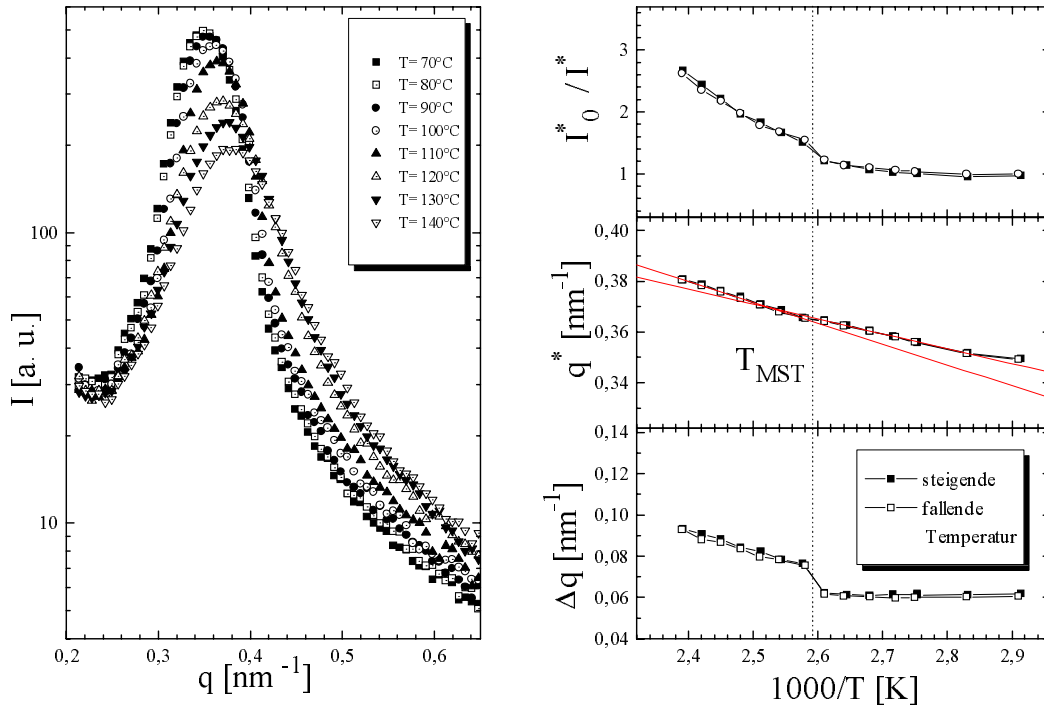


Abbildung 5.4: SAXS der Mischung aus P (S-b-B) #21 und #22.

ist er deutlicher sichtbar, da hier T_{MST} in der Mitte des experimentell zugänglichen Bereiches liegt. Die Bereiche oberhalb und unterhalb T_{MST} lassen sich jeweils durch eine Gerade beschreiben. Die Fitparameter der drei Polymersysteme sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Sie zeigen ähnliche Werte jeweils für das Einphasen- bzw. Zweiphasengebiet.

Die Temperaturabhängigkeit des Systems P (S-b-B) #1 ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Daten zeigt P (S-b-B) #1 keinen Sprung in der Maximumintensität und in der Breite, zumindest nicht in der

Fit-parameter	P (S-b-B)		# 21+22	# 21+22
	# 21	# 22	$T < T_{MST}$	$T > T_{MST}$
a	0,600	0,476	0,518	0,577
b	-83,3	-53,6	-58,8	-82

Tabelle 5.2: Fit-Parameter von $q^*(T)$ für die Systeme #,21, #,22 und #,21+22 aus den Abbildungen 5.3 und 5.4. Die Variablen stehen für die Gleichung $y = a + b \cdot x$.

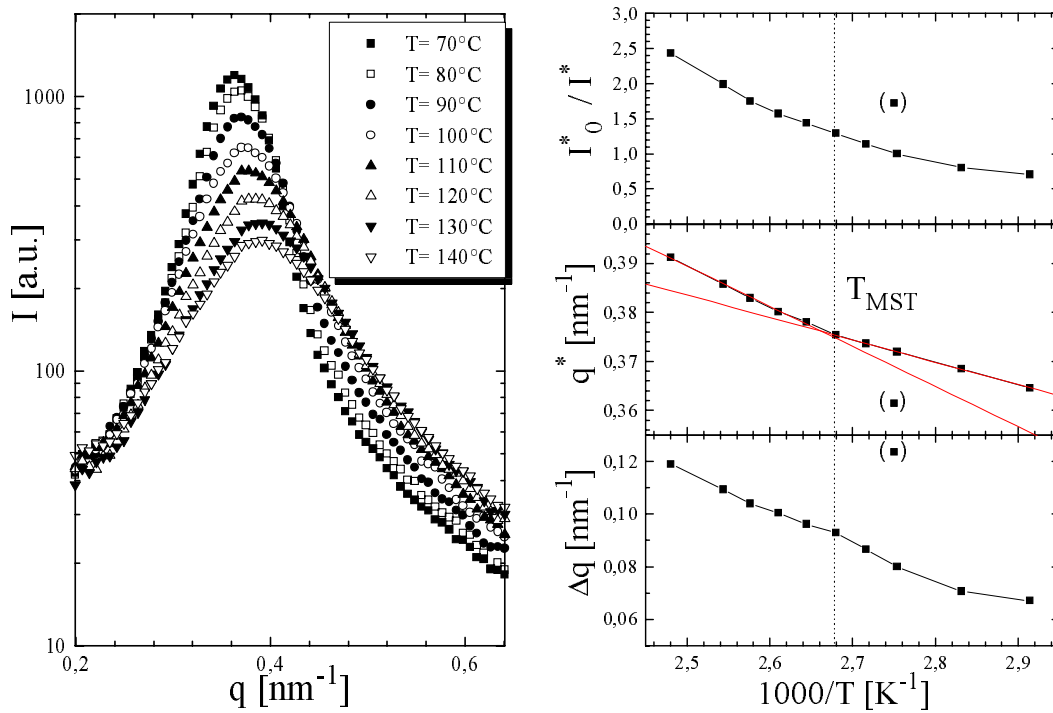


Abbildung 5.5: SAXS an P(S-b-B) #1.

dargestellten Schrittweite der Messungen. Bei geringerer Schrittweite könnte jedoch eine kleine Diskontinuität im Streuverhalten zu beobachten sein. Derartige Unterschiede zwischen verschiedenen Polymersystemen in der Größe dieser Diskontinuität haben auch *Sakamoto et al.* an P(S-b-I) [16] beobachtet. Das Maximum, q^* , zeigt analog zu den bisher vorgestellten Systemen eine Veränderung der Lage, die eine Abschätzung des Phasenumwandlungspunktes zuläßt. Im Bereich der so ermittelten Phasenumwandlungstemperatur weichen auch die inverse Intensität und die Halbwertsbreite des Streumaximums von einem kontinuierlichen Verlauf ab.

5.2 Asymmetrische Diblockcopolymer

Es wurden asymmetrische P(S-b-B) Systeme untersucht mit einem PS-Anteil von $f_v = 0,1 \dots 0,34$. Die asymmetrischen Proben haben alle ein deutliches Nebenmaximum bei einem Streuvektor $\sqrt{3} \cdot q^*$ mit q^* als Streuvektor des Maximums.

Dies identifiziert sie als hexagonal mikrophasenseparierte Systeme. Bei dieser Morphologie sind PS-Stäbe auf einem Wabengitter in einer Matrix von PB eingebettet (siehe Abb. 1.10). Das System P(S-b-B) #46 zeigt einen Mikrophasenseparationsübergang bei $T_{\text{MST}} \approx 125 - 130^\circ\text{C}$.

Das System P(S-b-B) #48 (Abb. 5.7) ist nahezu im gesamten zugänglichen Temperaturbereich eine homogene Schmelze. Das Polymer ist stark asymmetrisch zu Lasten des Styrolblockes, der nur eine Kettenlänge von $N_{\text{PS}} \approx 60$ hat. Die Glastemperatur des PS-Blockes ist dadurch weiter abgesenkt, als es bei den symmetrischen Diblockcopolymeren mit einem T_{MST} der Fall ist. Der zugängliche Temperaturbereich weitet sich bis auf $T_{\text{min}} \approx 60 - 55^\circ\text{C}$ nach unten aus. Im Phasenverhalten ist eine leichte Hysterese bei $T = 60 - 70^\circ\text{C}$ zu beobachten, bei einem Temperaturinkrement von $10\text{ K}/30\text{ min}$. Das Maximum der Streuspektren hebt sich insbesondere bei hohen Temperaturen kaum von der Untergrundstreuung ab, daher haben die Fitparameter eine große Unsicherheit.

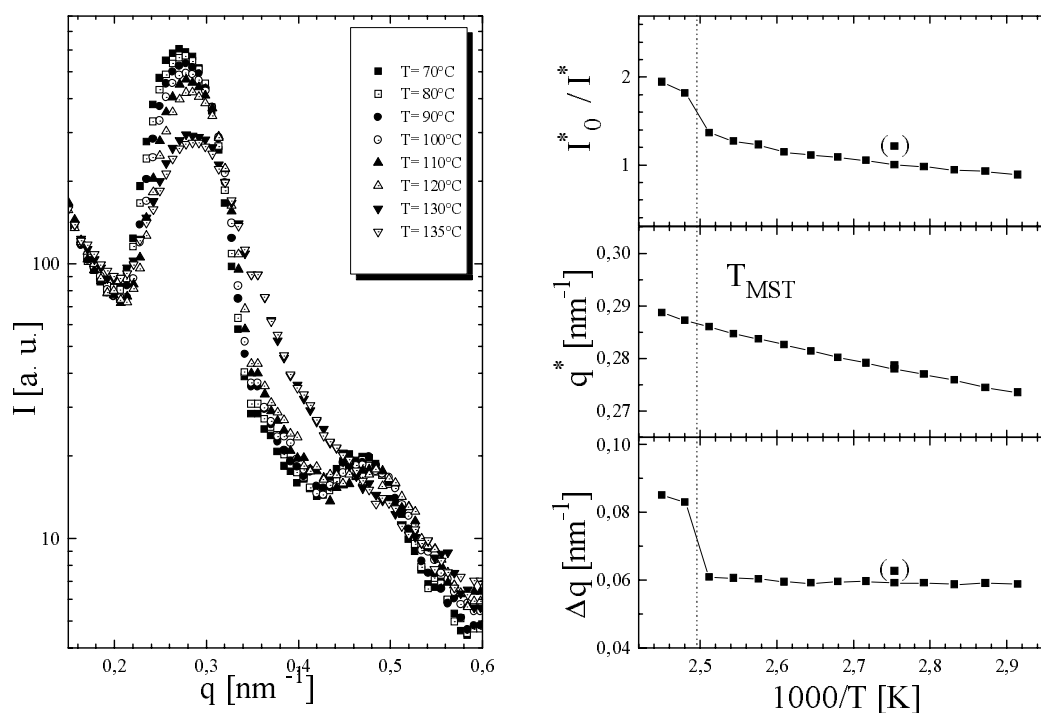


Abbildung 5.6: SAXS an P(S-b-B) #46. Das System ist im Mikrophasenbereich hexagonal geordnet.

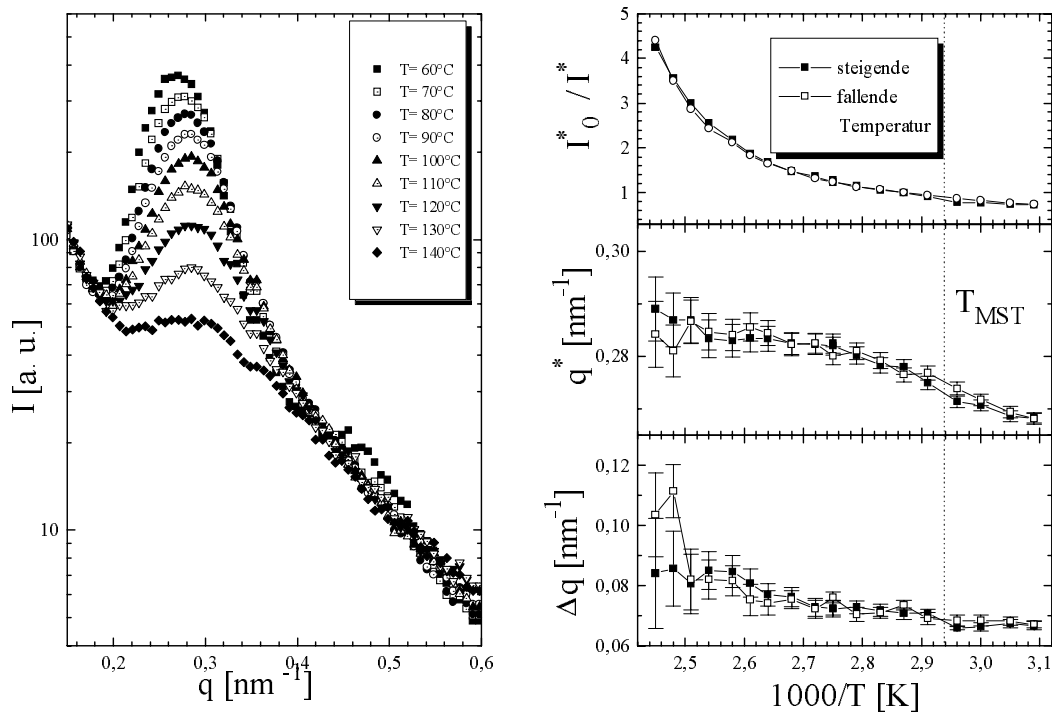


Abbildung 5.7: SAXS an P(S-b-B) #48.

5.3 Diskussion

Temperaturabhängigkeit des Streumaximums q^*

Die Lage des Maximums, q^* , ist für lamellare Systeme sowohl im Einphasengebiet als auch im Bereich der lamellaren Mikrophasen durch eine lineare Funktion der inversen Temperatur beschreibbar. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte ließe eher einen linearen Zusammenhang zwischen T und q^* vermuten. Da der für die Messungen zugängliche Temperaturbereich relativ klein ist, kann man jedoch zwischen beiden Abhängigkeiten nicht unterscheiden. Dieser empirisch gefundene Zusammenhang ist in allen lamellaren Systemen ähnlich, die Steigung der angepaßten Geraden ist in beiden Phasengebieten verschieden, sie überschneiden sich in der Nähe von T_{MST} . Im Mikrophasenseparationsgebiet ergeben sich deutlich niedrigere Werte für die Steigung. Dies steht im Einklang mit den Simulationsergebnissen von Herrn *Pakula* (vergl. Kap. 2.2.1). Hier wurde ebenfalls ein unterschiedliches Temperaturverhalten beiderseits von T_{MST} nachgewiesen, über

einen wesentlich größeren Temperaturbereich als er für P(S-b-B) experimentell zugänglich ist.

Ein vergleichbarer Effekt wurde auch bei P(S-b-MS) gefunden und mit einer Streckung der Ketten im mikrophasenseparierten Bereich erklärt [10]. Je weiter sich das Polymer im Zweiphasengebiet befindet, um so energetisch ungünstiger sind Kontakte zwischen *A*- und *B*-Monomeren, die Grenzschicht zwischen *A*- bzw. *B*-reicher Phase verkleinert sich. Hierdurch werden die Polymerketten hantelförmig deformiert, die Schwerpunkte der beiden Blöcke entfernen sich voneinander, die Gesamtkette ist gestreckt.

Für asymmetrische Systeme konnte dieser Sachverhalt nicht geklärt werden, da nur wenige asymmetrische Proben untersucht wurden und unter ihnen keine Polymere waren, die eine Bestimmung der Steigung der Fitgeraden beiderseits von T_{MST} zugelassen hätte. Im Einphasengebiet ist die Temperaturabhängigkeit von q^* durch eine Gerade beschreibbar.

Allen Ergebnissen gemeinsam ist die Abwesenheit von sogenannten „kritischen“ Wellenvektoren am Phasenübergang. In der unmittelbaren Nähe der Mikrophasenseparationstemperatur befinden sich in den SAXS-Spektren z.B. von *Sakamoto* und *Hashimoto* [16] an lamellarem P(S-b-I) zwei Knotenpunkte links und rechts des Intensitätsmaximums. Innerhalb dieses Bereiches wächst die Intensität I mit zunehmender Phasenseparation an, während sie außerhalb dieses Bereiches sinkt. *Gupta et al.* [7] hingegen konnten an halbverdünnten P(S-b-B)-Lösungen keine solchen „kritischen“ Wellenvektoren finden. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu druckabhängigen Messungen im Bereich der Phasenumwandlung. Wie in *Ladynski et al.* [6] beschrieben, zeigt das Polymer P(S-b-B) #4 in druckabhängigen Messungen solche kritischen Wellenvektoren. Ein detaillierter Vergleich der Druck- und Temperaturabhängigkeit dieses Polymers ist in *De Odo-rico et al.* [46] wiedergegeben.

Thermische Hysterese

Die im System P(S-b-B) #48 gefundene Hysterese im Phasenverhalten ist sehr schwach ausgebildet und wahrscheinlich auf die Nähe zur Glastemperatur des PS-Blocks zurückzuführen. Diese Erklärung liegt nahe, da bei Systemen mit höherem T_{MST} keine Hysterese beobachtet wurde, die größer als die Temperaturungenauigkeit der Apparatur war. Eine Unterkühlung der homogenen Schmelze im Sinne einer Umwandlungskinetik von *Keimbildung und Wachstum* sollte in Systemen mit hohem T_{MST} ebenfalls auftreten, da der Prozeß nicht wie in der Nähe der Glasumwandlung durch die eingeschränkte Mobilität verzögert wird, sondern durch die Inkubationszeit der Keimbildung, d.h. aus thermodynamischen Gründen. *Sakamoto* und *Hashimoto* [17] haben einen derartigen Effekt an lamellarem P(S-b-I) beobachtet. Dieses Polymer mit $M_w = 1,5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ und $f_{V,PS} = 0,44$ hat einen Mikrophasenseparationsübergang bei $T_{\text{MST}} = 100^\circ\text{C}$ und zeigt bei einer Unterkühlung der homogenen Schmelze von $T = T_{\text{MST}} - 2 \text{ K}$ eine Inkubationszeit von nur 400 s. Die thermische Vorgeschichte weicht dabei stark von der der hier vorgestellten Messungen ab, denn die Autoren springen ausgehend von einer hohen Temperatur aus innerhalb einer Minute auf eine Temperatur knapp oberhalb T_{MST} , nach der Stabilisierung der Temperatur dann in einem zweiten Schritt auf die Zieltemperatur. Hierdurch ist das Material frei von größeren Fluktuationen. Die schrittweise Annäherung an T_{MST} bei den hier vorgestellten Messungen stellt eine andere thermische Vorgeschichte dar, möglicherweise können sich dadurch Fluktuationen kritischer Größe nach Unterschreiten der Mikrophasenseparationstemperatur schneller bilden.

Vergleich Simulation – Experiment

Die Renormierung des Phasenverhaltens, wie sie von Schweizer *et al.* für einen Vergleich seiner Ergebnisse mit denen der feldtheoretischen Berechnungen von Leibler/Fredrickson/Helfand/Binder benutzt wurde (vergl. Kap.1.1.5), konnte zur Kompensation des Kettenlängenunterschiedes zwischen simulierten Polymeren ($N = 20 - 40$) und den im Experiment verwendeten ($N \approx 150 - 600$) benutzt

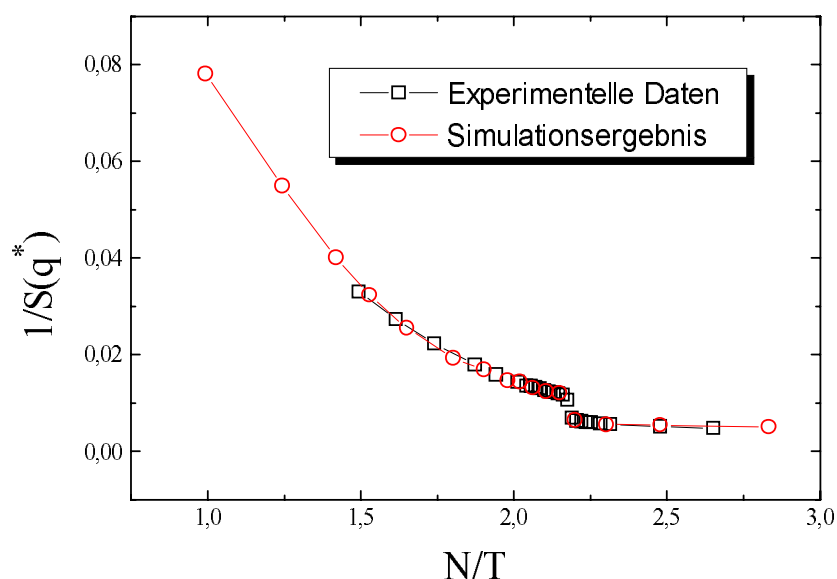


Abbildung 5.8: Vergleich der nach Schweizer renormierten Meßergebnisse von P(S-b-B) #4 mit der MC-CMA-Simulation von Pakula ($N = 20$).

werden. Abb. 5.8 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für die Streufunktion $S(q)$ nach der Renormierung. Diese gleicht den Verlauf von $S(q)$ nur im Einphasengebiet an, da Schweizer nur in der homogenen Phase die Streufunktion berechnen kann. Abb. 5.8 zeigt jedoch auch über diesen Phasenbereich hinaus eine Übereinstimmung. Dies deutet auf eine konsistente Abbildung der molekularen Phänomene in der Simulation hin.

Alterungseffekte des Polymersystems

Die Zugabe von Antioxidanz zeigte keine Veränderung des Phasenverhaltens und insbesondere keinen Intensitätsanstieg für Streuvektoren $q \rightarrow 0$. Der zugängliche Temperaturbereich erweiterte sich durch die Zugabe von Antioxidanz um etwa 20 K auf maximal $T=150^\circ\text{C}$. Alterungseffekte der Proben in bezug auf T_{MST} wurden nicht beobachtet, selbst nach intensiver Bestrahlung über einen Zeitraum von über 20 Std, hatte sich T_{MST} nicht verschoben. Bei Temperaturen oberhalb von $T=150^\circ\text{C}$ wurde eine kontinuierliche Abnahme der Streuintensität im gesamten Kleinwinkelstreubereich beobachtet, die Probe vernetzte. Der höchste Wert

für die Polydispersität einer temperaturabhängig gemessenen Probe, die nicht über $T=150^\circ\text{C}$ erhitzt wurde, war $M_w/M_n \approx 1.14$. Bei dieser Probe war keine Verschiebung von T_{MST} zu beobachten.

Diskussion des χ -Parameters

Die Analyse der Daten mit Hilfe der Kurvenanpassung der Leiblerschen Streukurve liefert ein uneinheitliches Bild für den Wechselwirkungsparameter χ . Dies gilt sowohl für die Absolutwerte der einzelnen Polymersysteme als auch für seine Temperaturabhängigkeit. In Abbildung 5.9 sind die so gewonnenen Daten für einige Polymersysteme dargestellt, weitere Absolutwerte von χ (ohne Temperaturabhängigkeit) sind in den Tabellen 5.1 und D.1 zusammengefaßt. Diese Diskrepanz von Experiment und Theorie läßt sich zu einem geringen Teil durch Meßunsicherheiten von f und N erklären. Wesentlich scheint die ungenaue Beschreibung des Phasenverhaltens in der *Mittleren-Feld*-Beschreibung von Leibler, die in die Fitkurve eingeht. Der Einfluß von Fluktuationen auf die Phasenumwandlung wird durch das Modell von Leibler nicht vollständig beschrieben, daher können auch die Kurvenanpassungen nach dem Leiblermodell dies nicht leisten. Vielmehr ergeben sie bei T_{MST} für $N \cdot \chi$ Werte, wie sie Leibler für die Spinodale berechnet hat. Weiter im Einphasengebiet ist der Einfluß der Fluktuationen vernachlässigbar, hier sollten die Leiblerfits die Daten gut beschreiben.

5.4 Phasendiagramm

Das Diblockcopolymer Poly-(Styrol-*block*-Butadien) zeigt in Abhängigkeit vom Volumenanteil der beiden Polymerblöcke und der Moleküllänge unterschiedliche Phasenzustände (Abb. 5.10). Für das sehr ähnliche System P(Styrol-b-Isopren) ist das Phasendiagramm bereits recht genau vermessen (*Bates et al.* [69]). Es zeigt im Gegensatz zur Leiblertheorie etc. eine starke Asymmetrie im Auftreten der verschiedenen Morphologien (vergl. Kap. 1.1.6). Dies steht im Einklang mit den hier vorgestellten Ergebnissen. Die in Kap 1.1.6 als „Komplexe Phasen“ be-

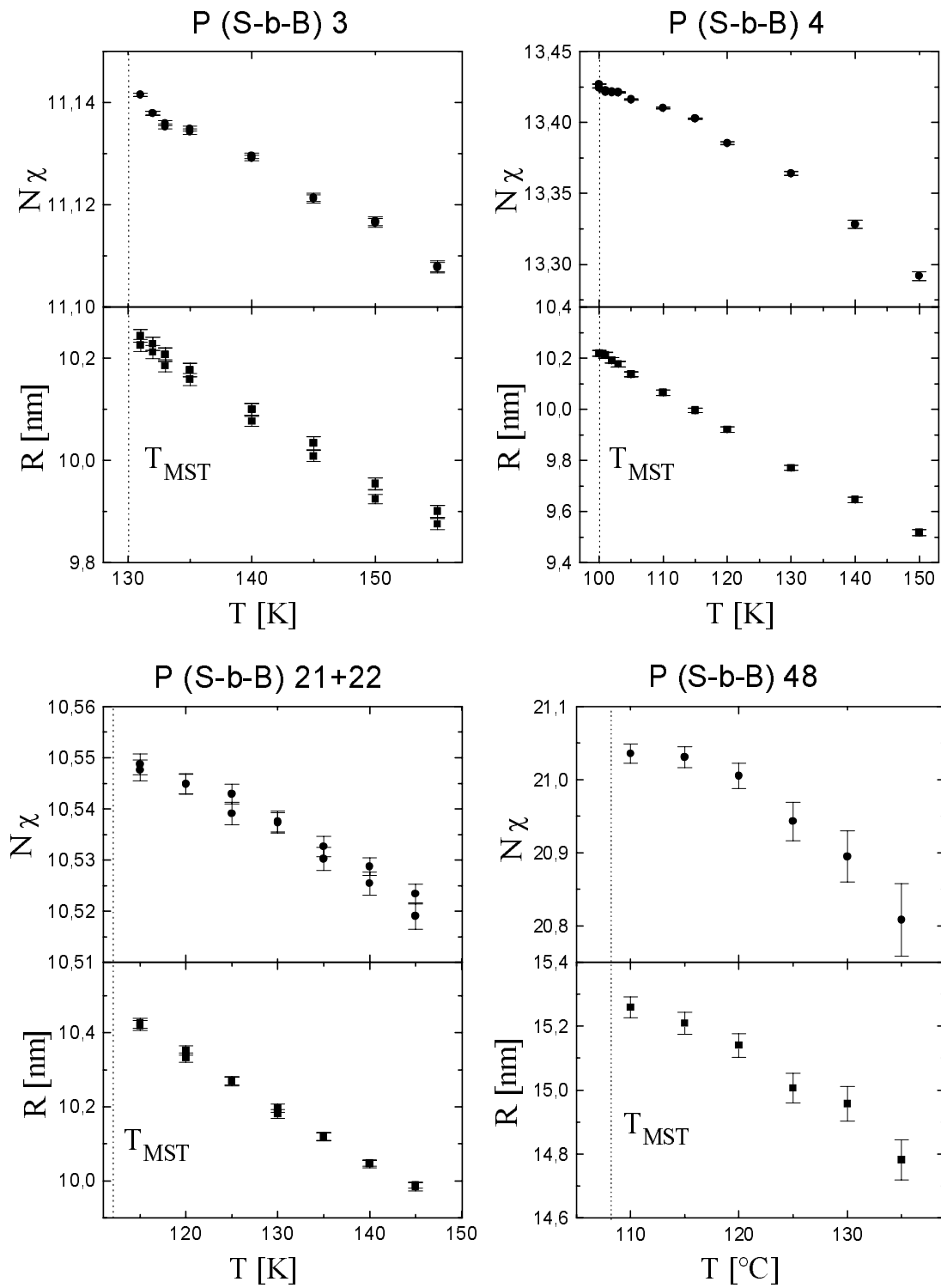
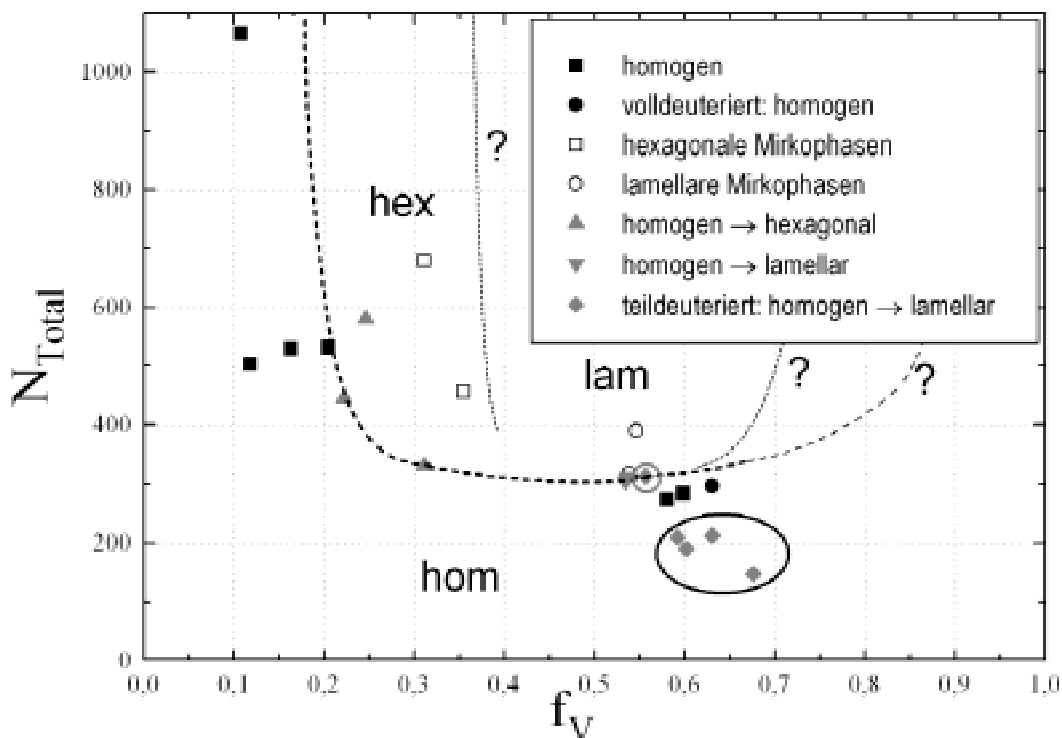


Abbildung 5.9: Leibler Fitparameter an P(S-b-B) #3, #4, #21+22 und #48 im Einphasengebiet.

zeichneten Morphologien konnten nicht identifiziert werden.

Der Mikrophasenseparationsübergang der hexagonalen, asymmetrischen Proben trat bei höheren Molekulargewichten auf, als bei den lamellaren, nahezu symmetrischen Systemen. Bei sehr geringen Volumenanteilen von PS ($f_v = 0,1 - 0,2$) ist auch bei diesen höheren Molekulargewichten kein Mikrophasenseparationsübergang aufgetreten, für $f_v = 0,1$ ist sogar bei dreifacher Kettenlänge kein Phasenübergang zu beobachten. Das System P(S-b-B) scheint ein asymmetrisches Phasendiagramm zu haben, da eine lamellare Probe mit einem PS-Anteil von $f_v = 0,67$ auftritt, während eine Probe mit $f_v = 0,34$ eine hexagonale Struktur aufweist.

Weiterhin ist der Einfluß der Deuterierung sehr groß: wenn ein Block des Polymers deuteriert ist, tritt der Mikrophasenseparationsübergang bei kleineren Ket-



chen versehenen Phasengrenzen konnte durch die vorhandenen Proben nicht bestimmt werden. Komplexe Strukturen, wie in Abb. 1.10 theoretisch vorhergesagt, wurden nicht gefunden. Die eingekreisten Polymere sind teildeuteriert.

tenlängen auf, als für volldeuterte Proben mit vergleichbarem Kettenlängenverhältnis. Das deutet auf eine erhöhte Unverträglichkeit zwischen den beiden Blöcken durch die Deuterierung hin. In Abbildung 5.10 sind die teildeuterten Proben durch einen Kreis markiert. Sie liegen in einer Region mit deutlich niedrigerem N_{Total} . Die Abweichung ist systematisch und entspricht einer Erhöhung des χ -Parameters um etwa 25%. Die einzelne durch einen Kreis markierte Probe ist eine Mischung aus einem volldeuterten und einem vollprotonierten Diblockcopolymer, d.h. die Unverträglichkeit zwischen den Blöcken wird hier durch die Deuterierung nicht erhöht. Wie zu erwarten reiht sich dieses Polymer in die Ergebnisse für die vollprotonierten Systeme ein. Weiterhin ist eine volldeuterte Probe mit höherem N_{Total} oberhalb der teildeuterten Systeme zu finden und zeigt damit ein zu den vollprotonierten konsistentes Phasenverhalten.

Zusammenfassend kommt man zu dem Schluß, daß der Einfluß der Deuterierung sich auf die Polymere beschränkt, bei denen nur ein Block deuteriert ist. Nur in diesen Fällen ist die Unverträglichkeit zwischen den Polymerblöcken erhöht. Der Effekt scheint bei diesem System besonders ausgeprägt, allgemein wird die Deuterierung häufig zur Kontrastierung von Polymeren für Neutronenstreuexperimente eingesetzt, in der Annahme, daß der Deuterierungsgrad das Verhalten nicht beeinflußt. *Bartels et al* [10] hat an teildeutertem P(S-b-pMS) einen Mikrophasenseparationsübergang bei $T_{MST} = 180^\circ C$ gemessen. Dieses System ist nur sehr schwach unverträglich, es hat ein Molekulargewicht von 230 kg/mol, d.h. $N_{Total} \approx 2 \times 10^3$. Hierbei ist davon auszugehen, daß die Deuterierung keine starke Erhöhung der Unverträglichkeit bewirkt, da das System sonst bei dieser Kettenlänge mikrophasensepariert wäre.

Kapitel 6

Transmissionselektronenmikroskopie

Vor allem die Polymere P(S-b-B) #3 und P(S-b-B) #4 wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Grenzflächen zwischen den Mikrodomänen von Polystyrol und Polybutadien sind in den Aufnahmen allgemein sehr unscharf, unabhängig von der Probenpräparation. Dies kann im Einzelfall durch schräge Ausrichtung der Lamellen zum Elektronenstrahl erklärt werden, da die Probendicke 2-3 Lamellenschichten entspricht. Daher wurden auch durch Scherung vororientierte Proben untersucht, deren Lamellen eine Vorzugsorientierung haben.

Abbildung 6.1 zeigt eine TEM-Aufnahme an P(S-b-B) #3 im bright-field Modus bei 80 kV gemessen wurde. Die Probe war mit $\omega = 1 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0,5$ über 5 Stunden geschert worden. Die Diagramme rechts sind Schnitte an den mit 1) und 2) markierten Stellen. Dieser Bereich wird einem Korn zugerechnet, das zur Mitte hin leicht verkippt ist. Der Kontrast zwischen den Mikrodomänen ist bei Schnitt 1) im Bild nicht zu erkennen. Das zugehörige Helligkeitsprofil zeigt jedoch deutlich eine periodische Struktur, die die These der verkippten Lamellen unterstützt. Im Bereich 2) sind die Lamellen sehr gut parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet. Der Schnitt zeigt ein nahezu sinusförmiges Helligkeitsprofil.

Die gepunktete Linie ist eine Sinus-Anpassung an die Daten.

Die beobachtete sinusförmige Schwankung in der Polymerzusammensetzung steht im Einklang mit der thermodynamischen Nähe zum Phasenübergang, das Material ist im *WSL* (Bereich schwacher Entmischung, siehe Kap. 1.1.3). Für das Konzentrationsprofil der Monomere wird hier ein sinusförmiger Verlauf vorhergesagt.

Eine genauere statistische Analyse der räumlichen Verteilung ist mit Hilfe einer zweidimensionalen Fourieranalyse dieser TEM-Aufnahme möglich. Abbildung 6.2 zeigt eine Fourieranalyse von Abbildung 6.1. In der Helligkeitsverteilung herrscht eine Raumfrequenz vor, der in der TEM-Aufnahme eine Distanz von 12 Pixeln entspricht. Bei isotroper Verteilung der Lamellenorientierung im Diblockcopolymer wäre eine gleichförmige azimutale Verteilung der Raumfrequenzen zu erwarten. Die Abbildung zeigt deutlich eine Vorzugsrichtung, die die Orientierung

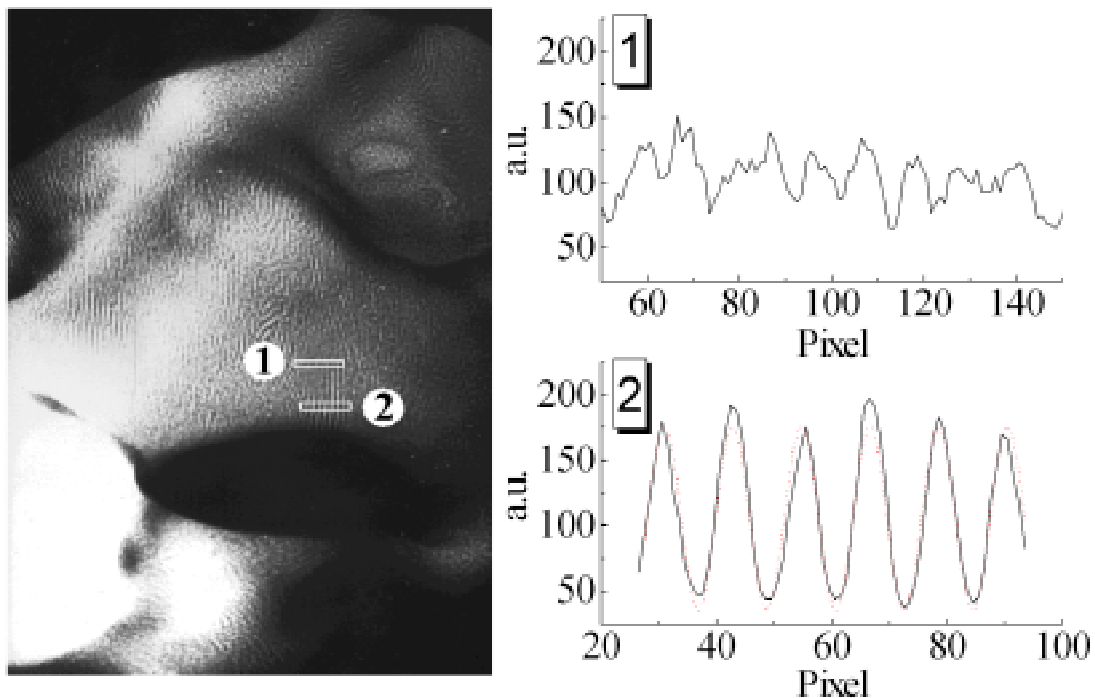


Abbildung 6.1: TEM-Aufnahme an verschertem P(S-b-B) #3.

Scherdaten: $\omega = 1 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0,5$, $t = 5 \text{ Std}$. Die Diagramme rechts geben die Helligkeitsprofile an den gekennzeichneten Stellen wieder.

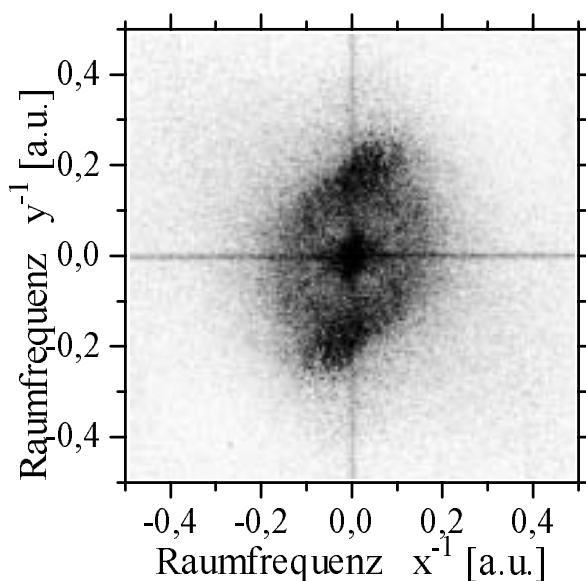


Abbildung 6.2: Fourieranalyse der in Abb. 6.1 dargestellten TEM-Aufnahme.

der Lamellen durch die Scherung widerspiegelt.

Die Verteilung ist nicht spiegelsymmetrisch zur Horizontalen und Vertikalen, wie es aus theoretischen Überlegungen heraus zu erwarten wäre. Dies kann ein Präparationseffekt der Probe sein. Zwar ist die Probe beim Schneidevorgang deutlich unter die Glastemperatur der Polymerblöcke abgekühlt, das Zerschneiden stellt aber eine starke Scherung des Materials dar und kann das innere Gefüge trotz der Härtung durch OsO_4 verschieben. Ein weiterer Grund für die beschriebene Asymmetrie kann in der Geometrie der Probe begründet sein. Die Dünnschnitte liegen nie ganz planar auf dem Objektträger, auch in Abb. 6.1 ist eine entsprechende Welligkeit der Probe zu erkennen. Die hieraus resultierenden Abbildungsfehler ergeben ebenfalls eine Asymmetrie in den beobachteten Raumfrequenzen.

Zum Vergleich werden noch weitere TEM-Aufnahmen von ungescherten Proben der Systeme P (S-b-B) #3 und #4 vorgestellt (Abb. 6.3). Sie zeigen ebenfalls eine vorherrschende Raumfrequenz und die gleichen Verzerrungen, wie sie bei der verscherten Probe aufgetreten sind. Die Proben zeigen beide ebenfalls eine Vorzugsrichtung der Lamellen, obwohl hier eine isotrope Verteilung zu erwarten wäre.

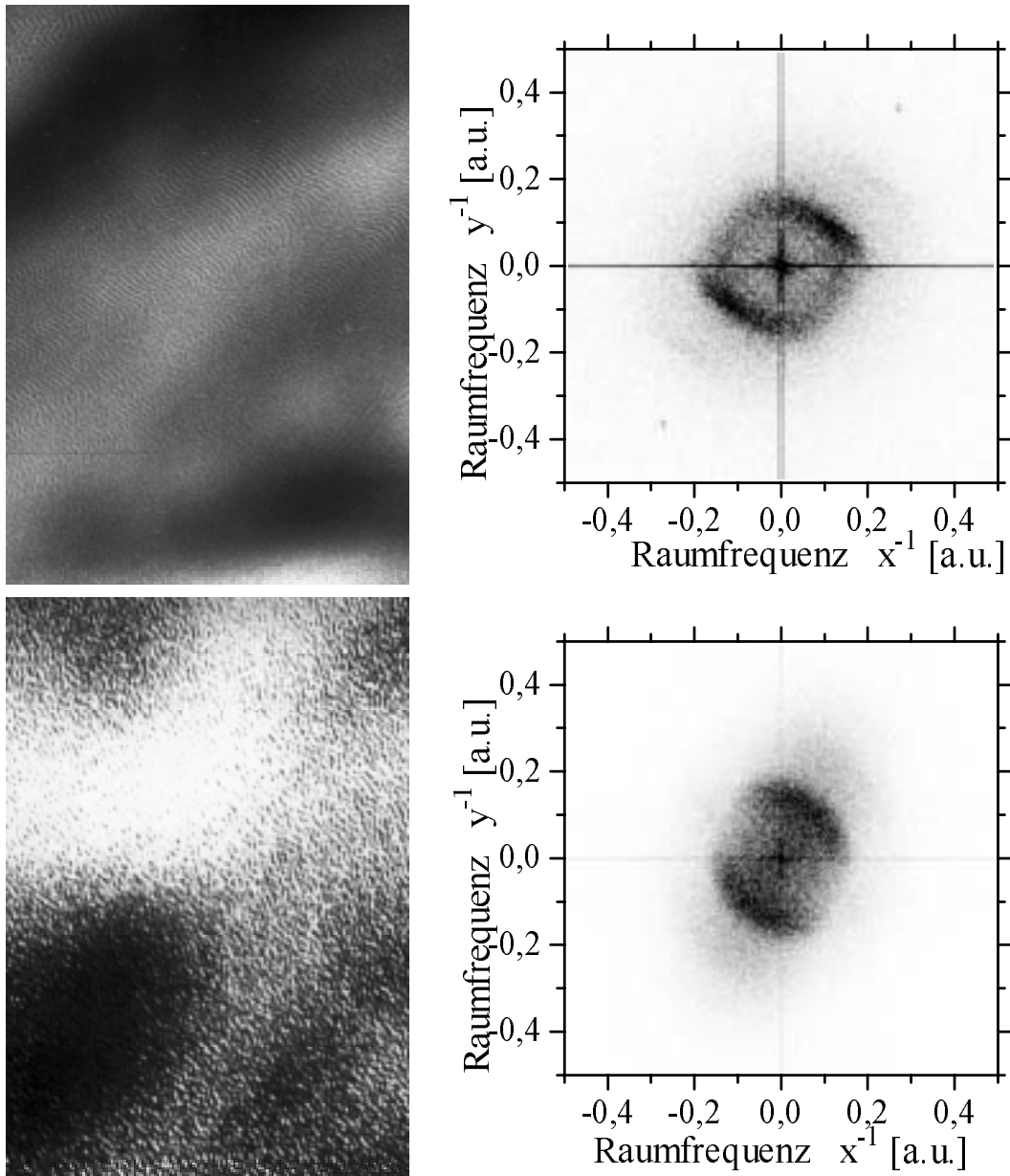


Abbildung 6.3: Links: TEM-Aufnahme an ungeschertem P(S-b-B) #3 (oben) und P(S-b-B) #4 (unten), rechts deren Fourieranalyse.

Kapitel 7

Kombinierte Experimente

In diesem Kapitel werden Messungen mit der in Kap. 3.3.3 beschriebenen kombinierten Apparatur aus Rheometer und Röntgenkleinwinkelanlage vorgestellt. Die Messungen gliedern sich in 4 Teile: 1. Bestimmung von T_{MST} mittels SAXS unter verschiedenen rheologischen Bedingungen (jeweils festes ω , γ und $\delta T/\delta t$), 2. Einfluß von ω , γ und T auf die Orientierung, 3. Relaxation von orientierten Proben, 4. Flip zwischen paralleler und senkrechter Orientierung. Die Auswertung der zweidimensionalen Spektren wurde bereits in Kapitel 3.3.4 beschrieben, insbesondere wurde die Auswertung der q -Abhängigkeit der Streuspektren analog zur Verfahrensweise in Kapitel 5 vorgenommen.

Als weitere Fragestellung soll die Dynamik der (Um-)Orientierung untersucht werden: wächst das Volumen einer „günstig“ zum Scherfeld orientierten Domäne auf Kosten der anderen? Dies wäre einem Umkristallisationsprozeß vergleichbar. Oder drehen sich ganze Bereiche in die bevorzugte Richtung, ähnlich dem Umklappen der Magnetisierungsrichtung Weisscher Bezirke? Diese Frage konnte anhand der rein rheologischen Experimente nicht beantwortet werden und wird mit Hilfe der direkten Kombination von Rheologie und Röntgenstreuung ebenfalls in diesem Kapitel behandelt.

7.1 T_{MST} unter verschiedenen Scherbedingungen

Zur Bestimmung der Mikrophasenseparationstemperatur wurden in Platte–Platte-Geometrie und Konus–Platte-Geometrie (zum Aufbau vergl. Kap. 3.2.1) Messungen an der Polymermischung P(S-b-B) #21 + 22 und vor allem an P(S-b-B) #4 vorgenommen. Die thermodynamischen Kenndaten dieser Diblockcopolymeren sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Beide Polymersysteme zeigen mit beiden Rheometergeometrien vergleichbare Phänomene. In der Kinetik des Orientierungsverhaltens ist allgemein die parallele Orientierung vorherrschend. Senkrechte Orientierung tritt vor allem in der Nähe der Mikrophasenseparationstemperatur auf. Neben den Zuständen rein paralleler bzw. senkrechter Orientierung treten weite Bereiche mit einer Koexistenz der beiden Orientierungsrichtungen auf. In Abb. 7.1 sind einige typische Röntgenmessungen dargestellt. Es treten im phasenseparierten Zustand neben paralleler und senkrechter Orientierung auch Überlagerungen auf, in denen beide Orientierungsrichtungen gleichzeitig im Röntgenstrahl vorkommen (7.1d). Die Maxima der parallel orientierten Probe (Abb. 7.1c) sind in diesem Streubild verkürzt dargestellt. Der isotrope Streuanteil (IS), hervorgerufen durch unorientierte Lamellen, ist auch in diesem stark überhöhten Maßstab erkennbar geringer als es bei der senkrecht orientierten Probe der Fall ist.

In Abbildung 7.1e ist das Streubild einer parallel orientierten Probe mit logarithmischem Intensitätsmaßstab dargestellt, die Auftragung des Streuvektors ist linear. Bei doppeltem Streuwinkel der Hauptmaxima, $2q^*$, sind die Maxima zweiter Ordnung deutlich zu erkennen. Die Intensitätsverhältnisse sind hier 1.Ordnung : 2.Ordnung : isotroper Streuanteil = 2400 : 8 : 20.

Durch die Verwendung von Temperaturrampen kommt es apparativ bedingt in der Probe zu Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung. Für die Konus–Platte-Geometrie ist ein Temperaturgradient zu beobachten, der bei ausgeschalteter Scherung vom beheizten Stator zum nicht beheizten Rotor etwa 3k überstreicht. Die Hysterese von 1,3 K ist ebenfalls der thermischen Leitfähigkeit und der Wärmekapazität der Apparatur zuzuschreiben. Die Platte–Platte-Geometrie hat eine noch etwas größere Hysterese in der Temperatureichung, da der Rotor –

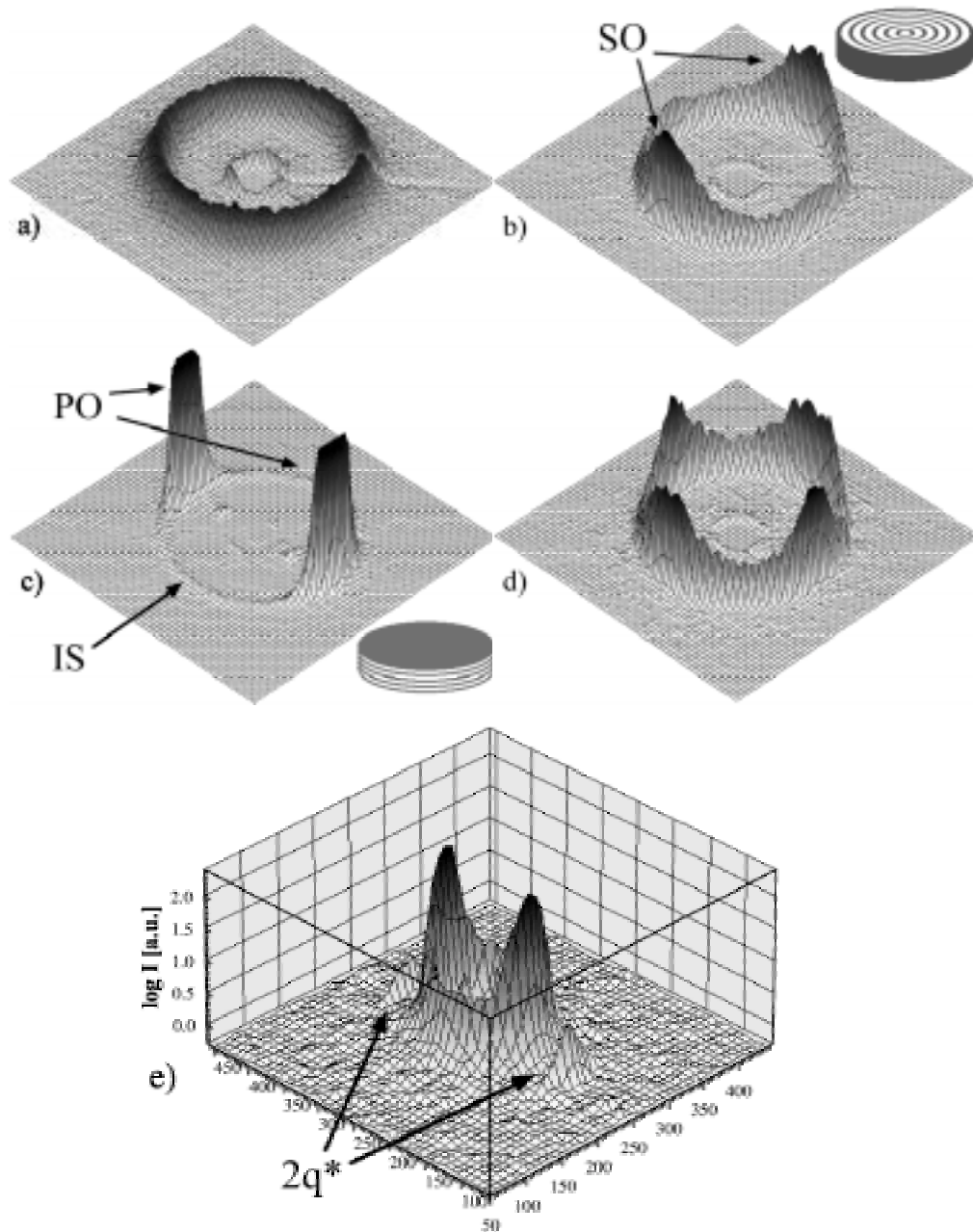


Abbildung 7.1: Typische Streubilder unter Scherung: a) im Bereich der homogenen Schmelze, b)-e) phasensepariert: b) senkrecht orientiert (SO), c) parallel orientiert (PO) mit markiertem isotropen Streuanteil nicht orientierter Lamellen (IS), d) Koexistenz beider Orientierungsrichtungen, e) logarithmische Darstellung der Intensität eines größeren Ausschnittes des Streuspektrums einer parallel orientierten Probe. Durch diese Darstellung sind die Maxima höherer Ordnungen bei einem Streuvektor $2q^*$ deutlich zu erkennen. Neben den Teilbildern b) und c) ist jeweils die räumliche Ausrichtung der Lamellen in der scheibenförmigen Probe bei senkrechter bzw. paralleler Orientierung schematisch angedeutet.

neben der geringen Wärmezufuhr durch den N_2 -Gasstrom – nur über die auf der gesamten Fläche 1mm dicke Probe geheizt wird. In der Konus-Platte-Geometrie berührt der Rotor in der Mitte fast den Stator. Hierdurch ist ein besserer Wärme- fluß gewährleistet.

In der Abbildung 7.2 sind die Fitparameter von 4 Meßserien mit unterschiedlichen Scherbedingungen dargestellt. Die Messung a) ohne Scherung dient als Vergleich zu Abb. 5.1, Abweichungen sind als apparativ bedingt einzustufen. In den anderen 3 Teilbildern zeigt sich die in der Literatur belegte Tendenz zu einer höheren Mikrophasenseparationstemperatur mit zunehmendem Produkt aus $\omega \cdot \gamma$ [93, 91]. Die Verschiebung beträgt aber nur etwa $\Delta T_{\text{MST}} \approx 1 - 2 K$ und liegt damit im Bereich der apparativen Meßunsicherheit. Die Interpretation der Daten wird zusätzlich erschwert durch die Orientierung des Materials im phasenseparierten Bereich und der damit einhergehenden Steigerung der integralen Streuintensität. Die Halbwertsbreite des Strukturpeaks (Δq) ist aber weitgehend unabhängig vom Grad der Orientierung und kann daher durchaus zum Vergleich der unterschiedlichen Scherbedingungen herangezogen werden.

Die Azimutalverteilung der Streuintensität ist nicht graphisch dargestellt. Sie deutet auf ein unterschiedliches Orientierungsverhalten im Bereich nahe T_{MST} hin. Alle Proben sind bei niedrigen Temperaturen zunächst parallel orientiert. Bei niedrigen Scherfrequenzen und Scheramplituden bis $\gamma=1,0$ und $\omega/2\pi=0,1\text{Hz}$ ist gleichzeitig ein geringer Anteil an senkrecht orientiertem Material vorhanden. Die parallele Orientierung sinkt ab $T_{\text{MST}}-5K$. Ab ca. $2K$ unterhalb des Mikrophasenseparationsübergang dominiert die senkrechte Orientierung und die parallele Orientierung ist verschwunden. Die Messungen mit negativem Temperaturgradienten zeigen beim Unterschreiten von T_{MST} eine Koexistenz beider Orientierungen, die nach einem weiteren Absenken der Temperatur wiederum in parallele Orientierung mündet.

Für höhere oszillatorische Beanspruchung ist ein einfacheres Verhalten zu beobachten: ab $\gamma=0,4$ und $\omega/2\pi=1\text{Hz}$ tritt nur parallele Orientierung (PO) auf, sowohl bei positivem als auch bei negativem Temperaturgradienten. Anteile an senkrechter Orientierung (SO) wurden zu keinem Zeitpunkt beobachtet. Der iso-

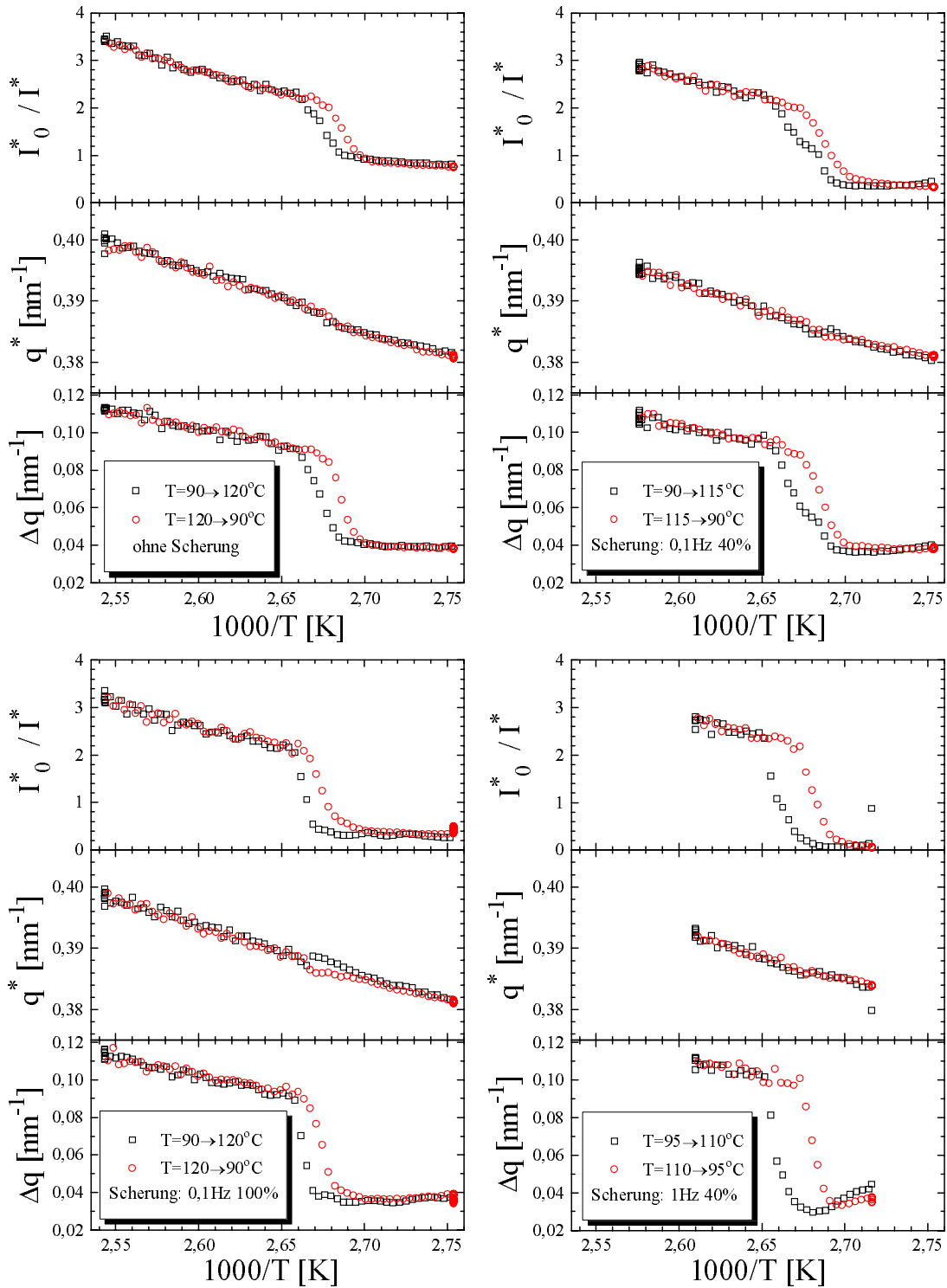


Abbildung 7.2: Verschiebung von T_{MST} durch Scherung: Fitparameter (vergl. Abb. 5.1) der temperaturabhängigen SAXS-Spektren unter 3 verschiedenen Scherbedingungen ($\omega/2\pi$ und γ : siehe Einschub) und zum Vergleich ohne Scherung.

trope Streuanteil ist bei diesen Scherbedingungen unterhalb T_{MST} stark abgesenkt.

7.2 Zeitliche Entwicklung der Orientierung

In diesem Abschnitt wird die Kinetik des Orientierungsprozesses einer isotropen Probe des Diblockcopolymeres P(S-b-B) #4 während der oszillatorischen Ver-scherung unter verschiedenen Bedingungen vorgestellt.

Abb. 7.3 zeigt eine Meßserie der azimutalen Intensitätsverteilung des Strukturmaximums (vergl. Abb. 3.6) bei $T = 90^\circ\text{C}$, $\omega/2\pi = 1\text{ Hz}$ und $\gamma = 0,4$. Die einzelnen Messungen sind zueinander vertikal verschoben dargestellt, die zeitliche Abfolge ist rechts durch die Nummer der Messung wiedergegeben. Die Streuintensität bei einem Azimutwinkel von $\varphi = 0^\circ$ und 180° zeigt eine starke Zunahme der

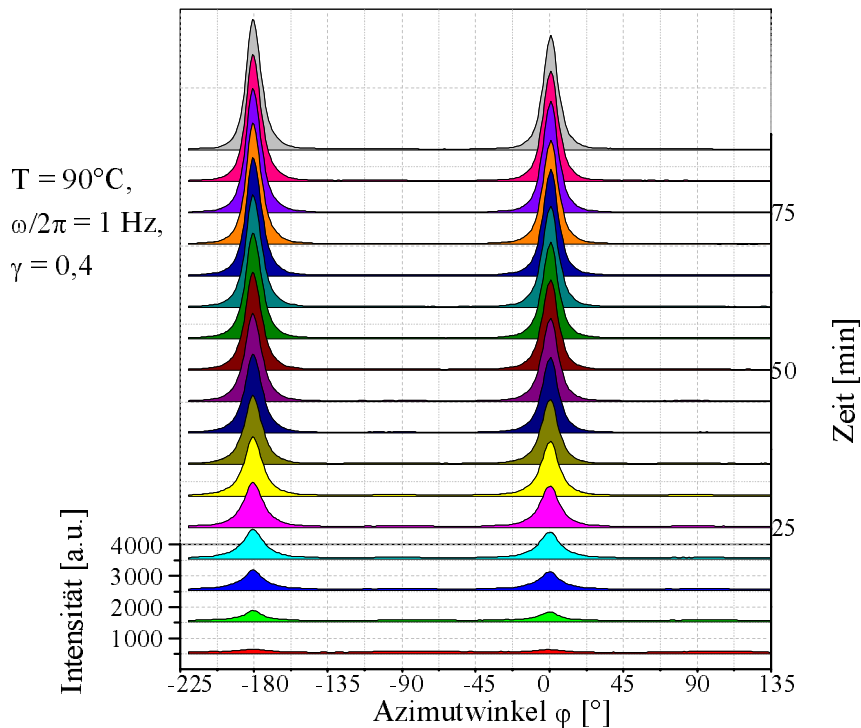


Abbildung 7.3: Zeitliche Entwicklung paralleler Orientierung ausgehend von einer zunächst isotropen Probe des Systems P(S-b-B) #4.

Volumenanteile an parallel orientiertem Material im Röntgenstrahl. Hinweise auf senkrecht orientierte Anteile in der Probe sind in diesem Intensitätsmaßstab nicht zu erkennen.

Die Beschreibung der Kinetik für die in verschiedene Richtungen streuenden Anteile ist in 6 Einzeldarstellungen in Abb.7.4 wiedergegeben. Oben ist der zeitliche Verlauf der mit dem Rheometer gemessenen komplexen Viskosität dargestellt. Den Daten ist eine Kohlrauschfunktion angepaßt. Die Viskosität nimmt im beobachteten Zeitraum auf etwa die Hälfte des Ausgangsbetrages ab und zeigt eine charakteristische Zeit von etwa 12 min.

Die weiteren Teilbilder von Abb.7.4 analysieren die azimutale Intensitätsverteilung der SAXS-Spektren, aufgeteilt nach parallelen und senkrechten Streuanteilen (vergl. Kap. 3.3.4). Der zeitlichen Entwicklung der in paralleler Orientierung gestreuten Intensität kann eine Avrami-Funktion angepaßt werden (vergl. Gl. 1.26). Es ergibt sich dabei eine charakteristische Zeit von $\tau \approx 38$ min. Gleichzeitig mit der Zunahme an paralleler Orientierung verringert sich der Streuanteil an isotrop verteilten Lamellen auf etwa ein Drittel seines Ausgangswertes. Der sehr geringe Anteil an senkrechter Orientierung (SO) nimmt ebenfalls ab. Das integrale Streuvermögen, d.h. der Anteil an in Strahlrichtung stehenden Lamellen, wächst während der Verscherung auf das Achtfache an.

Die zeitliche Entwicklung der statistischen Momente von $I(\varphi)$ für die beiden Orientierungsrichtungen parallel und senkrecht sind in den unteren drei Teilbildern dargestellt. Die Breite σ der Orientierungsverteilung der zum Scherfeld parallelen Lamellen konvergiert etwa im gleichen Zeitmaßstab wie die Viskosität gegen einen Wert von etwa 7° . Dabei wird die Verteilung zunehmend symmetrischer, γ_1 geht gegen Null. Die Form von $I(\varphi)$ ist näherungsweise eine Lorentzkurve ($\gamma_1 \gg 0$).

Die statistischen Momente der senkrecht orientierten Streuanteile sind wegen der geringen Intensität nicht von großer Aussagekraft. Die Orientierungsverteilung ist allgemein sehr breit, das Profil ist im wesentlichen einer Gaußkurve ähnlich. Auf das Verhalten der Probe nach Abschalten der Verscherung wird in Kapitel 7.3 eingegangen.

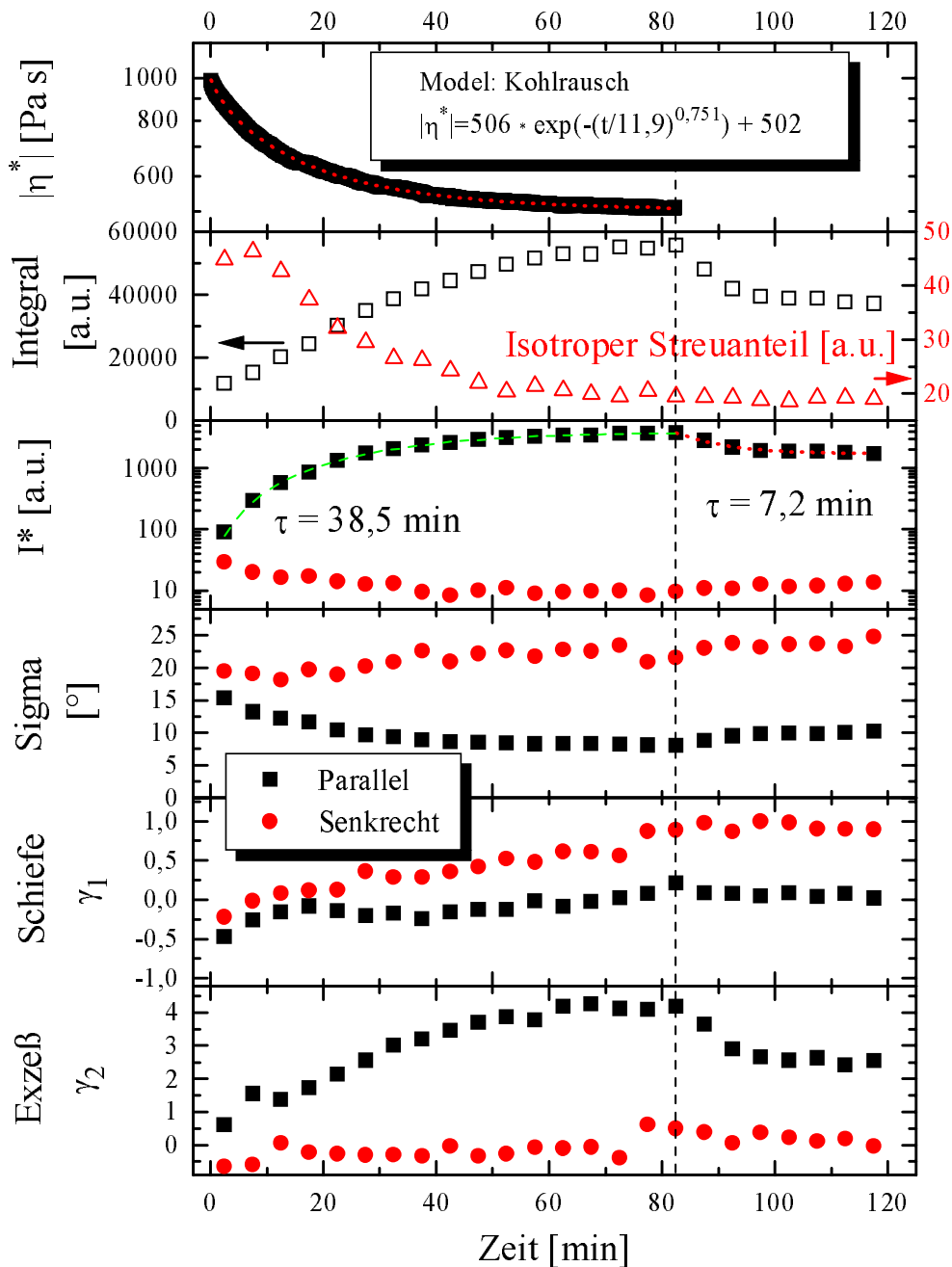


Abbildung 7.4: Modellfreie Analyse der zeitl. Entwicklung der azimutalen Streuintensitäten $I(\varphi)$ unter LAOS ($T = 90^\circ\text{C}$, $\omega/2\pi = 1\text{ Hz}$, $\gamma = 0,4$) nach dem Beginn der Verscherung bei $t = 0$. Dargestellt sind die Viskosität $|\eta^*|$, das Integral der Intensität, der Streuanteil nicht orientierter Lamellen sowie die Intensitätsmaxima der parallelen und der senkrechten Streuanteile. Die Größen σ , γ_1 und γ_2 sind die statistischen Momente der azimutalen Verteilungen (vergl. Kap. 3.3.4). Weitere Erläuterungen im Text. Die gestrichelte Linie markiert das Ende der Verscherung.

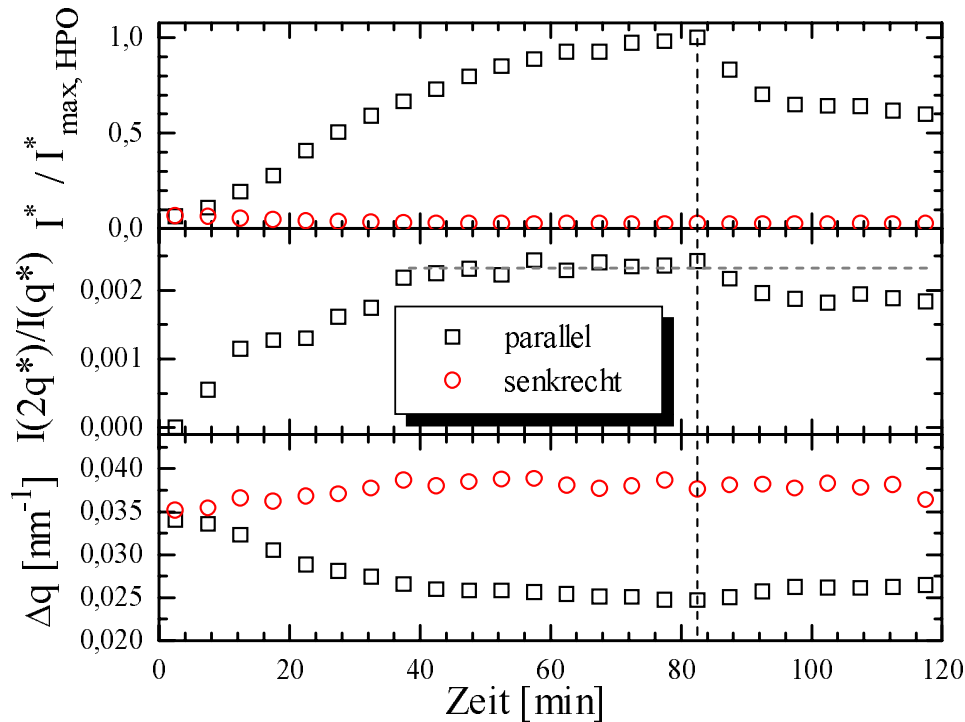


Abbildung 7.5: Zeitliche Entwicklung von $I(q)$ unter LAOS (vergl. Abb. 7.4) im Bereich paralleler und senkrechter Orientierung nach dem Beginn der Scherung. Die gestrichelte Linie markiert das Ende der Verscherung.

In Abb. 7.5 ist die zu Abb. 7.4 gehörige Kinetik des Streuverhaltens im q -Raum dargestellt. Das obere Teilbild zeigt die Entwicklung des Intensitätsmaximums, normiert auf den Zustand des maximal beobachteten parallelen Orientierungsgrades. Im zweiten Teilbild ist der Anteil der Streuintensität des zweiten Maximums, $I(2q^*)$, normiert auf das Hauptmaximum $I(q^*)$ dargestellt. Dabei wurde wegen der geringen Zählstatistik für $I(2q^*)$ beiden Maxima eine Gaußkurve angepaßt und so die Flächen der Maxima ermittelt. Nach etwa 40 min erreicht der Anteil von $I(2q^*)$ einen Maximalwert bei etwa $I(2q^*)/I(q^*) \approx 0,23\%$. Im unteren Teilbild ist die Kinetik der Halbwertsbreite des Hauptmaximums, Δq , für die beiden Orientierungsrichtungen dargestellt. Sie ist für die senkrechte Orientierung quasi konstant über den gesamten Zeitraum, bei paralleler Orientierung zeigt sich eine deutliche Reduktion, die sich nach etwa 40 min nicht mehr wesentlich verändert. Die Relaxation der Probe nach Abschalten der Verscherung wird in Kapitel 7.3 beschrieben.

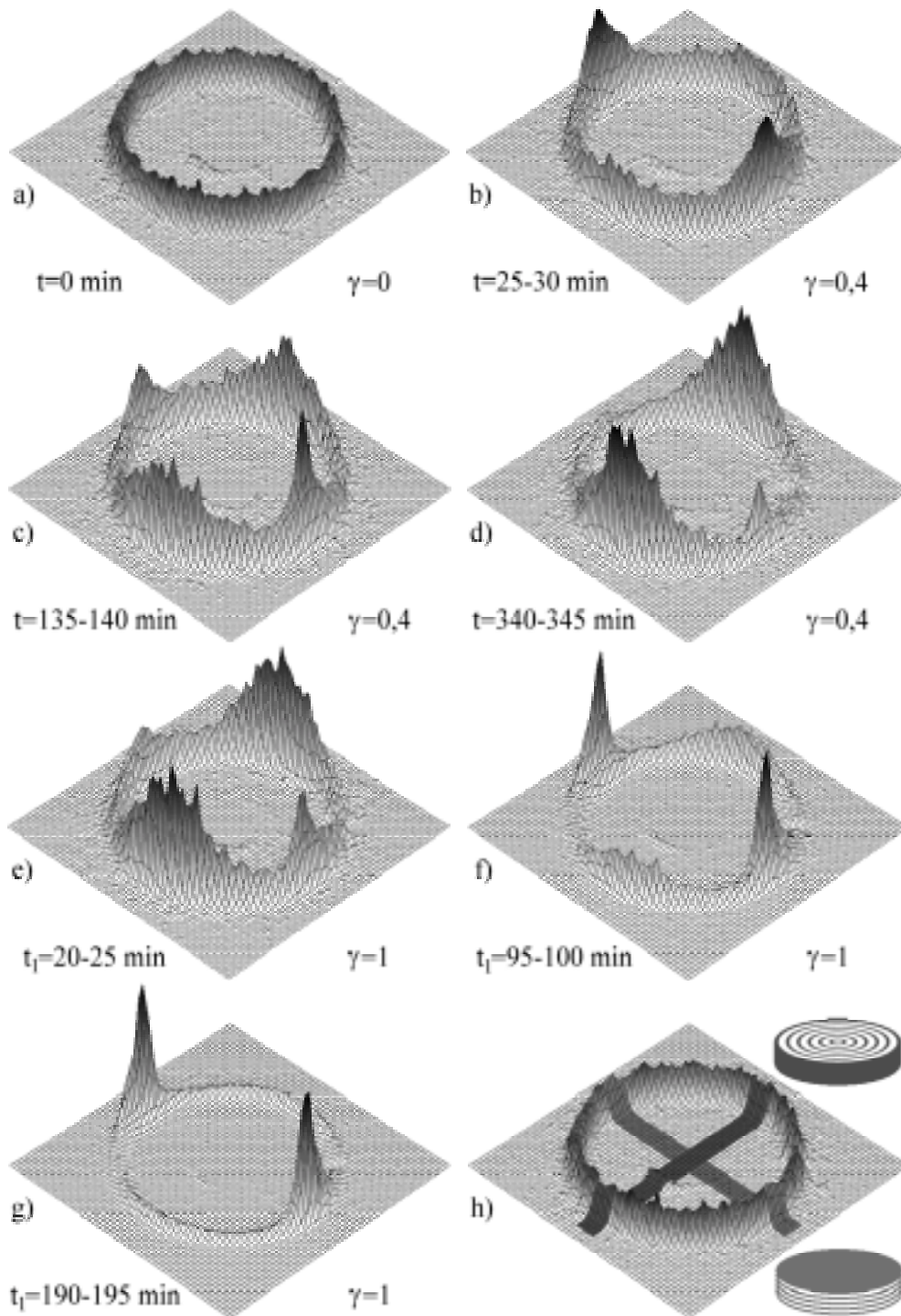


Abbildung 7.6: Meßserie von Streuspektren während der Umorientierung unter LAOS, zunächst von parallel nach senkrecht (a-d), bei $T=93^{\circ}\text{C}$, $\omega/2\pi=0,1\text{Hz}$. Die Deformation ist in der Abbildung jeweils angegeben, sie wurde nach Messung d) erhöht, die Probe orientiert sich nun parallel (e-g). Die Zeitangaben der Einzelmessungen sind bezogen auf den Beginn (t) bzw. die Erhöhung (t_1) der Scherung. Im Teilbild h) ist nochmals die Zuordnung der Streuteile zu paralleler (unten) und senkrechter Orientierung (oben) dargestellt.

In Abb. 7.6 sind Streuspektren einer Meßserie dargestellt, bei der temporär die Koexistenz von paralleler und senkrechter Orientierung detektiert wurde. Die Scherdaten sind $T = 93^\circ\text{C}$, $\gamma = 0,4$, $\omega/2\pi = 0,1$ Hz. Ausgehend von einer isotropen Verteilung der Lamellenorientierungen bildet sich zunächst eine leichte parallele Orientierung aus, die dann von senkrechter Orientierung abgelöst wird. Nach der in Teilbild d) dargestellten Messung wurde die Deformation erhöht auf $\gamma = 1$. Die Probe orientierte sich nun parallel, mit einem zeitlichen Orientierungsverhalten ähnlich dem in Abb. 7.3 dargestellten. Die Abfolge der verschiedenen Vorzugsorientierungen der Lamellen ist vergleichbar mit den in Abb. 1.15 vorgestellten Ergebnissen von *Wiesner et al.* und *Langela et al.* [87, 88] (vergl Kap. 1.2.6). Sie sollen daher im Folgenden analog mit paralleler Orientierung, *PO*, für Teilbild b), senkrechter Orientierung, *SO*, für d) und hoher paralleler Orientierung, *HPO*, für Teilbild g) benannt werden. Der isotrope Streuanteil, der von nicht orientierten Lamellen verursacht ist, wird mit *IS* bezeichnet.

Die Auswertung des ersten Versuchsabschnittes bis zur Erhöhung der Deformation ist im Diagramm 7.7 abgebildet, die Darstellung ist im Aufbau analog zu Abb. 7.4. Die Viskosität nimmt mit einer charakteristischen Zeit von ca. 15,6 min innerhalb von 4 Stunden um etwa 40% ab. In diesem Zeitraum steigt das integrale Streuvermögen linear um 1/3 an, der Streuanteil isotrop orientierter Lamellen (*IS*) nimmt ebenfalls linear um 1/3 ab. Der Anteil an *PO* steigt innerhalb einer halben Stunde auf sein Maximum und fällt erst etwa 50 min später zugunsten der *SO* merklich ab.

Die statistischen Momente zeigen allgemein keine starke Zeitabhängigkeit. Ihre zeitliche Entwicklung ist im mathematischen Sinne streng monoton stetig, vergleichbar der Zunahme an *SO* in der Probe. Die Halbwertsbreite von $I(\varphi)$ für *SO* ist minimal etwa 20° . Für die *PO*-Anteile werden Werte von 15° im Bereich maximaler Streuanteile von *PO* unterschritten. Die Form der Orientierungsverteilung ist für *SO* im Maximum breiter als eine Gaußkurve gleicher Halbwertsbreite, bei *PO* ist die Form mit einer Gaußkurve vergleichbar.

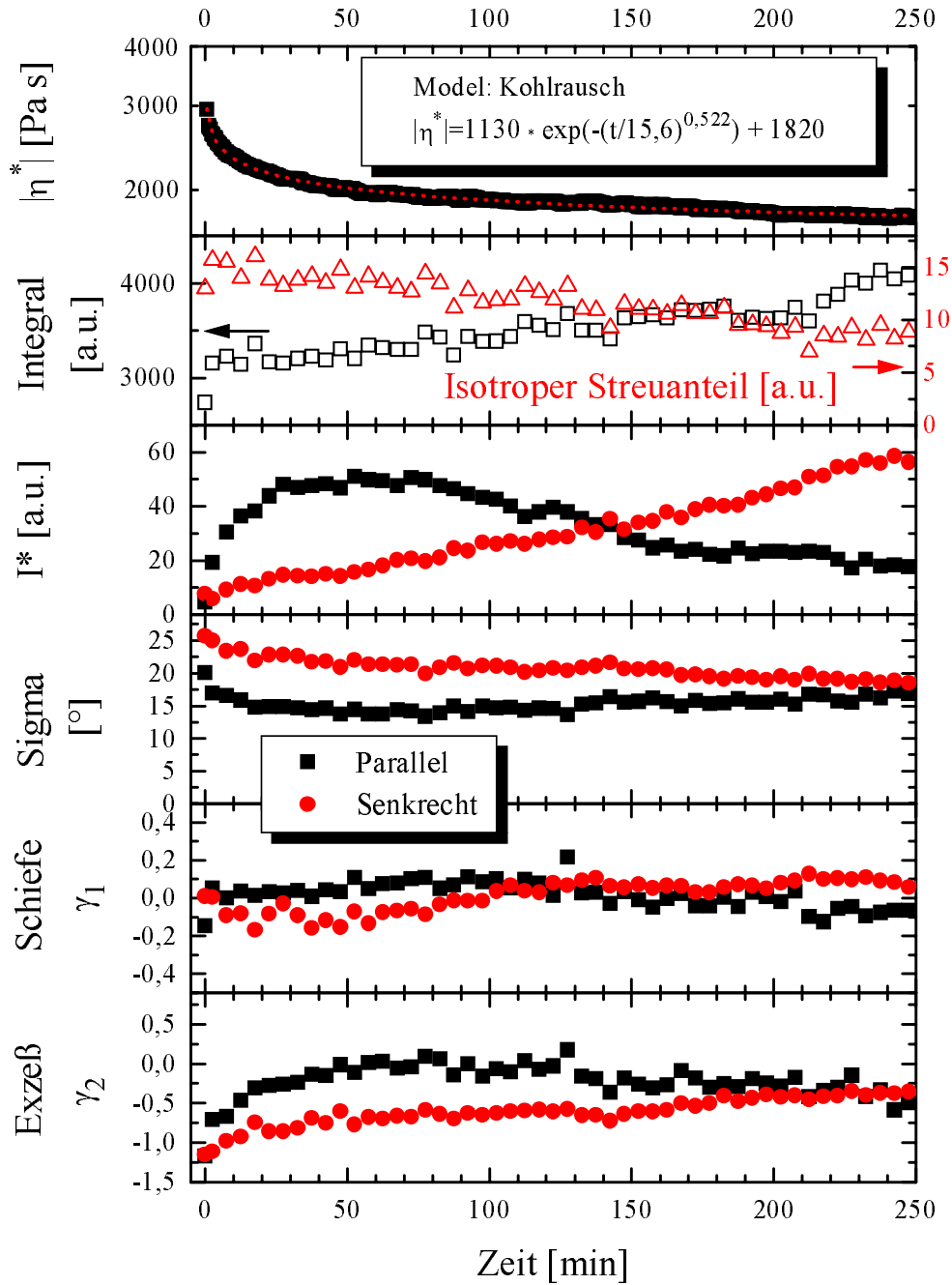


Abbildung 7.7: Zeitliche Entwicklung und Koexistenz von Orientierung unter Scherung: Eine mikrophasenseparierte, aber unorientierte Probe orientiert sich zunächst parallel und dann senkrecht zum Scherfeld. Die Darstellung ist im Aufbau analog zu Abb. 7.4. Die in Abb. 7.6a)-d) dargestellten Daten entstammen der hier zugrunde liegenden Meßserie.

7.3 Relaxation der Orientierung

Das Streuverhalten einer hoch orientierten lamellaren Probe unmittelbar nach Abschalten der Verscherung zeigt Abb.7.8. Die Streuintensität nimmt direkt nach dem Ende der Verscherung integral um mehr als ein Viertel ab. Der zeitliche Verlauf ist bereits in Abb. 7.4 ab Zeiten $t > 80$ min dargestellt. Die Intensitätsabnahme läßt sich durch eine Exponentialkurve wiedergeben. Bei $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, d.h. ca. 15 K oberhalb der Glastemperatur des PS-Blockes, relaxiert die HPO mit einer charakteristischen Zeit von $\tau \approx 7,2$ min.

Auch im q -Raum nimmt das Streuvermögen nach Beendigung der Verscherung ab und die Halbwertsbreite nimmt etwas zu (Abb.7.5, ab $t > 80$ min). Gleichzeitig vermindert sich der Streuanteil der zweiten Ordnung. Alle drei Parameter zeigen etwa den gleichen zeitlichen Verlauf.

Eine Vergleichsmessung an einer SO-Probe zeigte keine signifikante zeitliche Entwicklung nach Beendigung der Verscherung.

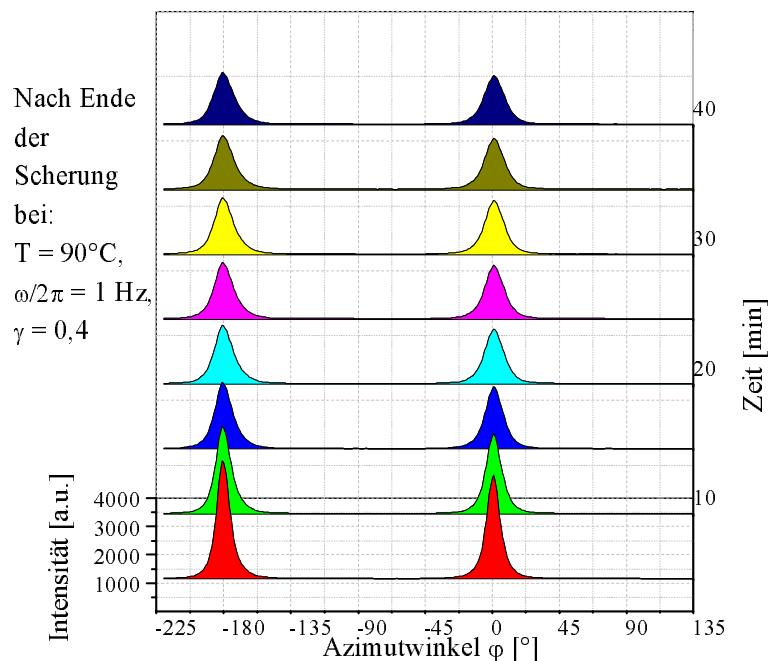


Abbildung 7.8: SAXS der Relaxation paralleler Orientierung (HPO): Nach dem Abschalten der Verscherung (vergl. Abb. 7.3 und 7.4) nimmt der hohe parallele Orientierungsgrad deutlich ab.

7.4 Flip der Orientierung

Ein Umklappen der Orientierung ist bereits in Abschnitt 7.2 bei konstanten Scherbedingungen beschrieben worden. Hierbei handelte es sich um eine unorientierte Probe, die sich zunächst parallel und später senkrecht orientiert. Die umgekehrte Abfolge einer Umorientierung von SO nach PO unter konstanten Scherbedingungen wurde nicht beobachtet.

Eine andere Fragestellung geht von vororientierten Proben aus, bei denen die rheologischen Parameter so geändert werden, daß sich das Material umorientieren müßte. Dies ist bereits in Abb. 7.6 für eine senkrecht orientierte Probe dargestellt, die sich nach Erhöhung der Deformation in ein hoch parallel orientiertes System umwandelt. Die Kinetik gleicht dabei im wesentlichen der bereits beschriebenen zeitlichen Entwicklung einer unorientierten Probe hin zum HPO-Zustand. In Abbildung (7.9) ist die zeitliche Entwicklung der Orientierung einer in HPO vororientierten Probe dargestellt.

Das isotrop orientierte Ausgangsmaterial wird zunächst bei $T=88^{\circ}C$, $\gamma=0,4$, $\omega/2\pi=0,11\text{Hz}$ verschert. Es resultiert eine hoch parallel orientierte Probe (HPO). Sie wird nach ca. 90 min während der Verscherrung stufenweise immer näher an T_{MST} erwärmt. Eine Probe ohne Vororientierung hat bei $T=93^{\circ}C$ unter diesen experimentellen Scherbedingungen eine senkrechte Orientierung ausgebildet (vergl. 7.7). Die HPO vororientierte Probe bleibt parallel orientiert, der Grad der Orientierung verringert sich zwischenzeitlich nur unmerklich, bedingt durch ein leichtes Einschwingen der Heizung auf die jeweils neue Temperaturvorgabe. Erst ca. 2-3 K unterhalb T_{MST} reduziert sich die hohe parallele Orientierung. Es resultiert eine senkrecht orientierte Probe, wobei sich die senkrechte Orientierung zeitgleich mit dem Zusammenbruch der parallelen Orientierung aufbaut. Zeitgleich ist der isotrope Streuanteil (IS) von nicht orientiertem Material erhöht.

Im Bereich hoher paralleler Orientierung ist der Anteil an senkrecht orientiertem Material stark herabgesetzt, ebenso ist der isotrope Untergrund (IS) nur etwa halb so groß wie bei einer unorientierten oder senkrecht orientierten Probe.

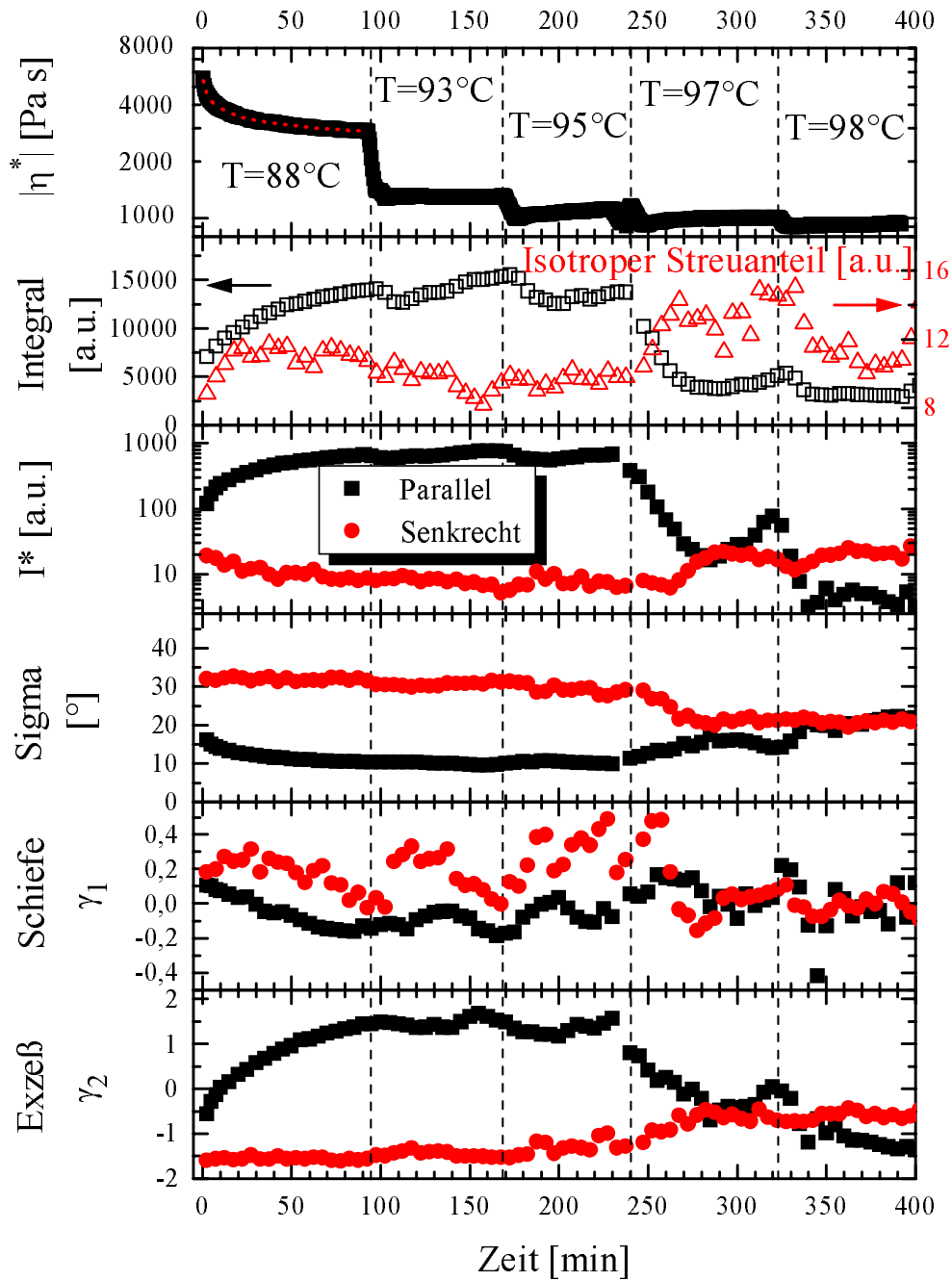


Abbildung 7.9: Parallel orientiertes P(S-b-B) #4 (HPO) unter veränderten Scherbedingungen ($\gamma=0,4$, $\omega/2\pi=0,1$ Hz): Bei $T=88^\circ\text{C}$ entwickelt sich zunächst eine hohe parallele Orientierung. Bei einer Temperatur von $T=93^\circ\text{C}$ bildet unorientiertes Material den SO-Zustand aus (vergl. Abb. 7.7), die vororientierte Probe bleibt jedoch im HPO-Zustand. Erst ca. 2-3 K unterhalb T_{MST} nimmt die HPO deutlich ab, es resultiert ein SO-Zustand.

7.5 Diskussion

Das Diblockcopolymer P(S-b-B) ist dem System P(S-b-I) im dynamisch-mechanischen Verhalten sehr ähnlich. Der für Experimente zugängliche Temperaturbereich ist jedoch bei P(S-b-B) kleiner, da das PB schon bei niedrigeren Temperaturen vernetzt. Der Mikrophasenseparationsübergang der untersuchten Systeme ist daher allgemein näher am T_g des PS-Blockes. P(S-b-B) zeigt, wie das System P(S-b-I), unter bestimmten Scherbedingungen unterschiedliche Orientierungen der lamellaren Struktur zum Scherfeld. Als bestimmender Parameter wurde bei P(S-b-I) das Produkt $\omega \cdot \gamma$ gefunden [87, 88, 101]. Analog zu P(S-b-I) zeigt das System P(S-b-B) für ein zunehmendes Produkt aus $\omega \cdot \gamma$ die folgende Abfolge von Vorzugsorientierungen: Parallele Orientierung (PO), Senkrechte Orientierung (SO), Parallele Orientierung. Die letztgenannte hat einen wesentlich höheren Orientierungsgrad und wird daher mit Hoher Paralleler Orientierung (HPO) bezeichnet.

Bezogen auf das Produkt $\omega \cdot \gamma$ liegen die Übergangsbereiche von PO zu SO und von SO nach HPO in der Größenordnung eines Faktors 10 auseinander, vergleichbar P(S-b-I) in Abb. 1.15. Ebenfalls analog zum Scherverhalten von P(S-b-I) wurden umgekehrte Übergänge, insbesondere von HPO nach SO nicht beobachtet. Nur im Bereich direkt unterhalb T_{MST} wird die HPO instabil, sonst ist die einmal etablierte HPO stabil gegenüber einer weiteren Veränderung der Scherbedingungen.

Im Gegensatz zu kolloidalen Suspensionen und Flüssigkristallen mit geringem Molekulargewicht scheint das Orientierungsverhalten von Diblockcopolymeren unter LAOS allgemein keine Zustandsvariable der Größen *Temperatur*, *Deformation* und *Scherfrequenz* zu sein, denn sein experimentelles Verhalten ist wesentlich von der Vorgeschichte der einzelnen Probe abhängig. Dies wird selbst in neuesten theoretischen Beschreibungen von scherinduzierter Ordnung nicht berücksichtigt [102, 103], da die genauen Anfangsbedingungen schwer zu parametrisieren sind.

Bezüglich der Lamellenstruktur zeigen *CMA*-Simulationen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie knapp unterhalb T_{MST} quasi verschwindet (Abb.2.1), d.h. die zeitliche Entwicklung des Ordnungsparameters durch Fluktuationen kann aufgrund der geringen Energieunterschiede nur sehr langsam pro-

pagieren.

Des Weiteren sind Deformationen der Lamellen energetisch nicht viel ungünstiger als perfekt angeordnete. Dies kann man aus den Berechnungen zu Korngrenzen abschätzen [58, 59]. Bis zu Verkippungswinkeln von 20° ergibt sich dort keine wesentliche Erhöhung der freien Energie. Daraus läßt sich schließen, daß eine Probe mit Welligkeiten oder anderen leichten Deformationen der Lamellenschichten thermodynamisch nur wenig vom stabilsten Zustand entfernt ist. Eine weitere Absenkung der freien Energie hin zu größerer Fernordnung ist kinetisch weitgehend unterdrückt, da diese mit einem Stofftransport durch die innere Grenzfläche zwischen den PS- und PB-reichen Domänen verbunden wäre. Derartige Welligkeiten sind durch TEM-Aufnahmen ebenfalls bekannt und nahezu allgegenwärtig [60, 61, 62, 63, 16], vergl. Abb. 6.1.

Diese Befunde stützen eine mögliche Argumentation für die Abfolge von PO, SO und HPO bei verschiedenen Scherbedingungen, analog zu P (S-b-I) [87]:

- Bei niedrigen Scherraten und Deformationen ist die parallele Orientierung zum Scherfeld (PO) die günstigste, da die einzelnen Diblockcopolymermoleküle schnell genug sind, um über die beschriebenen Grenzflächendeformationen hinwegzuleiten. Die Scheramplitude wird im Diblockcopolymer vor allem von der wesentlich mobileren PB-Phase dissipiert, während das PS sich nur den sich leicht verändernden Krümmungen von Deformationen der Lamellen anpassen muß.
- Mit höherer dynamisch-mechanischer Beanspruchung nimmt die Belastung der inneren Grenzfläche zu. Die Moleküle können zwar lokal relaxieren, nicht aber vollständig auf der Größenskala der Blöcke. Ein Ausgleich der Unebenheiten ist kinetisch nicht möglich, oder zumindest nicht schnell genug. Das Material ordnet sich nach und nach in senkrechter Orientierung (SO). In diesem Orientierungszustand wird die Deformation von beiden, der PS- und der PB-reichen Domäne dissipiert, d.h. die innere Struktur eines Kornes in SO spielt rheologisch eine untergeordnete Rolle.
- Ab einer gewissen Scherrate und Deformation ist die kinetische Barriere

für einen Stofftransport nicht mehr unüberwindbar, das Material kann die Grenzflächendeformationen in der parallelen Orientierung durch Umlagerung ausgleichen. Es resultiert eine hohe parallele Orientierung (HPO) mit relativ langreichweitiger Ordnung und sehr geringen Unebenheiten der Lamellen. Dies ist die rheologisch günstigste Struktur für das lamellare Diblockcopolymer unter LAOS. Daher kann das Material im HPO-Zustand auch nicht in senkrechte Orientierung umklappen, wenn man es bei entsprechenden Scherbedingungen verschert.

Vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Umorientierung unter LAOS liefert auch das System P (S-b-I) [88]. *Langela et al* [101] messen ebenfalls eine stärkere Abnahme von G' bei PO im Vergleich zu SO. Auch sie interpretieren diese Abnahme von G' bei PO durch die Ungleichverteilung der Scherdeformation zwischen den PS- und der PB-reichen Lamellenbereichen. Ihre Messungen mit FT-Rheologie zeigen im dritten Oberton eine charakteristische Signatur bei der Umorientierung von PO nach SO. Temporär steigt dabei zunächst der Grad der Orientierung der PO an, bevor SO dominant wird.

Für die beobachteten Umorientierungen werden verschiedene Prozesse vorgeschlagen:

- Nach Wang *et al.* [93] könnte wegen der Nähe zu T_{MST} Probenmaterial mit ungünstiger Orientierung zunächst in die ungeordnete Phase übergehen und danach wieder in den mikrophasenseparierten Zustand, dann jedoch mit günstiger Orientierung zum Scherfeld. Diesen Prozeß von zweifacher Phasenumwandlung sehen sie als unwahrscheinlich an, da die charakteristischen Zeiten für die Umorientierung wesentlich kleiner sind, als bei Vergleichsmessungen mit dem Aufbau einer Orientierung aus einer abgeschreckten homogenen Probe.
- Alternativ schlagen die Autoren das Drehen eines ganzen Kornes aus einer ungünstigen in einer vorteilhafte Orientierung vor. Ihre Untersuchungsergebnisse sind jedoch nicht ganz vergleichbar, da sie mit konzentrierten Diblockcopolymerlösungen (51 wt%, P (S-b-I)) arbeiten. Hierbei sind die rheologischen Unterschiede zwischen den beiden Mikrophasendomänen nicht so

groß wie bei P (S-b-B) in der Schmelze, außerdem macht das Lösungsmittel die Polymerketten allgemein mobiler, d.h. ein Drehen eines gesamten Kornes ist hier nicht so sehr durch Reibung verhindert.

- Ein weiterer Prozeß der Umorientierung ist denkbar, ausgehend von den Korngrenzen. Matsen [58] und Tsori *et al.* [59] fassen die Morphologie einer Korngrenze theoretisch und experimentell fundiert in zwei Szenarien zusammen: Bei kleinen Winkeln ist der Übergang von einer Lamellenorientierung zur anderen eine Minimalfläche, bei spitzen Winkeln leitet eine „omegaförmige“ Deformation von einer zur anderen Lamellenorientierung über (vergl. Abb. 1.11). Gleichzeitig weisen die Autoren auf eine starke Veränderung der Lamellen über mehrere Lamellendicken hin, insbesondere in der Nähe der Mikrophasenseparationstemperatur. Diese Veränderungen sind sowohl Deformationen als auch Konzentrationsschwankungen. Die kinetische Schwelle zu einem Umbau von Orientierung ist also an einer Korngrenze, oder allgemein: einem Defekt, sicher am geringsten.

Einen Hinweis auf Unterschiede zwischen Lamellen in IS, PO und SO im Vergleich zu HPO liefert Abb. 7.5. Bei rein temperaturabhängigen Messungen (ohne Scherung) zeigt das System P (S-b-B) #4 nur bei wesentlich stärkerer Abkühlung unter T_{MST} Hinweise auf Streumaxima zweiter und dritter Ordnung bei $2q^*$ bzw. $3q^*$. Deutlichere Maxima höherer Ordnung sind beispielsweise an P (S-b-B) #3 zu beobachten, ab einer Unterkühlung von etwa 60 K unter dessen $T_{\text{MST}} = 130^\circ\text{C}$. Das Auftreten höherer Ordnungen im q -Raum deutet auf Abweichungen von einem sinusförmigen Elektronendichteprofil senkrecht zu den Lamellen hin, d.h. das System ist in diesem Fall nicht mehr im *WSL*.

Durch LAOS bedingt sind wesentliche Veränderungen im Streuverhalten von P (S-b-B) #4 nur bei HPO zu erkennen. Dies gilt für das Auftreten der 2. Ordnung, die starke Zunahme der Absolutintensität und die deutliche Verringerung der Halbwertsbreite. Ein Intensitätszuwachs alleine kann durch die Zunahme an parallel orientiertem Material im Röntgenstrahl erklärt werden. Ebenso ist die Verringerung der Halbwertsbreite Δq zum Teil durch eine Verbesserung der Fernordnung zu erklären, z.B. wenn parallel orientierte Körner in Richtung der

Lamellennormalen wachsen.

Die zeitliche Ausbildung der zweiten Ordnung des Strukturmaximums wurde für PO, SO und IS im Temperaturbereich von $T = 88^\circ\text{C}$ bis T_{MST} mit negativem Ergebnis überprüft. Ihr Auftreten zeitgleich mit der Ausbildung von HPO deutet auf eine Perfektionierung der periodischen Struktur und/oder Unterdrückung von Fluktuationen hin. Auch die teilweise Relaxation in Abb. 7.5 nach Abbruch der Verscherung läßt sich nicht vollständig ohne einem Anstieg von Fluktuationen erklären. Das Absinken der integralen Intensität ist mit einer Verkippung der Lamellen aus der Strahlrichtung zu erklären, vergleichbar der beobachteten Verbreiterung der azimuthalen Intensitätsverteilung (Abb. 7.4). Der Anstieg der Halbwertsbreite Δq und das Absinken des Anteils an Intensität in der zweiten Ordnung kann als eine Relaxation der Elektronendichteverteilung entweder in Form von Deformationen der Lamellen und/oder in Form von Fluktuationen gedeutet werden.

Der Unterschied zwischen beiden Relaxationen kann anhand von Abb. 7.10 verdeutlicht werden. Die Lamellen sind idealisiert dargestellt, denn die Grenzen zwischen der PS- und der PB-reichen Phase sind nicht scharf, selbst im HPO-

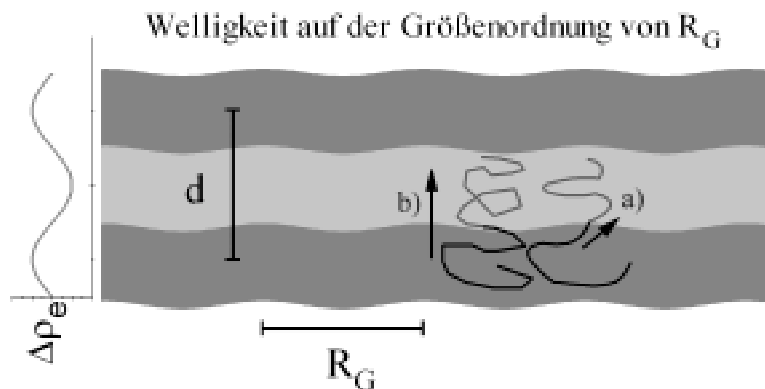


Abbildung 7.10: Relaxation der Lamellen auf unterschiedlichen Größenskalen: a) Räumliche Fluktuation der Kette entlang der Kontur um wenige Monomere, b) Räumliche Fluktuation eines gesamten Moleküls mit der Ausdehnung R_G . Die Welligkeiten und Konzentrationsschwankungen sind nicht periodisch, sondern stochastisch verteilt. Links ist die resultierende Elektronendichteverteilung schematisch dargestellt. Die Lamellendicke d des Systems P(S-b-B) #4 beträgt ca. 16 nm, ein Monomer hat etwa eine Ausdehnung von 0,5 nm.

Zustand sind sie fast sinusförmig, da sonst höhere Ordnungen im q -Raum stärker vertreten wären. Daraus folgt, daß die Bewegung sowohl eines Moleküls entlang der Kontur (Fall a) wie auch die eines ganzen Moleküls aus seiner Lamelle (Fall b) keiner großen Aktivierungsenergie bedarf.

Ab welcher lateralen Ausdehnung einer Konzentrationsschwankung von einer „Welligkeit“ gesprochen werden kann, ist eine Frage der Definition. Eine sinnvolle Vergleichsgröße ist R_G , bei einer kleineren Ausdehnung kann man von „Fluktuationen“ sprechen. Beide Bewegungen sind statistisch verteilt und nicht, wie in der Abbildung, periodisch. Daher ist in beiden Fällen eine Verminderung der kohärenten Streuung zu erwarten.

Ein weiteres Indiz für die mindestens teilweise Unterdrückung der Fluktuationen im Bereich der HPO ist bei den Experimenten unter konstanten Scherbedingungen mit Temperaturgradient zu finden. Bei hohen Scherraten und Deformationen bildet sich mit steigender Temperatur keine SO aus, selbst in unmittelbarer Nähe zu T_{MST} . Das mikrophasenseparierte Diblockcopolymer bleibt bei Temperaturerhöhung bis zum Übergang in die homogene Phase in HPO. Für negativen Temperaturgradienten ist nach Unterschreiten von T_{MST} ebenfalls keine Streuung von SO zu beobachten.

Zusammenfassend ergibt sich für HPO eine gewisse Unterdrückung von Deformationen und Fluktuationen, da das System nach dem Ende der Verscherung nur im HPO-Zustand relaxiert. Eine SO-Probe zeigte keinerlei Relaxation der Orientierung. Da auch nach längerem Tempern einer HPO-Probe nach erneuter Verscherung im Parameterregime für SO keine senkrechte Rück-Orientierung bekannt ist und die Erzeugung von HPO allgemein als irreversibel angesehen wird, müssen noch weitere Unterschiede zwischen HPO und den anderen Systemzuständen vorliegen, um die irreversible Orientierungsabfolge PO-SO-HPO zu erklären.

Balsara et al. [90] benennt als wesentlichen Parameter für die Orientierungskinetik die Defektdichte und meint damit vor allem Korngrenzen und Versetzungen. Diese sind bei HPO selten, in anderen Orientierungszuständen häufig. Während einer Verscherung greifen bei PO an den Defekten die größten Kräfte an, da die

Deformation in den hier gezeigten Experimenten vor allem von der PB-reichen Phase aufgenommen wird, die Lamellenstruktur an einem Defekt aber über mehrere Lamellendicken gestört ist. Bei Körnern in senkrechter Orientierung ist die innere Struktur des Korns rheologisch nicht relevant, da die Deformation von PS und PB gleichermaßen aufgenommen wird. Dies bedeutet auch, daß Fluktuationen senkrecht zur Lamellenstruktur nicht durch die Deformation beeinträchtigt werden. Beides, Konzentrationsfluktuationen und die Defektdichte, ist wahrscheinlich für das Auftreten des SO-Zustandes relevant, denn bei Temperaturen weit unter T_{MST} ist keine senkrechte Orientierung dokumentiert (hier treten wahrscheinlich zu geringere Fluktuationen auf), und HPO-Material läßt sich nicht nach SO überführen (hier gibt es nur wenige Defekte).

Welche Prozesse die Umorientierungen bewirken, kann anhand der vorliegenden Daten dennoch nicht abschließend geklärt werden. Der lineare Zuwachs von SO in Abb. 7.7 läßt vermuten, daß SO nicht oder zumindest nicht nur aus dem PO-Anteil erzeugt wird, denn dieser ist im beobachteten Zeitraum recht stark zeitabhängig.

Ein Drehen ganzer Körner ist für Polymerschmelzen eher unwahrscheinlich, da zumindest bei unverscherten Proben eine starke Abweichung von der Kugelform gefunden wurde, sowohl mittels Lichtstreuung [94], als auch auf TEM-Bildern [16]. In beiden Fällen waren die Achsenverhältnisse der Körner im Bereich 4-5 : 1, die größere Abmessung wurde in Richtung der Lamellennormale gefunden. Selbst für näherungsweise runde Körner ist in der Schmelze die Reibung sehr hoch. Dennoch ist der von Wang *et al.* [93] vermutete Reorientierungsprozeß durch Drehen eines Kornes für ein Polymersystem in konzentrierter Lösung denkbar: es hat eine wesentlich niedrigere Viskosität und das niedermolekulare Lösungsmittel ist zusätzlich eher in der Lage, die bei einem solchen Prozeß auftretenden Deformationen an der Korngrenze aufzufangen.

Pinheiro et al. [95] haben auf der Grundlage der theoretischen Beschreibung des Orientierungsverhaltens lamellarer Diblockcopolymerer von *Fredrickson et al.* [102] eine Methode entwickelt, den Volumenanteil von SO und HPO rheologisch zu bestimmen: sie messen die Masterkurve für G' und G'' für einen jeweils idealen

SO- und HPO-Zustand aus und benutzen diese als Vergleich für andere Probenzustände. Dabei läßt sich die Masterkurve von Proben mit überlagerter SO und HPO aus einer gewichteten Summe der rein SO- und HPO-Messungen reproduzieren. Dieser Gewichtungsfaktor ist ein Maß für die Volumenanteile der beiden Orientierungsrichtungen.

Mikroskopisch gesehen ist die Viskosität auf mindestens 2 Ebenen ungleich verteilt:

1. Auf der Größe des einzelnen Moleküls nimmt im PO- und HPO-Zustand das PB die Scherdeformation auf, da PB bei dieser Temperatur die Viskosität um mindestens eine Größenordnung niedriger ist als bei PS.
2. Auf der Größenskala der Körner haben Bereiche im HPO-Zustand durch Punkt 1. eine niedrigere Viskosität als anders orientierte Körner, d.h. diese Körner nehmen eine größere Scherdeformation in einer makroskopischen Probe auf als andere.

Zusätzlich führen Defekte und Korngrenzen zu einer sehr starken lokalen Zunahme der Viskosität denn diesen Bereichen ist die Lamellenstruktur jeweils stark gestört.

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist das Maß an Segregation der beiden Polymersorten: je stärker sie ist desto ungleicher ist die Viskosität innerhalb einer Lamelle verteilt, gleichzeitig ist die Ausdehnung einer Fehlordnung um einen Defekt bzw. eine Korngrenze kleiner.

Wegen des geringen Probenvolumens können Defekte der Lamellenstruktur mittels Simulation zur Zeit nicht abgebildet werden. Die CMA-Simulation kann nur die Dynamik bis zur Größe der einzelnen Lamellen untersucht werden und beschreibt diese mit guter Übereinstimmung (vergl. Kap. 2.2.2).

Zusammenfassend seien nochmals die relevanten thermodynamische Beiträge in einer Erweiterung von Abb. 1.5 dargestellt (Abb. 7.11):

$$\Delta G = N \cdot \chi \quad + \quad \sigma \quad + \quad E_{\text{Defekte}}$$

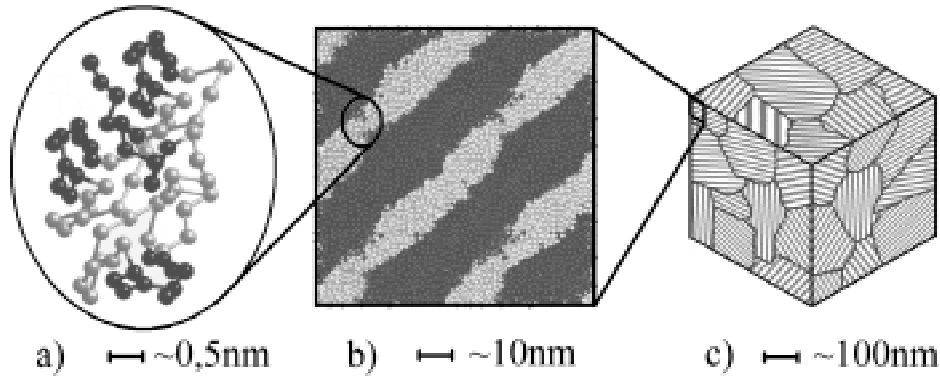


Abbildung 7.11: Beiträge zur freien Energie im lamellaren Diblockcopolymer auf drei Größenskalen (vergl. Abb. 1.5). Die einzelnen Terme sind: a) die Unverträglichkeit der beiden Polymerblöcke $N \cdot \chi$, b) die Topologie der inneren Grenzfläche zwischen den PS- und PB-reichen Domänen, eine Art Oberflächenterm (σ), c) Korngrenzen und Defekte zwischen unterschiedlich orientierten Lamellendomänen (Körnern).

Zusätzlich zu diesen Beiträgen muß für dünne Proben noch die Wechselwirkung an der Oberfläche der Probe als vierter Term berücksichtigt werden. Unter Scherung ergibt sich für das lamellare Diblockcopolymer in der Nähe des Mikrophasenseparationsübergang eine Verschiebung der Minima in allen Beiträgen, wodurch die makroskopisch unorientierte Probe in diesem dynamischen Gleichgewicht etwas höhere Energie hat, als der PO - Zustand, gefolgt von SO und HPO mit jeweils niedrigeren Gesamtenergien. Die Tatsache, daß die HPO auch nach Abschalten der Verscherung stabil gegen eine Umorientierung ist und nur zum Teil relaxiert, bedeutet, daß diese Abfolge in den „Energieniveaus“ auch ohne Scherung gilt. Dieser Zustand ist wegen der geringen Energieunterschiede ohne Scherung in endlichen Zeiten wahrscheinlich nicht zu erreichen.

Kapitel 8

Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Diblockcopolymer P(S-b-B) wurde im Rahmen dieser Arbeit in seinem thermodynamischen Phasenverhalten in der Nähe des Mikrophasenseparationsübergangs mittels statischer temperaturabhängiger Röntgenstreuung untersucht. Weiterhin wurden an lamellarem P(S-b-B) kombinierte Messungen von Rheologie und Röntgenstreuung durchgeführt. Der Schwerpunkt der Experimente lag hier zum einen auf dem Einfluß von mechanischer Beanspruchung auf den Mikrophasenseparationsübergang. Zum anderen wurde während oszillatorischer Verscherung mit großer Amplitude (LAOS) die Kinetik des Orientierungsverhaltes der lamellaren Struktur in der Nähe von T_{MST} untersucht.

Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung, ohne Scherung

Das Streuverhalten von P(S-b-B) ändert sich in rein temperaturabhängigen SAXS-Experimenten bei T_{MST} in charakteristischer Weise, i.a. sprunghaft bezüglich der Maximalintensität, Halbwertsbreite und Symmetrie der Streuspektren. Der Temperaturverlauf ist nicht vollständig mit den Vorhersagen einer Mittleren-Feld-Beschreibung der Phasenumwandlung konsistent, d.h. der Einfluß von Fluktuationen des Ordnungsparameters wird durch diese theoretische Beschreibung nicht korrekt wiedergegeben.

Die Deuterierung eines Blockes hat einen starken Einfluß auf die Mikrophasen-

separation, teildeuterte Materialien sind bei vergleichbarem T_{MST} ca. 25-30% kürzer als vollprotonierte.

Im mikrophasenseparierten Bereich wurde eine leichte Streckung der Polymerketten bei lamellaren Systemen beobachtet.

Die Daten stimmen im wesentlichen überein mit $MC - CMA$ -Simulationen von P(S-b-B). Dieser Vergleich ist erst durch eine Renormierung der experimentellen Daten nach *Schweizer et al.* möglich. Der unterschiedlich starke Einfluß von Fluktuationen auf die Phasenumwandlung bei verschiedenen Kettenlängen wird durch diese Renormierung kompensiert.

In der Nähe des Mikrophasenseparationsübergang weisen die Simulationsergebnisse eine stark abgeflachte Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie auf. Im Einklang hiermit stehen theoretische Ergebnisse, die zwischen Körnern unterschiedlicher Orientierung eine über mehrere Lamellendicken hin stark deformierte Lamellenstruktur vorhersagen.

Im Gegensatz zu Drucksprungexperimenten an P(S-b-B)[6] und Temperatursprungexperimenten an P(S-b-I) [16], wurden bei den hier vorgestellten Experimenten keine signifikanten Hysteresephänomene beobachtet, zumindest nicht in einem Zeitfenster von 1 K / 20 min.

Messungen unter Scherung

Die Reorientierung des mikrophasenseparierten Diblockcopolymeres unter LAOS-Bedingungen geht mit nichtlinearem Verhalten einher. Der wesentliche Parameter hierfür scheint, vergleichbar dem bereits untersuchten System P(S-b-I), das Produkt aus Frequenz und Deformation $\omega \cdot \gamma$ zu sein. Bei den Untersuchungen lag der Schwerpunkt auf der Kinetik in der Nähe des Mikrophasenseparationsübergangs und in der Nähe der Stabilitätsgrenzen für die unterschiedlichen Orientierungsphänomene.

Es sind zwei unterschiedliche Formen von paralleler Orientierung zu beobachten: die eine tritt bei niedrigen Scherraten und Deformationen auf und hat eine breite

Orientierungsverteilung. Ein zweiter Bereich mit paralleler Orientierung befindet sich bei hohen Scherraten und Deformationen. Dieser Prozeß besitzt eine engverteilte Orientierung, setzt wesentlich schneller ein und verdrängt anders orientierte Anteile, isotrope Streuanteile (IS) sowie senkrechte Orientierung (SO). Zwischen diesen beiden Formen von paralleler Orientierung existiert ein Bereich stabiler senkrechter Orientierung.

Die einzelnen experimentellen Befunde sind:

- Der Mikrophasenseparationsübergang läßt sich durch Scherung im beobachteten Bereich ($\gamma=0,4-1,0$, $\omega/2\pi=0,1-1\text{Hz}$) nur unwesentlich zu höheren Werten verschieben. Die gefundene Verschiebung von 1-2 K liegt im Bereich der Ungenauigkeit der Apparatur.
- Hohe parallele Orientierung (HPO) zeigt keine zeitliche Entwicklung zu SO, aber SO eine zeitliche Entwicklung zu HPO. Nur eine Erwärmung nahe T_{MST} zerstört die HPO, sie ist gegen eine Veränderung der Scherparameter resistent. Das mikrophasenseparierte Diblockcopolymer hat ein „Gedächtnis“.
- Die parallelen Orientierungen PO und HPO haben grundsätzlich eine engere Orientierungsverteilung als SO.
- Senkrechte Orientierung ist nahe T_{MST} stabiler (Fluktuationen / Deformationen), außer bei hohen Scherraten. Hier scheinen die Fluktuationen / Deformationen unterdrückt zu werden und nur HPO tritt auf, auch direkt unterhalb T_{MST} .
- Parallel hoch orientiertes P (S-b-B) relaxiert innerhalb weniger Minuten auf ca. 3/4 der maximalen Streuintensität, ohne daß andere Streuanteile zunehmen (IS, SO). Dies läßt darauf schließen, das das Diblockcopolymer unter hoher Verscherung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist.
- HPO-Streuprofile haben eine geringere Halbwertsbreite im q -Raum. Außerdem treten nur hier höhere Ordnungen des Strukturmaximums auf. Wahr-

scheinlich ist die innere Grenzfläche zwischen PS und PB verkleinert und/oder die Lamellen sind ebener, d.h. sie haben geringere Deformationen / Fluktuationen.

Zusammenfassend scheint das lamellar mikrophasenseparierte Diblockcopolymer P(S-b-B) in seinem dynamisch-mechanischem Verhalten stark von seiner körnigen Struktur bestimmt zu sein. Ein Abkühlen unter die Mikrophasenseparations-temperatur bewirkt einen Aufbau der lamellaren Ordnung, die jedoch zunächst keine hohe Fernordnung, d.h. viele Defekte aufweist. Durch oszillatorische Ver-scherung mit großer Amplitude können die kinetischen Barrieren hin zu einer perfekteren Ordnung „getestet“ werden. Beim Aufbau einer makroskopischen Vorzugsrichtung der Lamellen spielen die Konzentrationsprofile der lamellaren Mikrophasentrennung sowie die Korngrenzen und Defekte eine wesentliche Rolle. Das Zusammenspiel dieser strukturellen Details bedingt eine starke Abhängigkeit des Verhaltens von der Präparation und allgemein der Probenvorgeschichte.

Die Dynamik der (Um)-Orientierungsprozesse konnte nicht abschließend geklärt werden.

Anhang A

Symbole und Glossar

Liste der wichtigsten verwendeten Symbole

χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
γ	Scherdeformation
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
η	Viskosität
σ	Scherspannung
ω	Kreisfrequenz
$\omega/2\pi$	Scherfrequenz
ρ_e	Elektronendichte
φ	Azimutalwinkel der Streuintensität
a	Segmentlänge
a_T	Shiftfaktor
\mathbf{k}	Wellenvektor des reziproken Raums
f, f_N, f_V	Zusammensetzung eines Diblockcopolymers, gewichtet nach der Kettenlänge N oder dem Volumenanteil der beiden Polymersorten

k_B	Boltzmann-Konstante
\mathbf{q}, q	Streuvektor, Betrag des Streuvektors
q^*	Lage des Intensitätsmaximums der Streuverteilung $I(q)$
t, τ	Zeit, Zeitkonstante
G', G''	Speicher- und Verlustmodul
G^*	Komplexer Schermodul
I	Streuintensität
N	Kettenlänge eines Polymers (Mittelwert)
PB	Polybutadien
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
P(S-b-B)	Poly(Styrol-block-Butadien)
P(S-b-I)	Poly(Styrol-block-Isopren)
Q	Invariante
R_G	Gyrationsradius
R_L	End-End-Vektor
S	Theoretischer Strukturfaktor
T	Temperatur
T_g	Glastemperatur
T_{MST}	Mikrophasenseparationstemperatur
V	Volumen

Glossar einiger grundlegender Begriffe

Mikrophasen: Phasentrennung eines Diblockcopolymeres auf der Größenskala der molekularen Ausdehnung des Polymers. Siehe Kap. 1.1.3

Morphologie: Räumliche Struktur der Mikrophase, z. B. eines Diblockcopolymeres. Siehe Seite 17 und Abb. 1.10 auf Seite 34

Konformation: Räumliche Struktur der *einzelnen* Polymerkette oder eines Blockes im Diblockcopolymer. Siehe Kap. 1.1.1

Rheometer: Scherapparatur zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (elastischen und viskosen und deren Kombination) eines Materials. In der Polymerforschung werden Rheometer vor allem für Lösungen, Gele und Schmelzen verwendet, z.B. zur Bestimmung von Phasenübergängen und Relaxationszeiten.

Couette-Rheometer: Rheometer mit einer Geometrie des Probenortes in Form konzentrischer Zylinder, zwischen denen die Probe durch rotieren des inneren oder äußeren Zylinders geschert wird.

Platte-Platte-Rheometer: Der Probenort ist in Form zweier sich gegeneinander drehender Platten gestaltet. Das erzeugte Scherfeld ist inhomogen im Probenvolumen, es nimmt proportional zum Radius zu.

Kegel-Platte-Rheometer: Diese Rheometergeometrie ist der Platte-Platte Geometrie ähnlich, die obere Platte ist durch einen Kegel ersetzt, der in der Mitte theoretisch auf der unteren Platte aufsitzt. Hierdurch ergibt sich für das gesamte Probenvolumen ein konstantes Scherfeld.

LAOS: large amplitude oszillatory shear - Scherung mit großer periodischer Deformation. Diese Methode wird allgemein zur reproduzierbaren Orientierung von Polymerschmelzen benutzt.

PO: Parallele Orientierung,

HPO: Hohe Parallele Orientierung,

SO: Senkrechte Orientierung,

IS: Isotroper Streuanteil – die vier verschiedenen Streuanteile, die während \rightarrow LAOS an Diblockcopolymeren zu beobachten sind. Die Lamellen des Diblockcopolymeren richten sich parallel zum Scherfeld (PO, HPO), senkrecht dazu (SO) oder gar nicht aus (IS) (vergl. Abb. 1.15).

GPC: Gelpermeationschromatographie - Methode in der Polymeranalytik zur Bestimmung der Kettenlänge eines Homopolymers und deren Verteilung. Siehe auch Kap 1.1.1, Seite 6.

NMR: Nuclear magnetic resonance - Kernspinresonanzspektroskopie Methode in der Polymeranalytik z.B. zur Bestimmung der Kettenlängenverhältnisse eines Copolymeren (siehe auch 3.1, Seite 73).

SAXS: small ange X-ray scattering - Röntgenkleinwinkelstreuung. Der beobachtete Streuwinkelbereich ist typisch $2\Theta \approx 0.2^\circ$ bis 3° .

Verträglichkeit, Unverträglichkeit: Maß für die Mischbarkeit zweier Polymersorten A und B. Der bestimmende Parameter hierfür ist die Differenz zwischen der Kontaktenergie gleichartiger Monomere $E_{A-A} + E_{B-B}$ und der Kontaktenergie unterschiedlicher Monomere E_{A-B} . Siehe Kap. 1.1.2 ff.

Anhang B

Rheometeraufbau

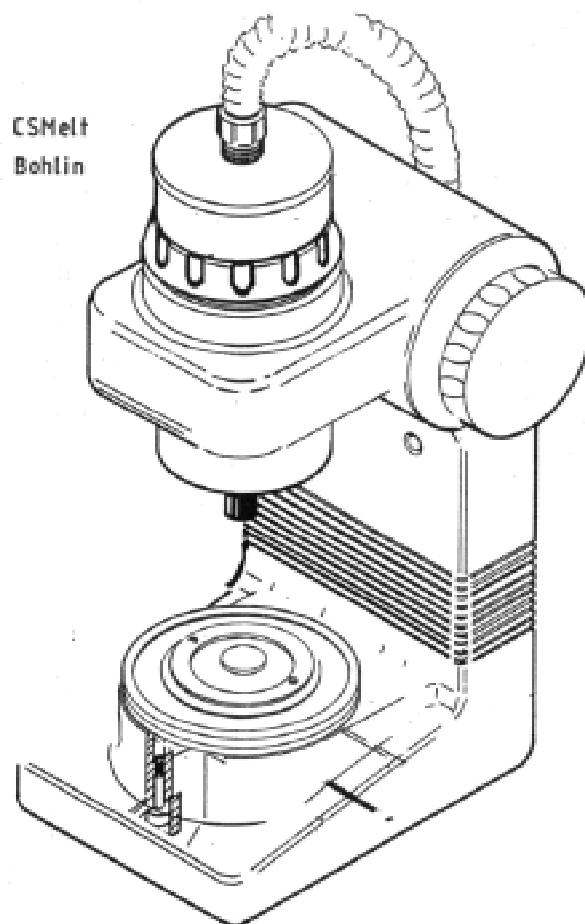


Abbildung B.1: Schemazeichnung des Bohlin-Rheometers.

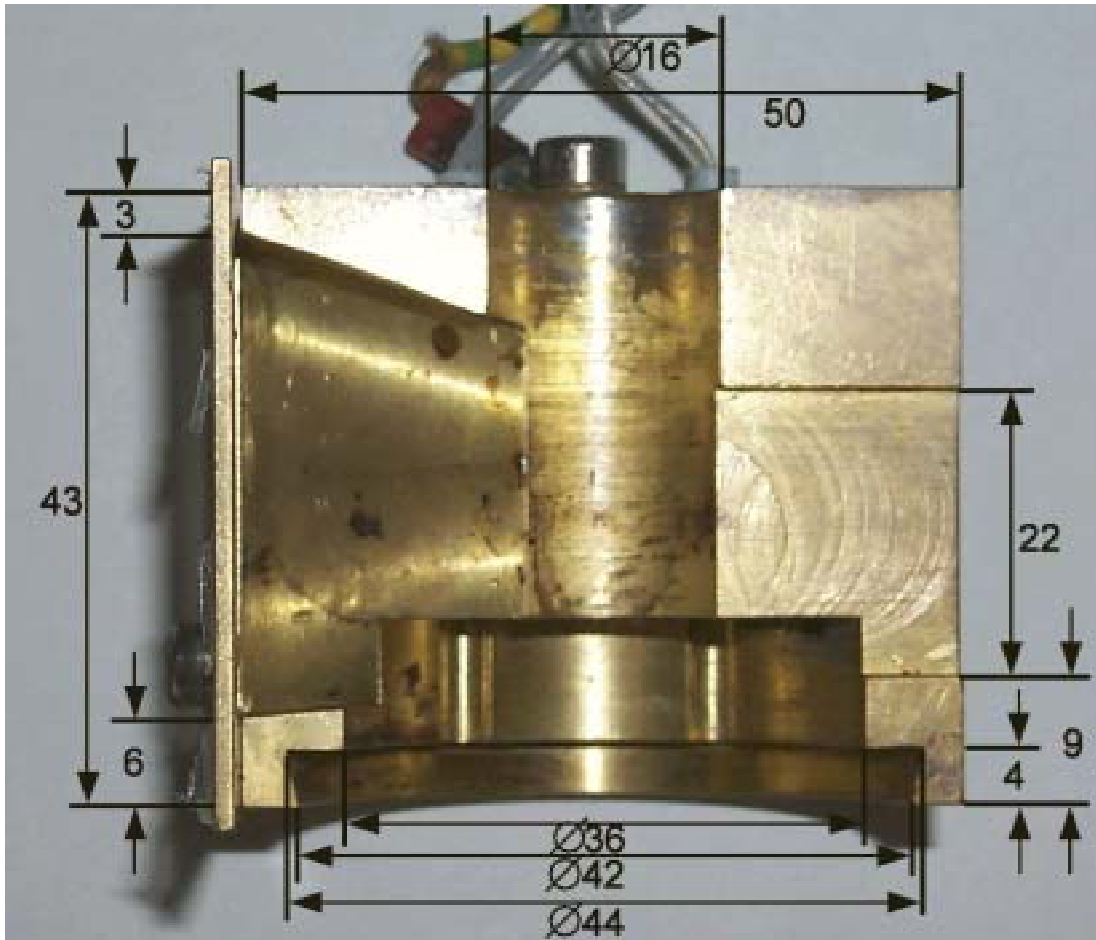


Abbildung B.2: Hintere Hälfte des Heizungsblocks für die röntgentransparente Scherzelle, die vordere Hälfte ist spiegelbildlich aufgebaut. Die Abmessungen sind in Millimetern angegeben.

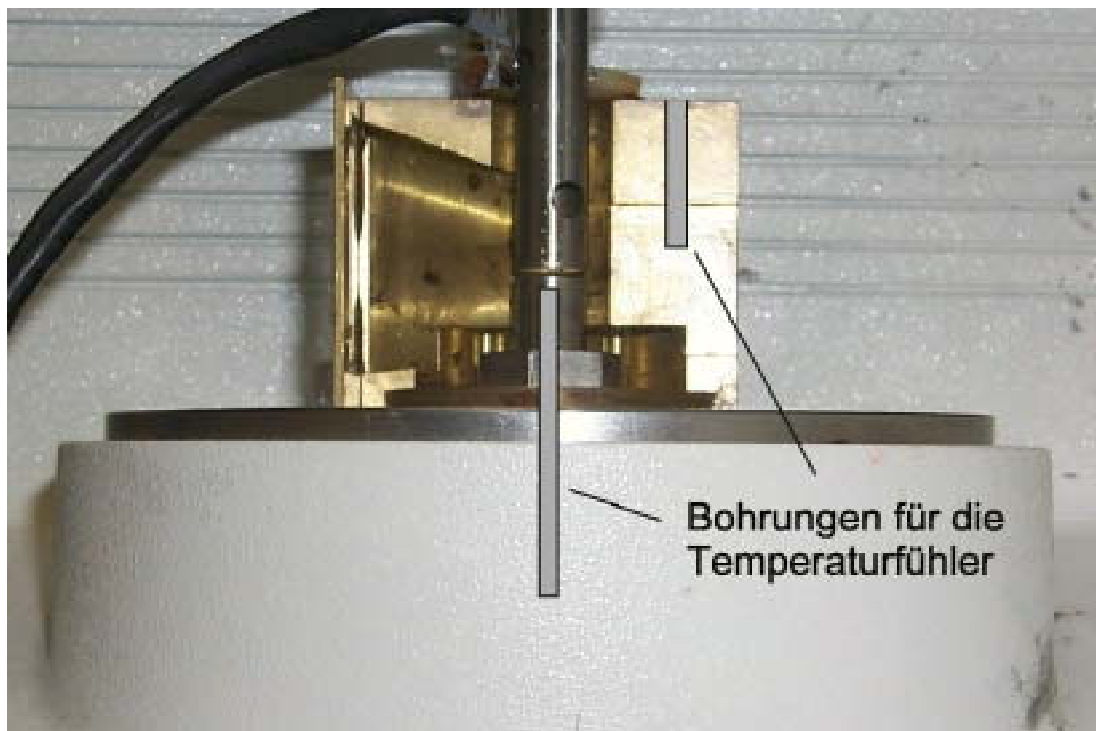


Abbildung B.3: Rheometer mit angeschlossener Heizung (rückwärtige Hälfte). Die Heizpatronen haben einen Durchmesser von 4 mm. Die Lage der Temperaturfühler (Thermoelemente) ist schematisch angedeutet: Ein Thermoelement steckt in einer der Heizblockhälften und wird zur Temperatursteuerung benutzt, ein zweiter Fühler befindet sich ca. 2 mm unter der Probe in einer Bohrung im Stator. Links seitlich am Heizblock ist ein Messingblech zu erkennen. Es ist mit einer Acetatfolie bespannt und dient als Austrittsfenster für die Röntgenstrahlung. Das Eintrittsfenster für die rechte Seite ist am vorderen Heizblock befestigt.

Anhang C

Detektor- und Elektronikaufbau

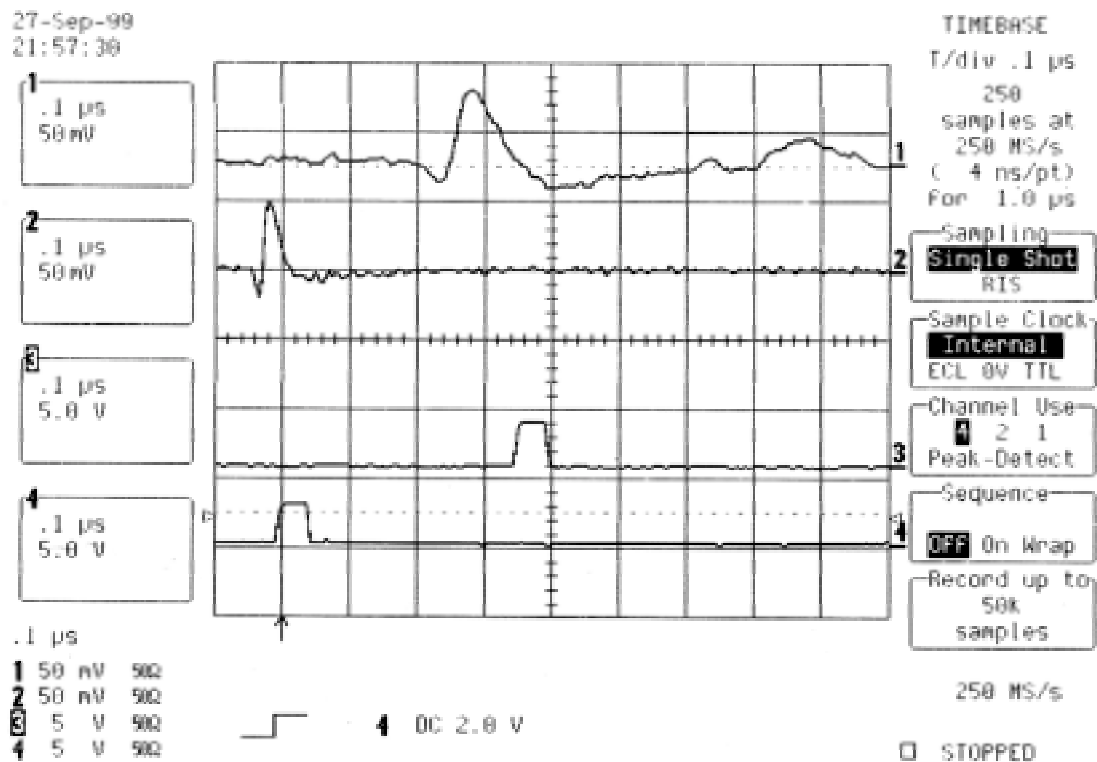


Abbildung C.1: Signalform und Timing eines einzelnen Photons im Detektor. Die beiden oberen Kurven zeigen die analogen Signale an einer Kathode und an der Anode am Ausgang der Vorverstärker. Im unteren Teil sind die zugehörigen logischen Signale am Ausgang des Constant Fraction Diskriminators abgebildet. Die Ortsinformation des nachgewiesenen Photons liegt in der Zeitdifferenz zwischen Anoden- und Kathodensignal.

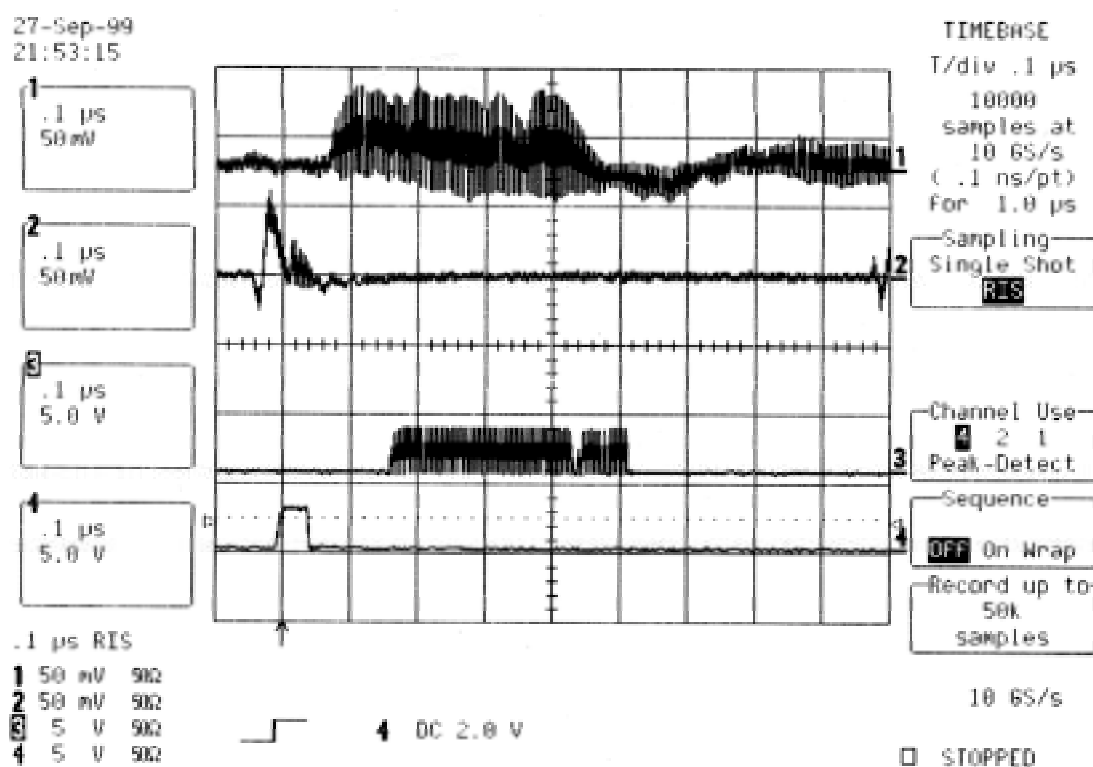


Abbildung C.2: Timing statistisch verteilter Photonen im Detektor. Der Bildaufbau gleicht dem von Abb. C.1 Die Anodensignale zeigen eine geringe Höhenverteilung, die der Energieauflösung des Detektors entspricht. Sie liegen zeitlich alle an der gleichen Stelle, da dieses Signal als Trigger für das Oszilloskop benutzt wurde. Im Unterschied dazu sind die Kathodensignale zeitlich über einen gewissen Bereich verteilt, der den unterschiedlichen Nachweisorten in einer Dimension entspricht. Die Verrechnung aller vier Kathodensignale ergibt die zweidimensionale Ortsauflösung des Detektors.

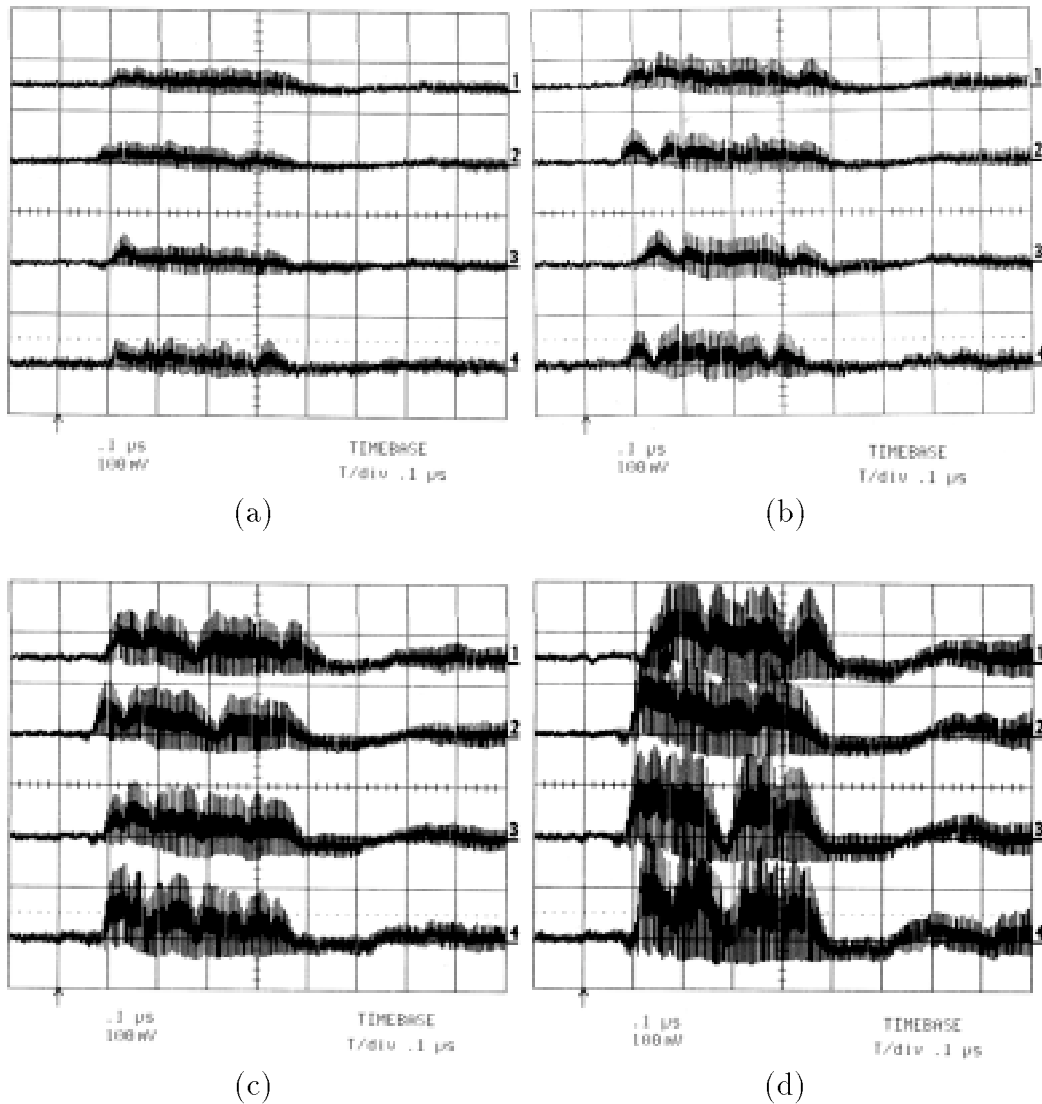


Abbildung C.3: Kathodensignale bei verschiedenen Elektroden- und Anodenspannungen: $U_{Kathode} = 1,5 \text{ kV}$, $U_{Anode} =$ (a) $4,5 \text{ kV}$, (b) $4,6 \text{ kV}$, (c) $4,7 \text{ kV}$, (d) $4,8 \text{ kV}$. Bei $U_{Anode} = 4,7 \text{ kV}$ herrschen gute Betriebsbedingungen, das Signal/Rauschverhältnis ist ausreichend, um eine gute Ortsauflösung zu bekommen. Eine höhere Anodenspannung verbessert die Bildschärfe nur noch unwesentlich, das Gas altert jedoch schneller und die Elektroden sind anfälliger gegen Überschlüge.

Anhang D

Zusammenstellung der Polymere

Dieser Anhang ergänzt die Zusammenstellung der Ergebnisse der untersuchten Poly-(Styrol-*block*-Butadien) Systeme aus Kapitel 5. Es werden die temperaturabhängigen Streukurven sowie deren Fitparameter dargestellt, in der in Kapitel 5 beschriebenen Form. Vorangestellt ist eine Tabelle, die die Ergebnisse zusammenfaßt.

Bezeichnung #	Deuterierung PS:PB Block	T_{MST} [°C]	N	M_w [g/mol]	$f_{V,PS}$	χ	$\sigma(\chi)$
1	D:H	≈100	190	15127	0,60		
2	D:H	>150	212	17246	0,63	–	
3	D:H	130	209	16528	0,59	0,05318	
4	D:H	100	146	12287	0,68	0,0917	
19	H:H	95-100	274	20503	0,58	0,03968	0,00028
20	H:H	105-110	284	21564	0,60	0,03946	0,00014
21	H:H	85-90	304	22099	0,53	0,03458	0,00007
22	H:H	> 135	316	23040	0,54	–	–
23	H:H	> 145	390	28555	0,55	–	–
24	D:D	< 70	296	25176	0,63	0,04027	0,00012
41	H:H	125-130	331	20997	0,31	0,0421	0,00002
42	H:H	< 25	532	31893	0,20	0,04432	0,00014
43	H:H	<< 25	1065	60644	0,11	–	–
44	H:H	> 135	457	29767	0,35	–	–
45	H:H	<< 25	504	28837	0,12	–	–
46	H:H	≈ 135	580	35523	0,25	0,03166	–
47	H:H	< 25	530	31033	0,16	0,06233	0,00032
48	H:H	≈ 70	446	26972	0,22	0,04722	0,00017
49	H:H	> 135	679	43113	0,31	–	–
22+24 ¹	80:20	110-115	312	23467	0,56	0,0342	0,00004
21+22 ¹	50:50	110-115	310	22569	0,54	0,03399	0,00003

Tabelle D.1: Zusammenstellung aller untersuchten Polymere. Der χ -Parameter wurde aus Leibleranpassungen im Einphasengebiet gewonnen.

¹) Mischungen aus den beiden Polymeren # 22 und # 24 bzw. # 21 und # 22 in den angegebenen Mischungsverhältnissen.

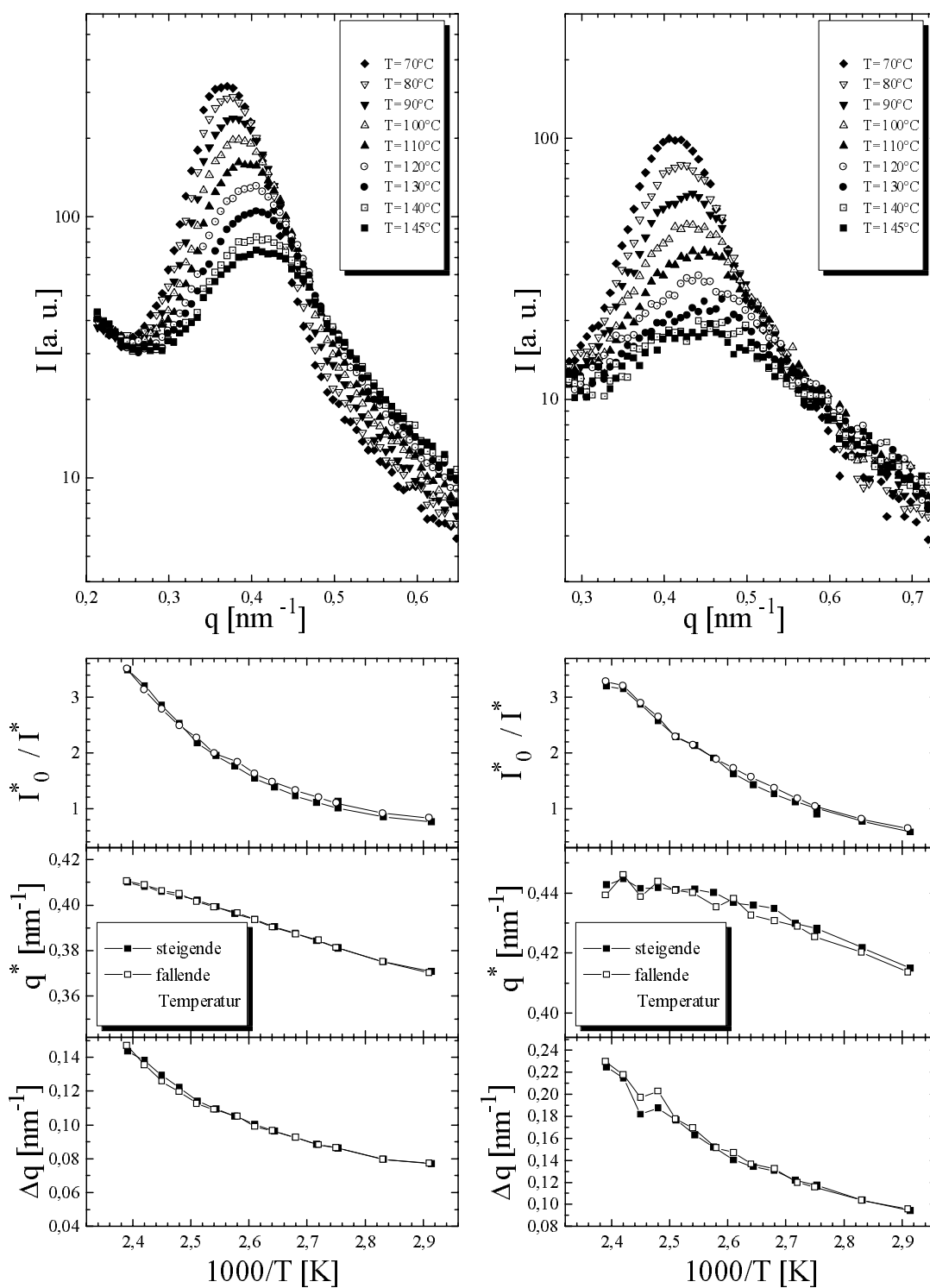


Abbildung D.1: SAXS an P(S-b-B) #18 (links) und #19 (rechts).

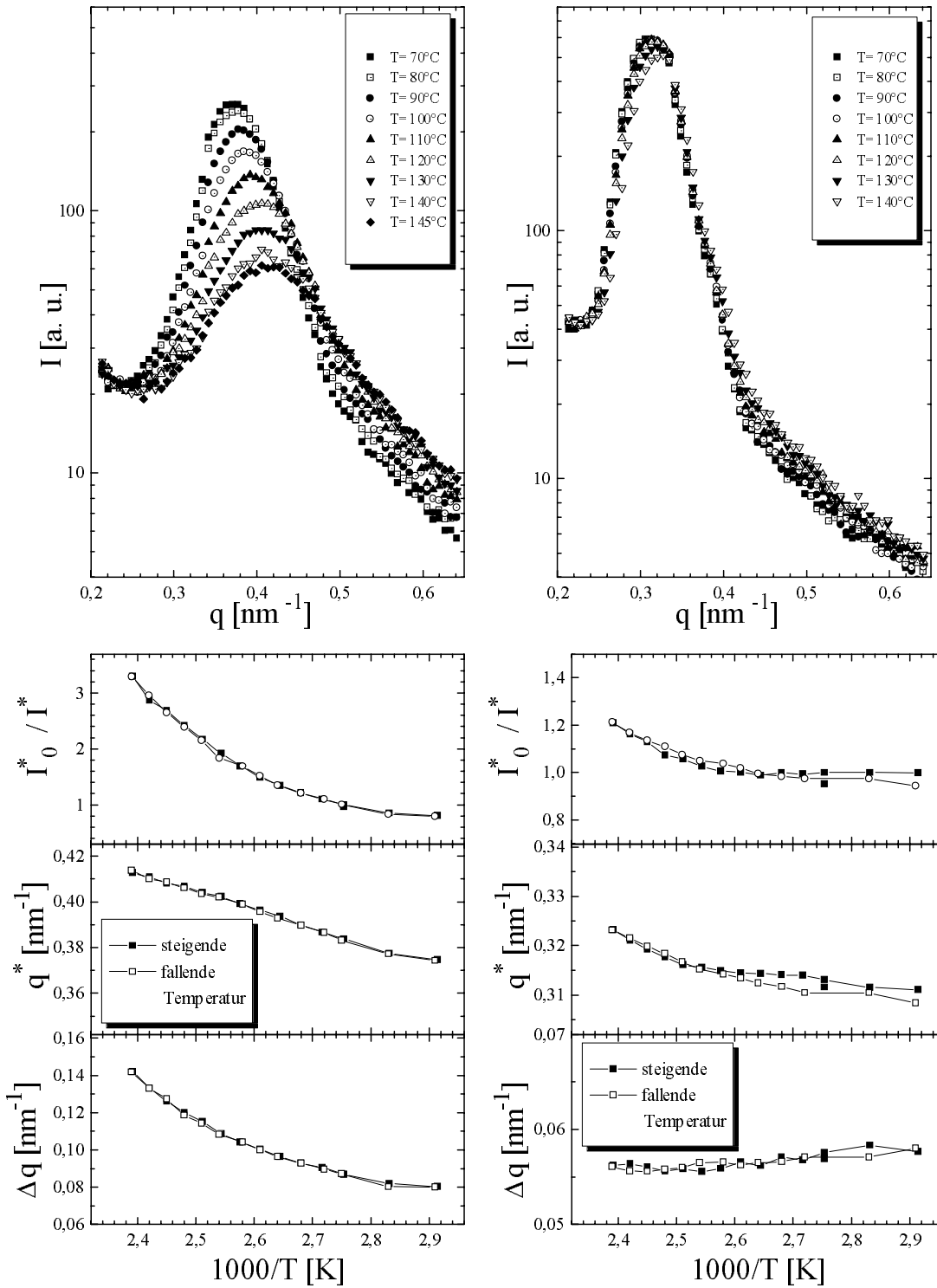


Abbildung D.2: SAXS an P(S-b-B) #20 (links) und #23 (rechts).

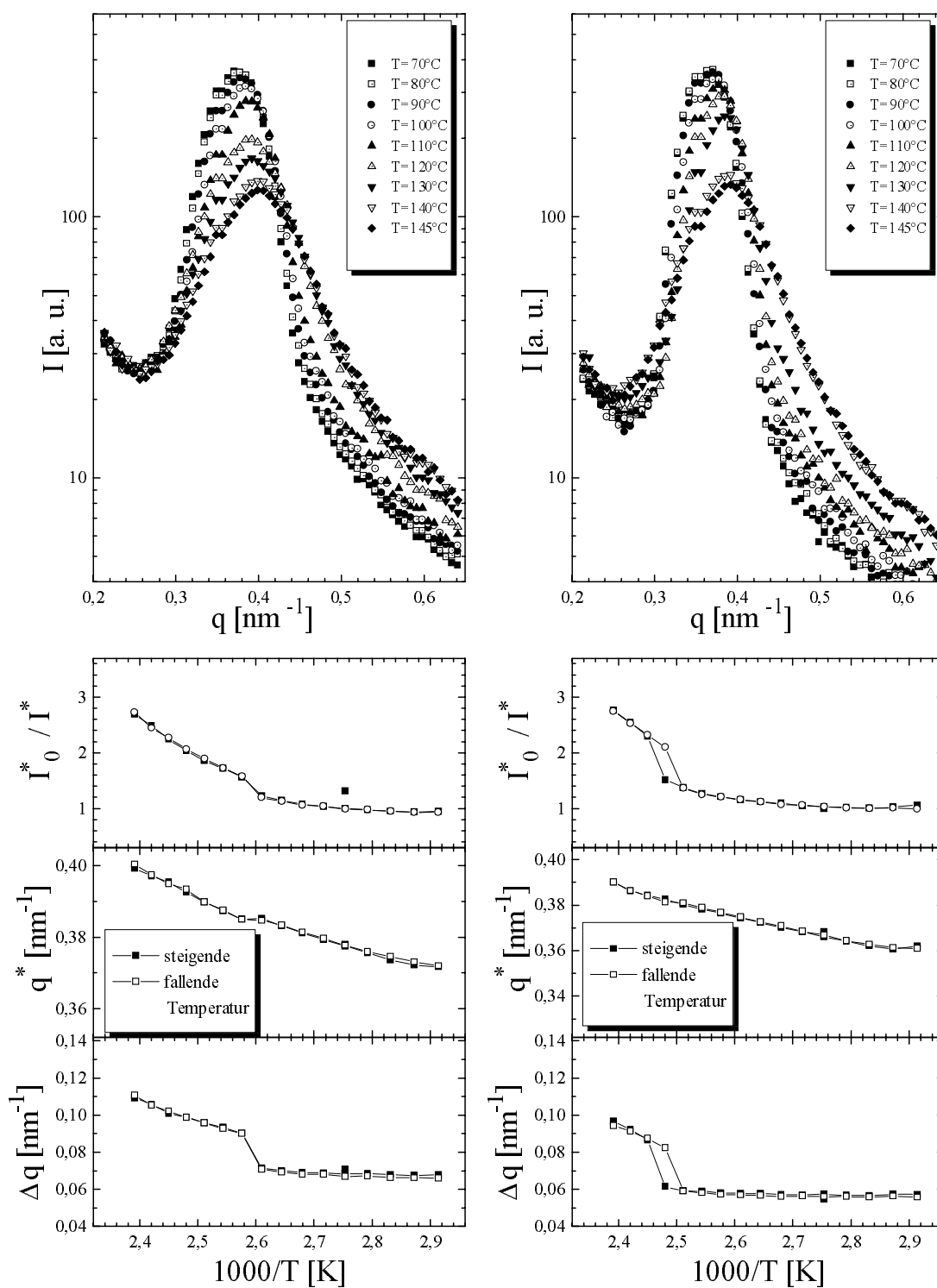


Abbildung D.3: SAXS an P(S-b-B) #22-24 (links) und #22-18 Gemischen (rechts).

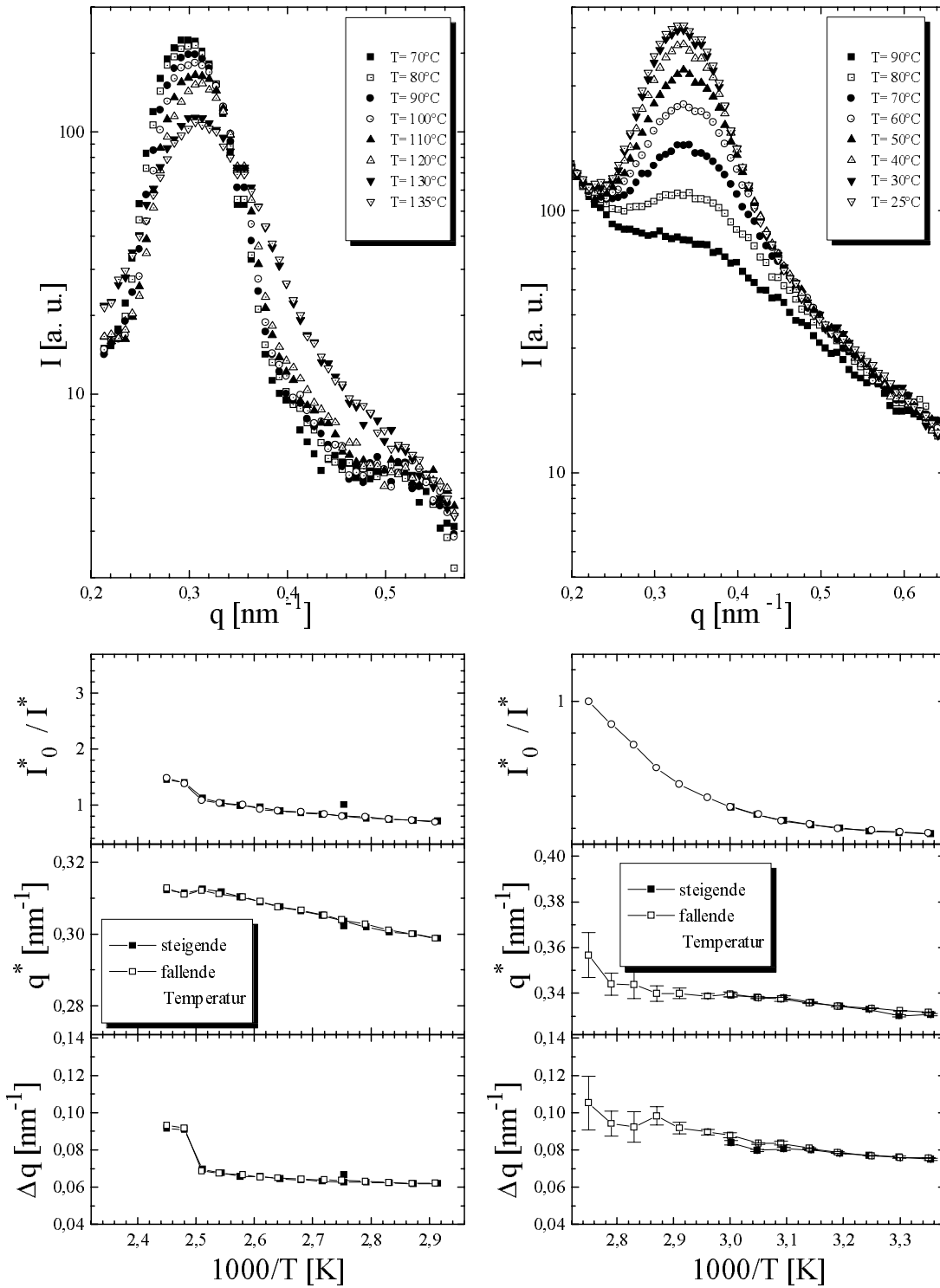


Abbildung D.4: SAXS an P(S-b-B) #41 (links) und #42 (rechts).

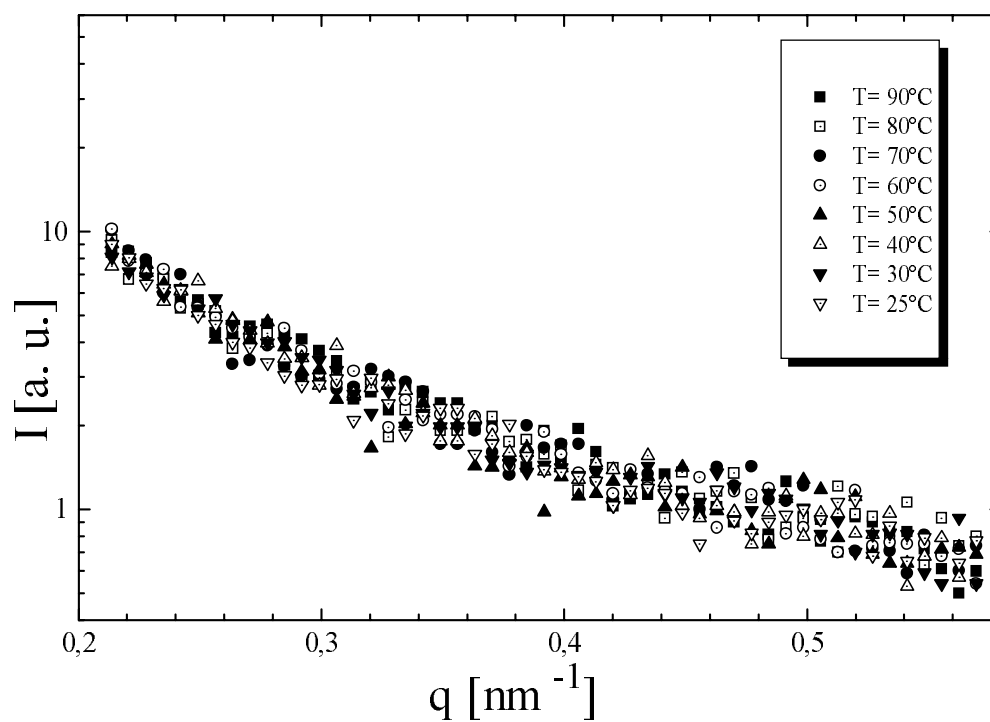


Abbildung D.5: SAXS an P(S-b-B) #43.

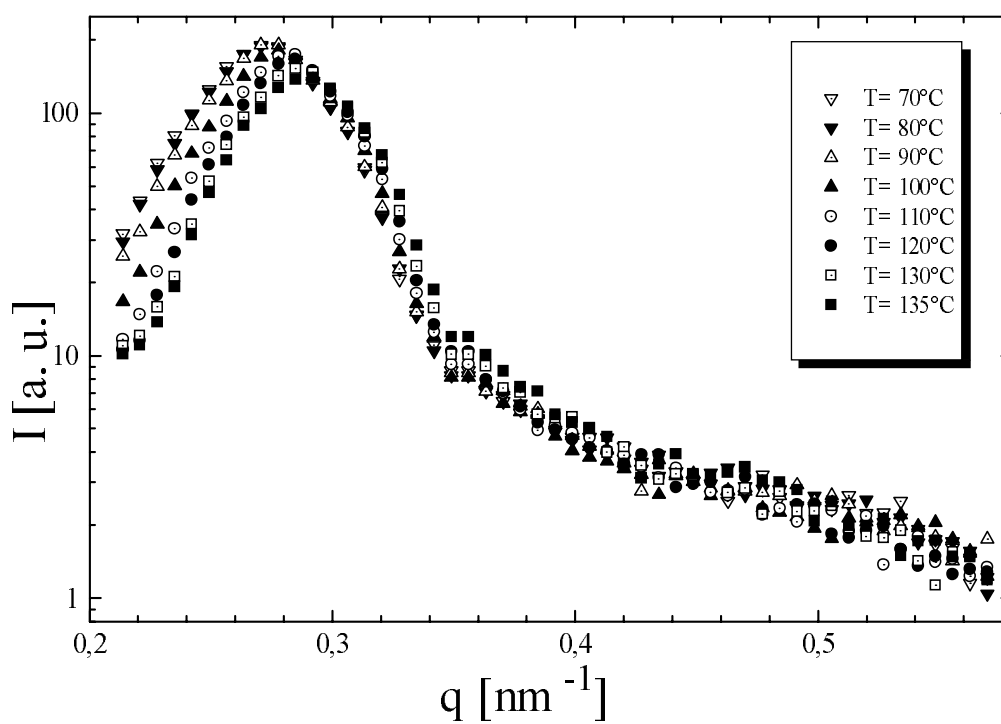


Abbildung D.6: SAXS an P(S-b-B) #44.

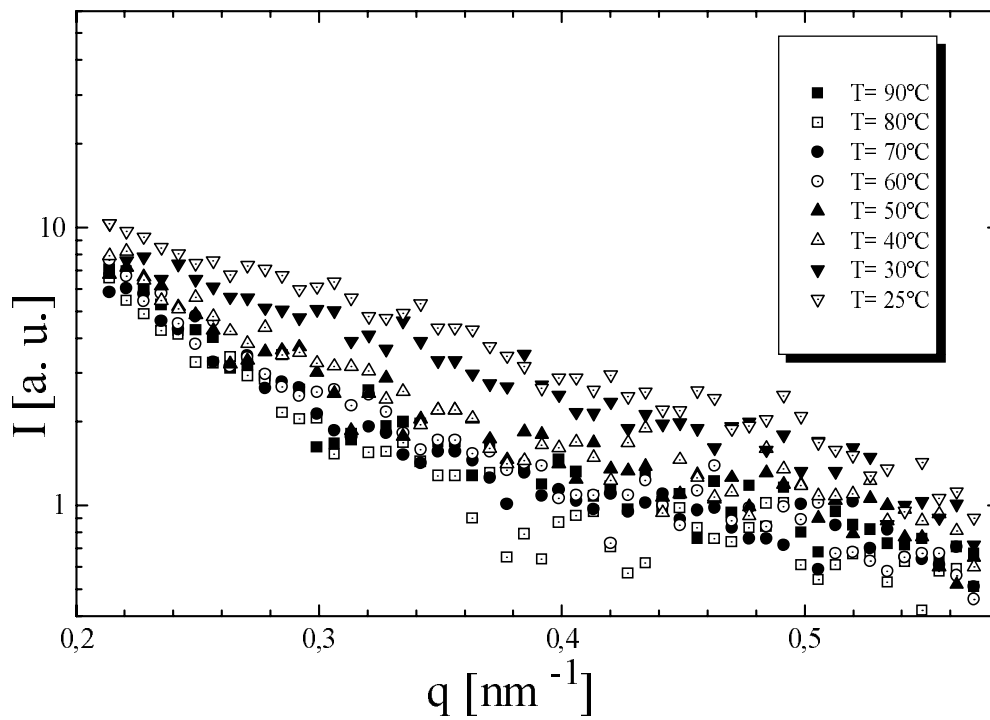


Abbildung D.7: SAXS an P(S-b-B) #45.

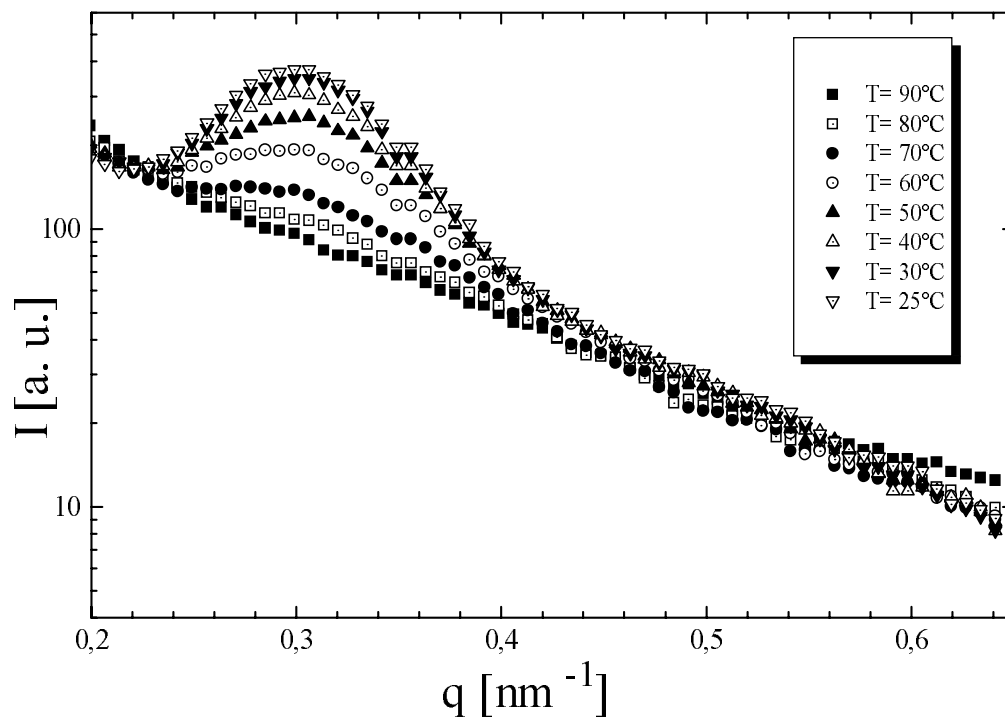


Abbildung D.8: SAXS an P(S-b-B) #47.

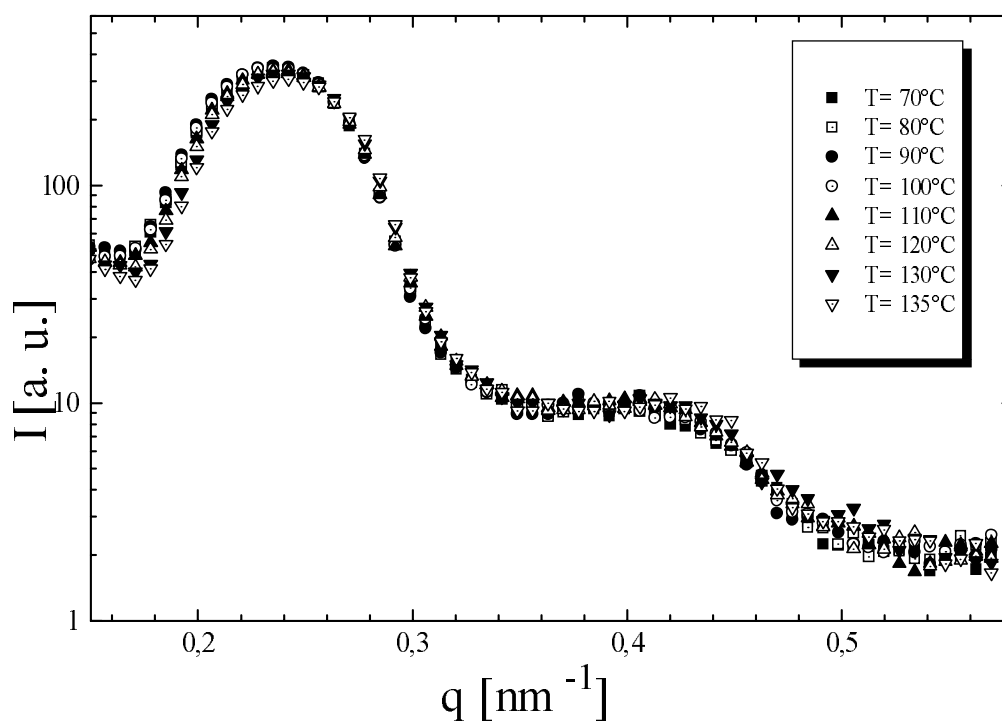


Abbildung D.9: SAXS an P(S-b-B) #49.

Literaturverzeichnis

- [1] W. De Odorico, *Entwicklung eines zweidimensional ortsauflösenden Röntgendetektors*, Diplomarbeit, IKF **1992**
- [2] K. Ullmann, *Entwicklung eines transportablen Datenaufnahmesystems*, Diplomarbeit, IKF 1989
- [3] K. Ullmann-Pfleger, *CoboldPC*, Vers. 6.0.1.8., Firma Roentdek, 2000, <http://www.roentdek.com>
- [4] *Radiation Detection and Measurement*, Knoll, G.F. John Wiley & Sons **1989**
- [5] Han, C.D.; Baek, D.M.; Kim, J.K. Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 5043-5062
- [6] Ladynski, H. De Odorico, W.; Stamm, M. *to be published*
- [7] Gupta, J.A.; Singh, M.A.; Salomons, G.J.; Foran, W.A.; Capel, M.S.; *Macromolecules* **1998**, 31, 3109-3115
- [8] Pakula, T. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **1998**, B37(2), 181-199
- [9] Pakula, T.; Karatasos, S.; Anastasiadis, S.H.; Fytas, G. *Macromolecules* **1997**, 30, 8463-8472
- [10] Bartels, V.T.; Stamm, M.; Mortensen, K., *Pol. Bulletin*, **1996**, 36, 103-110
- [11] Leibler, L. *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602
- [12] Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525

- [13] Bates, F.S. *Science*, **1991**, 251, 898
- [14] Fredrickson, G.H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87(1), 697
- [15] Brazovskii, A. *Sov. Phys. JETP*, **1975**, 41, 85
- [16] Sakamoto, N.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 3292 und 3815
- [17] Sakamoto, N.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 4779-4781
- [18] Bates, F.S.; Rosendale, J.H.; Fredrickson, G.H. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 92, 6255
- [19] Stühn, B.; Mutter, R.; Albrecht, T. *Europhys. Lett.*, **1992**, 18, 427
- [20] Fredrickson, G.H.; Binder, K., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 7265
- [21] Janssen, S.; Schwahn, D.; Mortensen, K.; Springer, T. *Macromolecules*, **1993**, 26, 5587-5591
- [22] Rosendale, J.H.; Bates, F.S., *Macromolecules*, **1990**, 26, 2329
- [23] Semenov, A.N. *Sov. Phys. JETP*, **1985**, 61, 733
- [24] Helfand, E. *Macromolecules*, **1975**, 8, 552
- [25] Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H., *Macromolecules*, **1980**, 13, 1237
- [26] Förster, L.; Khandpur, A.K.; Zhao, J.; Bates F.S.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Bras, W., *Macromolecules*, **1994**, 27, 6922
- [27] Pan, L.H.; Singh, M.A.; Salomons, G.J.; Gupta, J.A.; Capel, M.S., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **1997**, B36(1), 137-151
- [28] Casagrande, M.; *Untersuchung der Ordnung und Diffusion von Polymerdispersionen bei ihrer Verfilmung* , Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **2000**
- [29] Ladynski, H.W.; *Druck- und Temperaturabhängigkeit der Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1999**

- [30] Bartels, V.; *Temperatur- und Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens von Poly(styrol-*b*-paramethylstyrol)-Blockcopolymeren*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1996**
- [31] Schubert, D.W.; *Bestimmung der Grenzflächenbreite zwischen unverträglichen Polymeren mit Neutronenreflexion*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1996**, Shaker-Verlag
- [32] Zhang, Y.; *Lamellar polystyrene-polyisoprene diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1997**
- [33] Leuninger, H.; *Orientierungsverhalten von lamellaren PS-*b*-PI Diblockcopolymeren unter Scherung*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1999**
- [34] Boeffel, C.; *Molekulare Ordnung und Beweglichkeit in flüssigkristallinen Polymeren*, Universität Mainz, FB Chemie und Pharmazie, Dissertation, **1993**
- [35] Avrami, M.J., *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 177
- [36] *Small Angle X-Ray Scattering*; Glatter, O.; Kratky, O.; Eds.; Academic Press: London **1982**
- [37] *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*; Balta-Calleja, F.J.; Vonk, C.G.; Elsevier: Amsterdam **1982**
- [38] *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*; Alexander, L.E.; John Wiley & Sons **1979**
- [39] Hashimoto, T. *et al.*; *Macromolecules*, **1974**, 7, 364
- [40] Harkless, C.R. *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64, 2285
- [41] Stühn, B.; Vilesov, A.; Zachmann, H.G.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 3560
- [42] *Thermal analysis*; Wunderlich, B.; Boston (u.a.) : Academic Press, **1990**

- [43] *Macromolecular physics, Vol. 2: Crystal nucleation, growth, annealing*; Wunderlich, B.; New York (u.a.) : Academic Press, **1976**
- [44] Adams, N.; Lodge, A.S.; *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*; **1964**, 256, 149
- [45] Cebe, P. in *Scattering from Polymers*(eds. Cebe, P.; Hsiao, B.S.; Lohse, D.J.); ACS Symposium Series 739 **1999**, 2-22
- [46] De Odorico, W.; Ladynski, H.; Stamm, M. in *Scattering from Polymers*(eds. Cebe, P.; Hsiao, B.S.; Lohse, D.J.); ACS Symposium Series 739 **1999**, 456-469
- [47] *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Flory, P.J.; Interscience Publishers, N.Y. **1969**
- [48] *Introduction to Physical Polymer Science*; Sperling, L.H.; Wiley Interscience **1992**
- [49] *The Physics of Polymers*; Strobl, G.; Springer **1997**
- [50] Onogi, S.; Masuda, T.; Kitagawa, K.; *Macromolecules*, **1970**, 3, 109
- [51] Springer, T.; in *22. IFF-Ferienkurs: Physik der Polymere* ; Forschungszentrum Jülich, **1991**, Kap. 1
- [52] *Scaling Concepts in Polymer Physics*; de Gennes, P.-G.; Cornell University Press, **1979**
- [53] de Gennes, P.-G.; *J. Phys. (Paris)*, **1970**, 31, 235
- [54] *The Theory of Polymer Dynamics*; Doi, M.; Edwards, S.F.; Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford **1988**
- [55] Edwards, S.F.; *Faraday Discuss.*, **1994**, 98, 1-6
- [56] Kannan, R.M.; Kornfield, J.A.; Schwenk, N.; Boeffel, C.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2050

- [57] Chen, Z.R.; Issaian, A.M.; Kornfield, J.A.; Smith S.D.; Grothaus, J.T. Sattkowski, M.M.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 7096-7114
- [58] Matsen, M.W.; *J. Chem. Phys.*, **1997** 107 (19), 8110-8119
- [59] Tsori, Y.; Andelman, D.; Schick, M.; *Phys. Rev. E*, **2000** 61 (3), 2848-2858
- [60] Gido, S.P.; Gunther, J.; Thomas, E.L.; Hoffman, D.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 4506
- [61] Gido, S.P.; Thomas, E.L.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 849
- [62] Gido, S.P.; Thomas, E.L.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 3739
- [63] Gido, S.P.; Thomas, E.L.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6137
- [64] Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Henkee, C.S.; Hoffman, D.; *Nature*, **1988**, 334, 598
- [65] *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, de Batist, R.; North-Holland, Amsterdam, Niederlande), **1972**
- [66] *SFB Nanostrukturmaterialien* des BMBF, <http://www.bmbf.de>, **1999**
- [67] Myers, R.T.; Cohen, R.E.; Bellare, A.; *Macromolecules* **1999**, 32, 2706-2711
- [68] Torikai, N.; Noda, I.; Karim, A.; Satija, S.K.; Han, C.C.; Matsushita, Y.; Kawakatsu, T.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2907-2914
- [69] Bates, F.S.; Schulz, M.F.; Khandpur, A.K.; Förster, S.; Rosendale, J.H.; *Faraday Discuss.*, **1994**, 98, 7-18
- [70] Kerr, K.; *Mittlere-Feld Theorie der Polymerlösungen, Schmelzen und Mischungen; Random Phase Approximation* in *22. IFF-Ferienkurs: Physik der Polymere* ; Forschungszentrum Jülich **1991**, Kap. 5
- [71] Andersen, H.C.; Chandler, D.; *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57(5), 1918-1929 & 1930-1937
- [72] Ornstein, L. S. and Zernike, F. *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* **1914**, 17, 793

- [73] Curro, J.G.; Schweizer, K.S.; *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87(3), 1842-1846
- [74] Schweizer, K.S.; Curro, J.G.; *Macromolecules*, **1988**, 21, 3070-3081 & 3082-3087
- [75] David, E.F.; Schweizer, K.S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91(16), 2411-2425
- [76] Guenza, M.; Schweizer, K.S.; *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106(17), 7391-7410
- [77] Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091-1098
- [78] Papadikis, C.M.; *Euro. Phys. J.*, **1998**, B 4, 325
- [79] Matsen, M.W.; *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 3268-3271
- [80] Mani, S.; Malone, M.F.; Winter, H.H.; *Macromolecules* **1992**, 25, 567
- [81] *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Heermann, D.W.; Springer Heidelberg **1987**
- [82] *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Binder, K; Heermann, D.W.; Springer Heidelberg **1988**
- [83] Pakula, T.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 679
- [84] Fried, H.; Binder, K; *Europhys. Lett.*, **1991**, 16, 237
- [85] Binder, K; Fried, H.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 6878
- [86] Kremer, K.; *Computersimulation von Polymeren in 22. IFF-Ferienkurs: Physik der Polymere* ; Forschungszentrum Jülich **1991**, Kap. 23
- [87] Wiesner, U; *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3319
- [88] Leist, H.; Maring, D.; Thurn-Albrecht, T.; Wiesner, U; *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8225
- [89] Fredrickson, G.H.; Bates, F.S.; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1996**, 26, 510-550

- [90] Balsara, N.P.; Dai, H.J.; Watanabe, H.; Sato, T.; Osaki, K.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 3507-3510
- [91] Balsara, N.P.; Dai, H.J.; *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 2942-2945
- [92] Wang, H.; Kesani, P.K.; Balsara, N.P.; Hammouda, B.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 982-992
- [93] Wang, H.; Newstein, M.C.; Krishnan, A.; Balsara, N.P.; Garetz, B.A.; Hammouda, B.; Krishnamoorti, R.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 3695-3711
- [94] Wang, H.; Newstein, M.C.; Chang, M.Y.; Balsara, N.P.; Garetz, B.A.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 3719-3730
- [95] Pinheiro, B.S.; Winey, K.I.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 4447-4456
- [96] Laurer, J.H.; Pinheiro, B.S.; Polis, D.L.; Winey, K.I.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 4999-5003
- [97] Wilhelm, M.; Reinheimer, P.; Ortseifer, M.; *Rheol. Acta*, **1999**, 38, 349-356
- [98] Daniel, C.; Hamley, I.W.; Wilhelm, M.; Mingvanish, W.; *Rheol. Acta*, **2001**, 40, 39-48
- [99] Reinheimer, P.; Wilhelm, M.; Langela, M.; Leuninger, H.; Wiesner, U.; van Dusschoten, D.; *Proceedings to the XIII-th Int. Congr. on Rheology*, **2000**, 1, 287
- [100] Böhmer, R.; *J. Non-Cryst. Sol.*, **1994**, 172-174, 628-634
- [101] Langela, M.; Wilhelm, M.; Wiesner, U.; eingereicht bei *Macromolecules*
- [102] Fredrickson, G.H.; *J. Rheol.*, **1994** 38, 1045
- [103] Goulian, M.; Milner, S.T. ; *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 1775
- [104] Vilgis, T.A., *Phys. Bl.* 57 (2001) Nr.6 43 *Physik eines Autoreifens*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, am IKF wie am MPI-P, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. K. Bethge für die Aufnahme an das Institut für Kernphysik, meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking. Er hat sich zur Betreuung dieser Arbeit bereiterklärt, obwohl die Polymerphysik nicht sein Spezialgebiet ist. Neben der Physik ist ihm auch die Arbeitsatmosphäre sehr wichtig – man kann ja auch mal beim wandern oder grillen über Ionen diskutieren.

Stellvertretend für die Beschleunigermannschaft danke ich Herrn Schneider, Herrn Zanger und seinem Team in der Feinmechanik Werkstatt für die schnelle und exzellente Ausführung von Aufträgen rund um den Detektor,

Herrn Rüschemann stellvertretend für die Elektronikabteilung des Institutes, Herrn Eschenbrenner (Verwaltung) und Frau Seyler-Dielmann (Bibliothek).

Herzlich danke ich auch allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, vor allem für das Ertragen der „... wie-beim-Zahnarzt!“-Töne der Kleinbohrmaschine und speziell Dr. O. Jagutzki für die Anregungen und Diskussion zu den Themen Delay-Line Detektoren, Al_2O_3 -Keramik und Vorverstärker.

Herrn Prof. Dr. E.W. Fischer danke ich für die Aufnahme an das Max-Planck-Institut für Polymerforschung und in seinen Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. M. Stamm danke ich für die interessante Themenstellung, die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen aus dem weiten Feld der Polymerphysik.

Herrn Prof. Dr. T. Pakula danke ich für die Simulationen des Polymersystems und die fruchtbaren Diskussionen um Potentiale, Dynamik, Relaxationen,

Herrn T. Wagner und seinem Team für die vielen vielen realen Diblockcopolymeren, ganz besonders für Nummer 4,

Herrn M. Bach für die Virtuosität an der Röntgenapparatur, wenn die rotierende Anode mal wieder nicht das tat, was sie sollte: rotieren. Danke auch für die Geduld, wenn der Detektor noch immer nicht repariert war . . . ,

den Mitarbeitern der Polymeranalytik und des Mechaniklabors für die Probencharakterisierung und die Presslinge, sowie für die Hilfe in Rheometerfragen,

den Mitarbeitern der Mainzer Feinmechanik für die Anfertigung diverser filigraner Kleinteile.

Herrn Dr. habil. M. Wilhelm danke ich für die vielen Anregungen und Diskussionen, insbesondere um die Interpretation der Daten der kombinierten Apparatur gegen Ende meiner Arbeit und das schnelle Korrekturlesen,

meinen anderen Korrekturlesern aus dem MPI, dem IKF und dem privaten Freundeskreis für das Durchhalten in der teilweise fremden Materie,

allen Kollegen und Ehemaligen der „Stammcrew“ und der „Rädlercrew“ für die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit, auf Strahlzeiten, die schönen Diskussionen um Origin-Makros und sonstige Programme, Anbindungen von Meßgeräten und PC's – nicht zu vergessen die Seminartage in Riezlern und Ringberg und die leckeren Kaffeerunden am Mittwoch. Ich hätte da übrigens noch ein schön buntes 3D-Spektrum . . .

Ganz besonderen Dank gilt meinem Freund Klaus Ullmann-Pfleger am IKF, auf dessen Hilfe ich immer vertrauen konnte, nicht nur wenn es Probleme mit Computern gab. Wenn es dann „...Du bist dran!“ hieß, wußte ich wenigstens, wie ich mich ein bischen revanchieren konnte.

Zu guter letzt: „Danke!“ an meine ganze Familie und vor allen Dir, Ariane, für die Geduld mit mir, die Hilfe und für

Lebenslauf

Name: Walter De Odorico
geboren: 24. Februar 1967 in Kelkheim im Taunus
Eltern: Vanni-Aurelio und Anneliese De Odorico

Schulbildung

1973 Pestalozzi Grundschule Kelkheim
1977 Förderstufe der Eichendorff Gesamtschule Kelkheim
1979 Gymnasium der Eichendorff Gesamtschule Kelkheim
1983 Immanuel Kant Schule Kelkheim (Gymnasiale Oberstufe)
1986 Abitur im Juni

Studium

WS 1986/87 – Physik (Diplom) an der Goethe Universität Frankfurt/Main,
SS 1993 Nebenfächer: Physikalische Chemie und Kristallographie
Oktober 1988 Vordiplom
Januar 1991 – Diplomarbeit am Institut für Kernphysik der Universität Frank-
März 1992 furt/Main, Betreuer: Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking,
Thema: *„Entwicklung eines zweidimensional ortsauflösenden
Röntgendetektors“*
14. Mai 1993 Diplomhauptprüfung
WS 1993/94 – Promotion am Institut für Kernphysik der Universität Frank-
WS 2001/02 furt/Main, und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung,
Mainz, Betreuer: Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking und Prof. Dr.
M. Stamm (Arbeitskreis: Prof. Dr. E. W. Fischer)