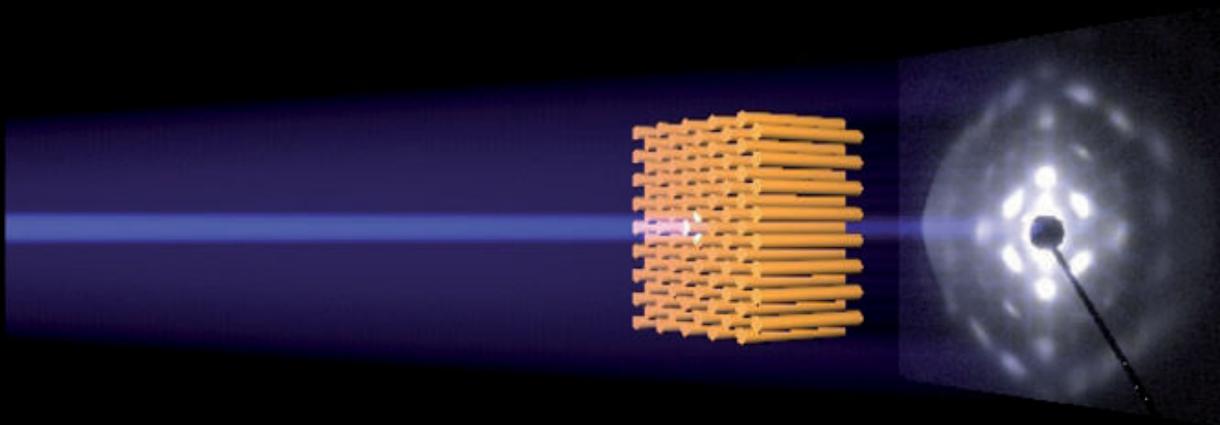


Kathrin Zielske

Hoch orientierte Triblockcopolymer- und Nanokomposit-Elastomere

Herstellung und Charakterisierung



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Hoch orientierte Triblockcopolymer- und Nanokomposit-Elastomere

-

Herstellung und Charakterisierung

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades:
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Kathrin Zielske

aus dem Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

Hamburg, 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2006 bis Dezember 2009 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Förster am Institut für Physikalischen Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Tag der Disputation: 29.01.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Förster

2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-279-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-279-8

WER IMMER TUT, WAS ER SCHON KANN,

BLEIBT IMMER DAS, WAS ER SCHON IST.

Henry Ford

Für meine Eltern,
meinen Bruder,
Uwe und
Pelle

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|--|------------|
| <u>1</u> | <u>EINLEITUNG</u> | <u>1</u> |
| <u>2</u> | <u>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u> | <u>4</u> |
| 2.1 | BLOCKCOPOLYMERE | 4 |
| 2.1.1 | CHEMISCHE STRUKTUR DER TRIBLOCKCOPOLYMERE SBS UND SIS | 6 |
| 2.1.2 | SYNTHESE VON POLYMEREN BZW. TRIBLOCKCOPOLYMEREN (SBS, SIS) | 7 |
| 2.2 | CHEMISCHES VERHALTEN UND MORPHOLOGIEN VON THERMOPLASTISCHEN ELASTOMEREN | 10 |
| 2.2.1 | THERMOPLASTISCHE ELASTOMERE | 14 |
| 2.2.2 | MIKROPHASENSEPARATION | 17 |
| 2.2.3 | FLORY-HUGGINS-THEORIE | 18 |
| 2.2.4 | MORPHOLOGIEN IN BLOCKCOPOLYMEREN | 22 |
| 2.3 | MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN – DEHNUNGSVERHALTEN VON POLYMEREN | 27 |
| 2.3.1 | MECHANISCHE DEFORMATION | 27 |
| 2.3.2 | ELASTISCHES UND VISKOSES DEFORMATIONSVERHALTEN | 28 |
| 2.3.3 | VISKOELASTISCHES DEFORMATIONSVERHALTEN | 31 |
| 2.3.4 | ELASTIZITÄTSMODUL | 33 |
| 2.3.5 | ZUGVERSUCH | 34 |
| 2.3.6 | SPANNUNGS-DEHNUNGSKURVEN | 35 |
| 2.3.7 | DER TELESKOP-EFFEKT | 37 |
| 2.4 | GRUNDLAGEN - POLYMERMEMBRANEN | 37 |
| 2.5 | GRUNDLAGEN - NANOPARTIKEL | 39 |
| 2.5.1 | MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN | 41 |
| <u>3</u> | <u>CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</u> | <u>43</u> |
| 3.1 | RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG | 43 |
| 3.1.1 | DAS STREUEXPERIMENT | 43 |
| 3.1.2 | PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DES STREUEXPERIMENTS | 45 |
| 3.1.3 | DER FORMFAKTOR | 49 |
| 3.1.4 | KONZENTRIERTE, GEORDNETE SYSTEME | 51 |
| 3.1.5 | STREUUNG AN ANISOTROPEN TEILCHEN | 59 |
| 3.2 | RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG UNTER STREIFENDEM EINFALL (GISAXS) | 62 |
| 3.3 | ANWENDUNG DER SCATTER-SOFWARE | 64 |
| <u>4</u> | <u>AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE</u> | <u>67</u> |
| 4.1 | AUSWERTUNG DER STREUKURVEN DER ORIENTIERTEN FILME | 68 |
| 4.2 | AUSRICHTUNG DER STRUKTUREN IN ORIENTIERTEN POLYMERFILMEN | 70 |
| 4.3 | TRIBLOCKCOPOLYMERFILME MIT ZYLINDERSTRUKTUREN | 73 |
| 4.3.1 | POLYSTYROL-POLYBUTADIEN-POLYSTYROL TRIBLOCKCOPOLYMERFILM - SBS_KAI | 73 |
| 4.3.2 | POLYSTYROL-POLYBUTADIEN-POLYSTYROL TRIBLOCKCOPOLYMERFILM - SBS_KAII | 92 |
| 4.3.3 | POLYSTYROL-POLYISOPREN-POLYSTYROL TRIBLOCKCOPOLYMERFILM - SIS_KAI | 104 |
| 4.4 | TRIBLOCKCOPOLYMERFILME MIT LAMELLAREN STRUKTUREN | 113 |
| 4.4.1 | SBS-HPS TRIBLOCKCOPOLYMER-BLENDFILM - SBS_KAIII | 113 |
| 4.4.2 | POLYSTYROL-POLYBUTADIEN-POLYSTYROL TRIBLOCKCOPOLYMERFILM - SBS_KAV | 131 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.5 | TRIBLOCKCOPOLYMERFILME MIT NEUEN STRUKTUREN | 144 |
| 4.6 | NANOKOMPOSIT-FILME | 145 |
| 4.7 | SENKRECHT STEHENDE ZYLINDER IN POLYMERFILMEN | 151 |
| 4.8 | KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BLOCKCOPOLYMER-MIZELLEN | 157 |

5 **ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK** **162**

6 **EXPERIMENTELLER TEIL 165**

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | PROBENMATERIAL | 165 |
| 6.1.1 | PRÄPARATION DER POLYMERLÖSUNG FÜR ROLL-CASTING UND DOCTOR-BLADING | 166 |
| 6.1.2 | PRÄPARATION DER NANOKOMPOSIT-LÖSUNG | 166 |
| 6.1.3 | SYNTHESE DES POLYSTYROL-POLYBUTADIEN-POLYSTYROL-TRIBLOCKCOPOLYMERS SBS K | 167 |
| 6.2 | HERSTELLUNG DER ORIENTIERTEN TRIBLOCKCOPOLYMERFILME | 167 |
| 6.2.1 | HERSTELLUNG DER ORIENTIERTEN FILME DURCH ROLL-CASTING | 167 |
| 6.2.2 | HERSTELLUNG DER ORIENTIERTEN FILME DURCH DOCTOR-BLADING | 168 |
| 6.2.3 | HERSTELLUNG DER ORIENTIERTEN FILME DURCH DIE VERDUNSTUNGS-NASSFÄLLUNGS-METHODE | 168 |
| 6.2.4 | HERSTELLUNG DER ORIENTIERTEN FILME MIT HILFE EINES MAGNETFELDES | 169 |
| 6.3 | APPARATIVER AUFBAU FÜR DAS ROLL-CASTING | 169 |
| 6.4 | APPARATIVER AUFBAU DER STRECKVERSUCHE | 170 |
| 6.4.1 | DURCHFÜHRUNG DER STRECKVERSUCHE | 171 |

7 **ANHANG** **172**

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.1 | ÜBERSICHT DER HERGESTELLTEN POLYMERFILME | 172 |
| 7.2 | VERWENDETE GERÄTE UND PROGRAMME | 175 |
| 7.2.1 | RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG (SAXS) IM ARBEITSKREIS <i>FÖRSTER</i> | 175 |
| 7.2.2 | SYNCHROTRONMESSUNGEN AM HASYLAB | 175 |
| 7.2.3 | KALIBRATION UND AUSWERTUNG | 176 |
| 7.2.4 | STRECKAPPARATUR | 177 |
| 7.2.5 | RASTER-KRAFT-MIKROSKOP (AFM) | 177 |
| 7.2.6 | GELPERMEATIONS-CHROMATOGRAPHIE(GPC) | 177 |
| 7.2.7 | ELEKTROMAGNET | 178 |
| 7.3 | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS | 179 |
| 7.4 | SICHERHEITSHINWEISE UND GEFAHRENHINWEISE DER VERWENDETEN SUBSTANZEN | 184 |

8 **LITERATUR** **192**

1 Einleitung

„Freiheit ist ohne Ordnung nicht möglich, und die Ordnung ist ohne Freiheit wertlos“
(*Mahatma Gandhi*).

Ein oft angesprochenes Beispiel für die fortlaufende Entstehung von Ordnung aus Chaos, für die so genannte Selbstorganisation^{1,2} von Systemen, ist das menschliche Gehirn.³ Hier werden durch die unterschiedlichen Sinnesorgane eine Vielzahl von außen aufgenommene Informationen gebündelt, sortiert und verarbeitet und darüber hinaus mit Vorwissen, Erfahrungen und Gefühlen kombiniert und verknüpft. All diese Prozesse laufen in kürzester Zeit ab. Beim genaueren Hinsehen ist der ganze Mensch ein Resultat aus selbstorganisatorischen Prozessen. Einzelne Zellen schließen sich zu Zellverbänden im Körper zusammen und bilden Organe, die ihren Aufgaben nachkommen. Diese Organe wiederum wechselwirken miteinander, so dass das Gebilde Mensch lebensfähig ist.

Auch in den Naturwissenschaften ist das Phänomen der Selbstorganisation weit verbreitet. Beispiele hierfür sind die Mizellenbildung⁴ von Tensidmolekülen in Wasser oder die Ausbildung von Lipiddoppelschichten in Biomembranen. Darüber hinaus tritt der Prozess der Selbstorganisationen bei Kolloiden (z.B. Latexpartikel), bei Nanokomposit-Hybrid-Materialien⁵ oder auch bei Blockcopolymeren auf. Die Selbstorganisation von Makromolekülen, wie Blockcopolymeren, ist seit den 60er Jahren bekannt, aber erst in den letzten Jahren ist verstärktes Interesse an diesem Phänomen entwickelt worden. Zum Beispiel ist die spontane Selbstorganisation bei Blockcopolymeren, die einen amphiphilen Charakter haben, also einen wasserlöslichen und einen wasserunlöslichen Polymerblock besitzen, bekannt. Diese Verbindungen haben, ähnlich den Tensiden, die Fähigkeit in wässriger Lösung Kugel-, Zylindermizellen oder Vesikel zu bilden (Abbildung 1.1-1). Bei hohen Konzentrationen kommt es zur Organisation dieser Mizellen untereinander, es bilden sich unterschiedliche flüssigkristalline Phasen⁶ aus. Dieses ist abhängig von der Konzentration, aber auch von der Temperatur und dem pH-Wert. Darüber hinaus liegen Blockcopolymeren auch als Feststoff, zum Beispiel als Film verarbeitet, mikrophasensepariert vor. Die Bildung der Mikrophasen bzw. das Auftreten der einzelnen Morphologien ist abhängig von der Zusammensetzung der Blockcopolymeren sowie dem beim Herstellungsprozess verwendeten Lösungsmittel. Die sich ausbildenden Strukturen können ebenfalls als lamellare Phasen, hexagonal angeordnete Zylinder oder kubisch gepackte Kugeln (BCC, FCC) vorliegen.

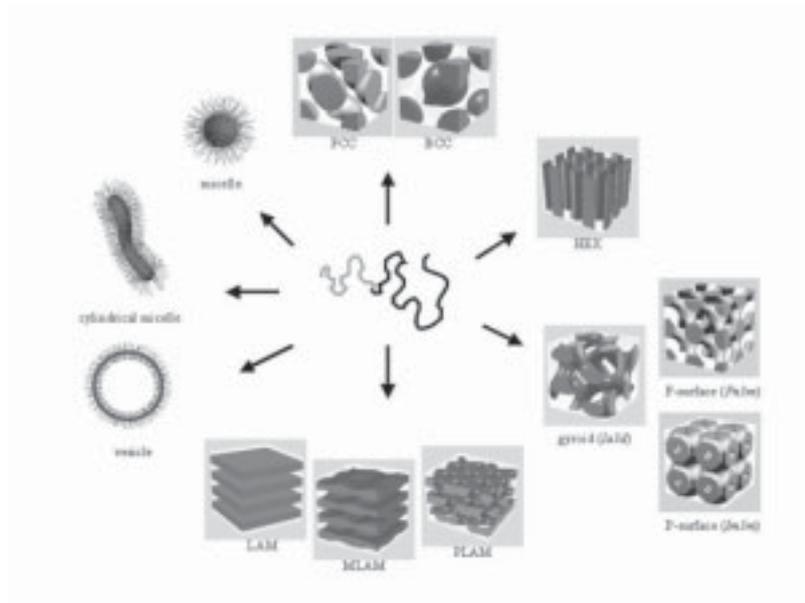


Abbildung 1.1-1: Mögliche Strukturen der Selbstorganisation von Blockcopolymeren und Tensiden: Kugelmizellen, Zylindermizellen, Vesikel, fcc- und bcc-gepackte Kugeln (BCC, FCC), hexagonal angeordnete Zylinder (HEX), verschiedene Minimalflächen (Gyroid, F-Fläche, P-Fläche), einfache Lamellen (LAM) sowie modulierte und perforierte Lamellen (MLAM, PLAM).¹

Die Selbstorganisation der technisch relevanten Diblock- und Triblockcopolymeren ist untersucht worden. Von besonderem Interesse ist unter anderen das Triblockcopolymer SBS (Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol), welches sich aus dem harten Polystyrol- und dem weichen Polybutadienblock aufbaut. Als thermoplastisches Elastomer⁷ findet SBS Anwendung in vielen Bereichen, beispielsweise im Strassenbau.⁸ Der Zusatz von SBS zum Asphalt erhöht zum einen dessen Erweichungstemperatur. Darüber hinaus lässt sich eine verbesserte Wasserabführung auf der Strasse erzielt bzw. erhöhen die elastischen Eigenschaften die Lebensdauer des Asphalts.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Triblockcopolymeren (PS-PB-PS) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Triblockcopolymeren (PS-PI-PS), mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Polystyrol, zu elastischen Polymerfilmen mittels Roll-Casting^{9,10} verarbeitet. Darüber hinaus wurden auch SBS- und SIS-Polymerblend-Filme mit Polystyrol als Homopolymer hergestellt, um den Einfluss des Polystyrolanteils auf die Strukturbildung zu untersuchen. Durch eine Variation des Herstellungsprozesses wurden zusätzlich Polymerfilme mit senkrecht orientierten Zylindern hergestellt und untersucht. Im letzten Teil der Arbeit wurden PS-funktionalisierte

Eisenoxid-Nanopartikel kontrolliert in den Polystyrolanteil der Blockcopolymerfilme eingelagert.

Alle hergestellten Polymerfilme wurden mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) auf Ordnung und Orientierung untersucht.^{11,12} Anschließend wurden Streckexperimente mit den Filmen durchgeführt und wiederum mittels SAXS-Messungen die Veränderungen in der Ordnung und Orientierung der Strukturen während des Streckprozesses untersucht.¹³ Darüber hinaus wurde beim Verstrecken das mechanische Verhalten der Polymerfilme durch Kraft-Dehnungs-Messungen untersucht. Die in-situ SAXS-Messungen während des Dehnungsprozesses sind von besonderem Interesse, da hier gezielt Informationen über die Veränderungen der Strukturen und deren Orientierungen im Polymerfilm, hervorgerufen durch die gleichmäßige Dehnung, erhalten und relativ zu den Kraft-Dehnungs-Messung gesetzt werden können.

Des Weiteren wurden die Polymerfilme mit den senkrecht ausgerichteten PS-Zylindern mittels GISAXS (Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall) und AFM (Rasterkraft-Mikroskopie) charakterisiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird auf die Theorie der Materialklassen und die mechanischen Hintergründe der Zugversuche eingegangen. Anschließend wird die Charakterisierungsmethode der Röntgenkleinwinkelstreuung erläutert. Im Weiteren werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, sowie die experimentellen Abläufe dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Blockcopolymere

Als Polymer werden allgemein chemische Verbindungen bezeichnet, die aus meist kovalent verknüpften Molekülbausteinen, so genannten Monomeren, aufgebaut sind. Häufig bezieht sich die Bezeichnung Polymer hierbei auf die Synthese eines Makromoleküls, bei dem nur eine Art von Monomer eingesetzt wird. Korrekterweise müsste jedoch von Homopolymeren gesprochen werden. Ist das Polymer aus zwei Arten von Monomeren aufgebaut handelt es sich um ein Copolymer. Hierbei können die Monomerbausteine alternierend oder statistisch verteilt vorliegen. Letzteres legt eine zufällige Verteilung der Monomerbausteine in der Kette zugrunde. Blockcopolymere¹⁴ bestehen aus Blöcken von Homopolymeren, welche über die Enden der Blöcke kovalent miteinander verbunden sind. Aufgrund dieser Verknüpfung ist eine Entmischung nicht möglich. Die Anwendung der Polymere sowie die Herstellungsmöglichkeiten beschränken die Anzahl der verknüpften Blöcke.

Aufgrund des Aufbaus werden verschiedene Formen der Blockcopolymere unterschieden. Das einfachste Blockcopolymer ist das Diblockcopolymer, bei dem das Ende des ersten Blocks kovalent mit dem Ende des zweiten Blocks verbunden ist. Werden noch weitere Blöcke an das Diblockcopolymer gebunden, entstehen Triblockcopolymere der Struktur ABC oder ABA bzw. Multiblockcopolymere. Darüber hinaus können auch sternförmige Blockcopolymere oder Pfropfcopolymere synthetisiert werden (Abbildung 2.1-1).

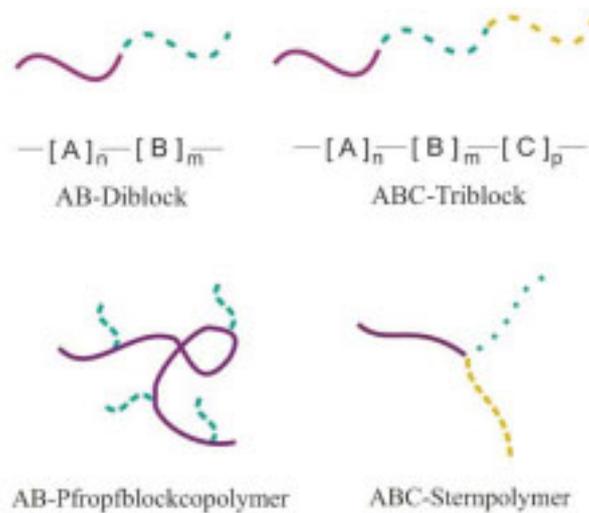


Abbildung 2.1-1: Strukturen unterschiedlicher Blockcopolymere.

Der eigentliche Unterschied zu den herkömmlichen Copolymeren ist der segmentierte Aufbau¹⁵ der Monomere im Blockcopolymer. Diese Anordnung ist dafür verantwortlich, dass die Eigenschaften beider Homopolymere weitgehend in den Blockcopolymeren vereint werden, zum Beispiel die Eigenschaften hart-weich oder plastisch-elastisch. Die Addition mehrerer Eigenschaften in einem Blockcopolymer, wie die Grenzflächenaktivität oder die strukturbildenden Fähigkeiten, beruhend auf thermodynamischer Entmischung, bestimmen die Einsatzgebiete dieser Polymere.

Darüber hinaus ergibt sich aus der Variation der chemischen Zusammensetzung, der Blocklängen und Blocklängenabfolge eine Vielzahl an unterschiedlichen Morphologien, die sich aufgrund der Unverträglichkeit der Blöcke ausbilden.

Von amphiphilen Blockcopolymeren spricht man, wenn die beiden verknüpften Blöcke unterschiedliche Löslichkeiten in bestimmten Lösungsmitteln haben. Wird das Blockcopolymer in einem selektiven Lösungsmittel gelöst, in dem sich der eine Block gut und der andere nur schlecht löst, zeigt es ein typisches amphiphiles Verhalten. Die Blöcke aggregieren reversibel und bilden Mizellen aus, in Analogie zu oberflächenaktiven Substanzen wie den Tensiden. Der Kern wird hierbei aus dem gequollenen oder unlöslichen Block gebildet, abhängig vom Polymer und Lösungsmittel, der von dem löslichen Block als flexible Hülle umgeben wird.

2.1.1 Chemische Struktur der Triblockcopolymerer SBS und SIS

Im Handel sind die Triblockcopolymerer Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS, PS-PB-PS) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS, PS-PI-PS) unter dem Namen *KRATON*TM(Shell) bekannt. Hierbei handelt es sich um Styrolblockcopolymerer (Abbildung 2.1-2).



Abbildung 2.1-2 : Schematische Darstellung des Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerers.

Als *KRATON*TM *D*¹⁶ werden die im Mittelblock ungesättigten SBS- oder SIS-Triblockcopolymerer bezeichnet. Diese Triblockcopolymerer gehören zur Gruppe der thermoplastischen Elastomere. Das Styrol-Segment ist bei Raumtemperatur hart und spröde. Bei höheren Temperaturen jedoch werden die Segmente weich und sehr leicht verformbar. Nach dem Abkühlen werden die ursprüngliche Härte sowie physikalischen Eigenschaften wieder hergestellt. Das Butadien-Segment bzw. das Isopren-Segment stellt bei Raumtemperatur den weichen, elastomeren Teil des Systems dar (Abbildung 2.1-3).

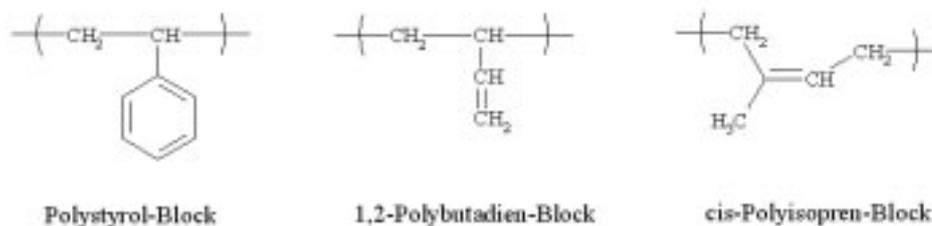


Abbildung 2.1-3: Struktur der SBS- und SIS-Blöcke.

Da die beiden Blöcke einander unverträglich sind, findet beim Mischen beider innerhalb des Bulkmaterials eine Phasenseparation statt. Durch die kovalente Verknüpfung der Blöcke kommt es zur Domänenbildung im mikroskopischen Bereich. Die Form der Domänen hängt

von den Volumenanteilen der beiden Phasen ab (siehe dazu 2.2.2). Die physikalischen Eigenschaften dieser Triblockcopolymer setzen sich aus denen der Homopolymeren zusammen. Infolgedessen weist das SBS-Triblockcopolymer zum Beispiel zwei charakteristische Glasübergangstemperaturen T_G auf (Abbildung 2.1-4).

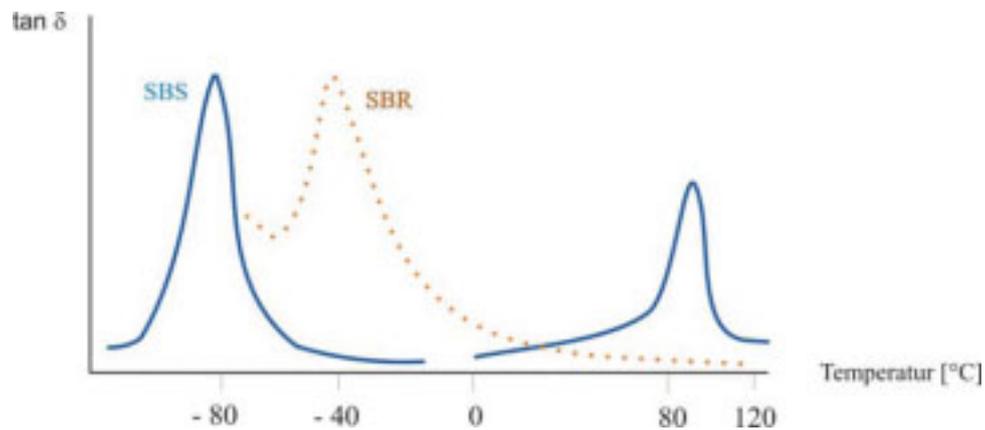


Abbildung 2.1-4: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ von SBS und SB-Kautschuk.

Anwendung findet das Polymer SBS vorwiegend in Lebensmittelverpackungen, wie zum Beispiel thermogeformten Bechern und Deckeln, in Schuhen, Schwimfflossen und Fahrradlenkergriffen sowie im Fahrzeugbau.

2.1.2 Synthese von Polymeren bzw. Triblockcopolymeren (SBS, SIS)

Es gibt unterschiedliche Synthesemöglichkeiten, um Polymere herzustellen. Allgemein werden bei der Herstellung die einzelnen Monomerbausteine über bestimmte Mechanismen miteinander verknüpft. Hierbei wird zwischen dem Kettenwachstum und der Stufenreaktion als zugrunde liegendem Mechanismus unterschieden.¹⁷ Bei letzterer werden die Monomerbausteine schrittweise über Kondensations- oder Additionsreaktionen miteinander verbunden. Die Sequenz des Polymers wird kontinuierlich aufgebaut und erst am Ende der Reaktion liegen die gewünschten Polymerketten vor (Abbildung 2.1-5).

Bei der Kettenwachstumsreaktion werden Monomere an aktivierte Polymerketten geknüpft, wobei auch bereits vorhandene Polymerkettensegmente zu einer größeren Kette zusammenwachsen können. Die Reaktion wird mit einem Initiator, der radikalisch oder

ionisch sein kann, gestartet. Gestoppt wird das Kettenwachstum durch Abbruchreaktionen. Bei diesem Mechanismus liegen ab einem sehr frühen Zeitpunkt der Synthese sehr viele Polymerketten der endgültigen Länge vor. Man unterscheidet hierbei zwischen radikalischer und ionischer Polymerisation sowie der Katalysator vermittelten Koordinationspolymerisation.

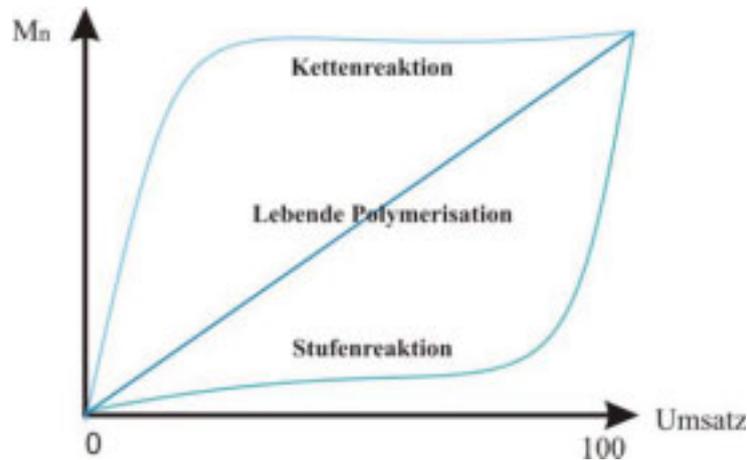


Abbildung 2.1-5: Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit vom Umsatz bei unterschiedlichen Polymerisationsreaktionen.

Blockcopolymerie lassen sich durch unterschiedliche Polyadditionen (Stufenreaktion) herstellen. Zum einen gibt es Polymerisation mit radikalischen Initiatoren sowie mit ionischen Initiatoren. Dabei bleibt ein aktives Zentrum am Ende des ersten Ausgangsblocks „lebendig“, um das Anwachsen einer zweiten Monomerkette zu gewährleisten. Zum anderen kann eine Kupplungsreaktion zwischen terminal-funktionalisierten Polymerblöcken durchgeführt werden.

Die vorliegenden Triblockcopolymerie werden primär durch anionische Polymerisation^{17,18} hergestellt. Die Reaktion findet unter Schutzgas in einem getrocknetem Lösungsmittel (z.B. Cyclohexan) statt und wird durch einen anionischen Initiator gestartet. Die Polymerisation beginnt mit der Startreaktion, bei der das Initiator-molekül R^- mit dem Monomer-molekül M reagiert und dabei die funktionelle Gruppe auf dieses überträgt. Das funktionalisierte Monomer MR^- reagiert nun in der Kettenwachstumsreaktion mit einem weiteren Monomer-molekül und es kommt zum Aufbau einer Polymerkette. Diese wächst bis alle Monomere verbraucht sind. Nach dem Verbrauch dieser bleibt das Kettenende aktiv und

weitere Monomere können durch eine erneute Kettenwachstumsreaktion gebunden werden. Dementsprechend werden die einzelnen Blöcke miteinander verknüpft (Abbildung 2.1-6) Aufgrund der Übertragung der Aktivität auf das jeweilige Kettenende des Polymerblocks spricht man von einer lebenden Polymerisation. Die Polymerisation wird durch die Zugabe eines Abbruchreagenzes beendet.

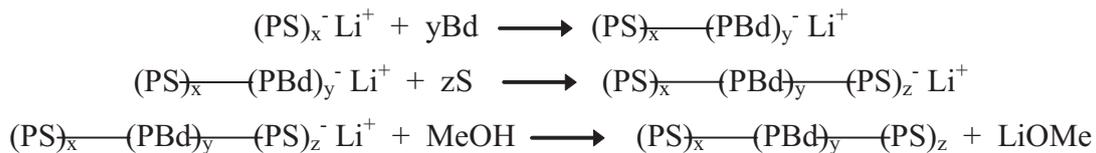


Abbildung 2.1-6: Reaktionsgleichung zur Herstellung des SBS-Triblockcopolymers¹⁹ aus den entsprechenden Monomeren durch anionische Polymerisation.

Bei der Polymerisation von SBS²⁰ wird als Initiator oft sec-Butyllithium eingesetzt, welches mit der vinylischen Doppelbindung des Styrols reagiert. Das „lebende“ Kettenende kann nun weitere Styrolmonomere binden und die Polymerkette anwachsen. Ist das Styrol verbraucht, wird als neues Monomer Butadien zugegeben und ein zweiter Block wächst auf den ersten Polystyrolblock auf. An diesen schließt sich ein weiterer Polystyrolblock an. Die Reaktion wird in diesem Fall mit Methanol abgebrochen.

Der Vorteil der anionischen Polymerisation ist die geringe Anzahl an Nebenreaktionen und darüber hinaus, dass die Kettenlänge des Polymers sehr gut über das Initiator/Monomer-Verhältnis gesteuert und eingestellt werden kann. Der Polymerisationsgrad \bar{X} ergibt sich durch die zugesetzte Initiatormenge:

Für ein monoanionisches Wachstum gilt:
$$\bar{X} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \quad (\text{Gleichung 2.1-1})$$

Für ein dianionisches Wachstum gilt:
$$\bar{X} = \frac{2 \cdot [\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \quad (\text{Gleichung 2.1-2})$$

Die gute Kontrolle der Polymerkettenlänge zeigt sich in der engen Molmassenverteilung, die einer Poisson-Verteilung (Abbildung 2.1-7) entspricht. Die ebenfalls dargestellte Schulz-Flory-Verteilung tritt bei radikalischen Polymerisationen auf.

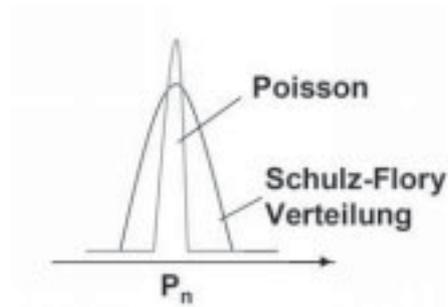


Abbildung 2.1-7: Darstellung der Molmassenverteilung nach Poisson und als Schulz-Flory.¹⁷

2.2 Chemisches Verhalten und Morphologien von thermoplastischen Elastomeren

Bei Makromolekülen wie Polymeren findet man ein breites Spektrum an Strukturen und Anwendungsgebieten. Sie lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen, die Naturstoffe und die Kunststoffe. Letztere lassen sich wiederum in die Thermoplaste und die Duroplaste unterteilen. Elastomere⁷ können dagegen sowohl natürlichen als auch künstlichen Ursprungs sein (Abbildung 2.2-1).

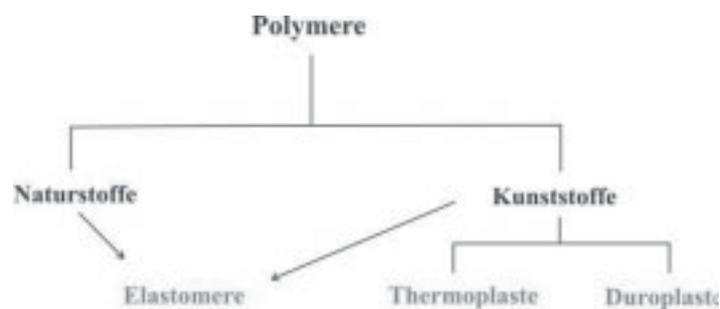


Abbildung 2.2-1: Einteilung der Polymere in unterschiedliche Gruppen.

Durch Wärme und Druck lassen sich Kunststoffe sehr leicht verformen. Duroplaste gehen beim Erhitzen über eine kritische Temperatur irreversibel in harte, vernetzte Produkte über. Sie zersetzen sich damit im Gegensatz zu den Thermoplasten, da ihre Schmelztemperatur über ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Ebenso bewirkt Zug auf diese Materialien keine

Verformung dieser, sondern es kommt zum Bruch. Duroplaste sind daher deutlich härter und spröder als Thermoplaste. Beispiele für Duroplaste sind Epoxidharze oder Polyesterharze.

Dagegen werden Thermoplaste beim Erhitzen über die Glasstemperatur weich und verformbar. Diese Verformbarkeit steigt mit Erhöhung der Temperatur, allerdings schmelzen sie bei zu hohen Temperaturen. Eine neu geformte Struktur wird nach dem Abkühlen beibehalten, kann nach erneutem Erwärmen jedoch wieder verändert werden. Diese Prozedur kann beliebig oft wiederholt werden. Anders als bei den Duroplasten gibt es bei den Thermoplasten keine Vernetzungspunkte, die Molekülketten sind nur durch zwischenmolekulare Kräfte miteinander verbunden, nicht durch chemische Bindungen. Dementsprechend reagieren Thermoplaste auf Zug mit einer entsprechenden Verformung, da die einzelnen Ketten aneinander entlang gleiten können. Dieser verformte Zustand bleibt, anders als bei den Elastomeren, nach der Dehnung erhalten. Zu starke Dehnung des Materials führt zum Bruch. Zu den wichtigsten Thermoplasten zählen das Polyethylen, -propylen sowie Polystyrol (Abbildung 2.2-2). Die heutigen Elastomere haben einen natürlichen Ursprung. Schon die Ureinwohner in Südamerika entdeckten die Eigenschaften des Naturkautschuks, der aus dem Latex des Baumes *Hevea Brasiliensis* gewonnen wird, und nutzten sie. In der modernen Forschung wurde daraufhin versucht synthetische Materialien herzustellen, die diese oder zumindest ähnliche Eigenschaften aufweisen. Mit der Zeit entstand eine breite Palette synthetischer Elastomere (Abbildung 2.2-2).

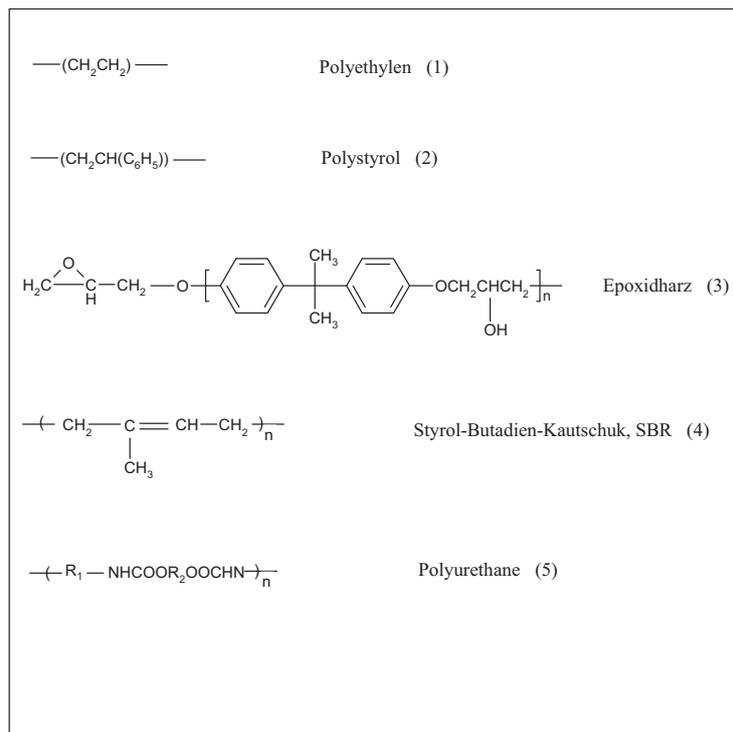


Abbildung 2.2-2: Gängige Thermoplaste (1, 2), Duroplast (3) und Elastomere (4, 5).

Bei den Elastomeren handelt es sich um Polymere, die in Kettenstrukturen vorliegen und durch wenige Vernetzungspunkte zusammengehalten werden (Abbildung 2.2-3). Sie sind dehnbar, wobei sich die Elastizität durch eine Temperaturerhöhung steigern lässt. Bei einer Dehnung der Elastomere kommt es zu einer Abnahme der Entropie, da die Unordnung des Systems (verknäulte Molekülketten) abnimmt. Die Ketten orientieren sich in Zugrichtung und der Ordnungsgrad nimmt zu. Wird die Dehnung beendet, kann das System wieder in seinen früheren, ungeordneten Zustand zurückkehren, da hierbei die Entropie zunimmt.

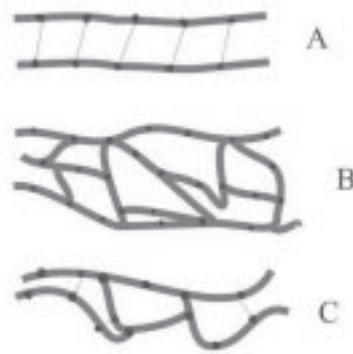


Abbildung 2.2-3: Schematische Darstellung der Struktur von Thermoplasten (A), Duroplasten (B) und Elastomeren (C).

In Lösungsmitteln sind die teilweise vernetzten Elastomere unlöslich. Die Lösungsmittelmoleküle können jedoch in das Netzwerk eindringen und somit ein Quellen der Elastomere bewirken. Das Aufweiten der Polymere wirkt der Knäuelungstendenz der Ketten entgegen, so dass sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem Eindringen der Lösungsmittelmoleküle und der Netzwerkdicke einstellt. Der Zusammenhang zwischen der Quellung, bzw. dem Quellungsgrad Q für ein bestimmtes Lösungsmittel und der Netzwerkdicke, bzw. dem Schubmodul G des ungequollenen Elastomers ist in Gleichung 2.2-1 dargestellt:

$$G = \frac{R \cdot T \cdot A}{V_1 \cdot Q^3} \quad (\text{Gleichung 2.2-1})$$

A ist eine materialspezifische Konstante, V_1 gibt das eingenommene Volumen im Lösungsmittel 1 an, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Diese Theorie beschreibt außerdem, dass die Gleichgewichtsquellung eines Elastomers unter Zugbeanspruchung zunimmt.

2.2.1 Thermoplastische Elastomere

Seit einigen Jahren werden neben den klassischen Elastomeren auch verstärkt thermoplastische Elastomere²¹ (TPE) hergestellt und verarbeitet. Die TPE sind aus harten und weichen Phasen, welche thermodynamisch nicht mischbar sind aufgebaut. Diese Unverträglichkeit bewirkt die Bildung von physikalischen Vernetzungsstellen. Im Gegensatz zu den Elastomeren liegen hier keine teilweise kovalent verknüpften Netzwerke vor, sondern die Vernetzung entsteht durch mikroheterogene Phasenverteilung (Mikrophasenseparation) von Elastomeren in Thermoplasten und umgekehrt. Das physikalische Verhalten der TPE wird in einem so genannten Schubmodulverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (Abbildung 2.2-4). Der Schubmodul G (auch Torsionsmodul) stellt eine Materialkonstante dar, die Auskunft über die lineare, elastische Verformung des Materials gibt.

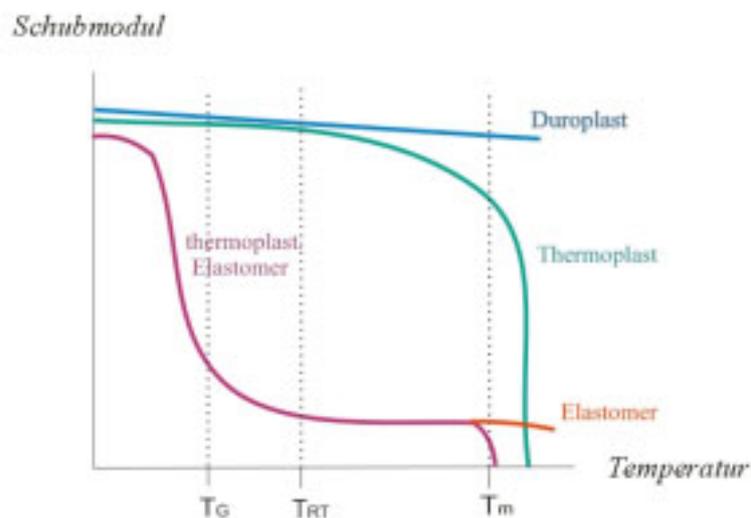


Abbildung 2.2-4: Schubmodul-Temperatur-Verlauf verschiedener Kunststoffe.

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G sind die thermoplastischen Elastomere spröde und hart, die amorphen und die orientierten Domänen sind unbeweglich. Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur T_m sind die amorphen Bereiche gummielastisch, die orientierten (kristallinen) Domänen stellen die physikalischen Vernetzungspunkte dar. Hieraus ergeben sich zu den Elastomeren

vergleichbare Eigenschaften. Wird die Schmelztemperatur T_m überschritten, erweichen die kristallinen Bereiche und damit die Verknüpfungsstellen, was wiederum ein Fließen der TPE ermöglicht. Im Gegensatz dazu verlieren vernetzte Elastomere erst bei sehr hohen Temperaturen, weit oberhalb von T_m , ihre Eigenschaften.

Die thermoplastischen Elastomere können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Polymerblends
- Blockcopolymer

Bei den Polymerblends handelt es sich um Mischungen, die aus Elastomeren und Thermoplasten zusammengesetzt sind. Die TPE-Blends können vernetzt oder unvernetzt sein, wobei sich die Vernetzung auf die Elastomerdomänen beziehen. Eine häufig verwendete Mischung bei unvernetzten Blends ist das thermoplastische Polyolefin-Elastomer (TPE-O), bestehend aus Polypropylen (PP) und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) oder Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM). Die vernetzten Blends (thermoplastische Elastomer-Vulkanisate, TPE-V) weisen aufgrund ihrer Herstellungsmethode kleinere Elastomerdomänen und einen höheren Vernetzungsgrad als die TPE-O auf. Kleinere Domänen und höhere Vernetzungsgrade bewirken eine höhere Elastizität des Materials. Typische Mischungen sind ebenfalls PP und EPDM sowie PP mit Naturkautschuk (NR), oder mit Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR).

Bei den TPE-Blockcopolymeren handelt es sich um Makromoleküle, die aus zwei verschiedenen Monomerbausteinen, einem harten und einem weichen Segment aufgebaut sind. Voraussetzung für die Bildung zweier Phasen ist die Unmischbarkeit beider Segmente. Die weichen Bereiche bilden amorphe Domänen aus, welche die elastischen Eigenschaften des Materials bestimmen. Die harten Segmente bzw. Makromolekülketten lagern sich zusammen und bilden somit kristalline Bereiche aus, welche die Verknüpfungsstellen im Bulk erzeugen. Diese sind für die Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit der TPE verantwortlich. Bei den TPE-Blockcopolymeren unterscheidet man Triblock- und Multiblockcopolymer. Triblockcopolymer werden aus drei Homopolymeren aufgebaut (Abbildung 2.2-5). Ein weiches, elastisches Segment wird durch zwei harte Segmente, häufig Polystyrol eingeschlossen. Wie angeführt aggregieren Polystyrol-Einheiten oft zu harten, kristallinen Domänen (Vernetzungsstellen), die erst bei hohen Temperaturen erweichen. Diese kristallinen Phasen werden durch die elastischen, weichen Mittelblöcke (Matrix) zusammengehalten,

welche häufig aus Polybutadien (PB), Polyisopren (PI) oder Polyethylenbutylen (PEB) bestehen.

| | |
|-------------------------------------|---|
| $(PS)_a$ --- $(PB)_b$ --- $(PS)_c$ | Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol- |
| $(PS)_a$ --- $(PI)_b$ --- $(PS)_c$ | Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol- |
| $(PS)_a$ --- $(PEB)_b$ --- $(PS)_c$ | Polystyrol-Polyethylenbutylen-Polystyrol- |
| | Triblockcopolymer |

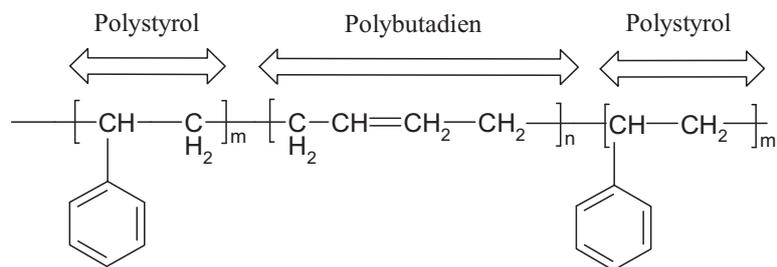


Abbildung 2.2-5: Darstellung der Abfolge im PS-PB-PS-Triblockcopolymer (SBS).

In den Multiblockcopolymeren wechseln sich harte und weiche Phasen im Polymer ab. Während der amorphe Bereich aus beiden Monomerbausteinen aufgebaut wird, besteht der kristalline, harte Teil nur aus einem Monomer. Die Verteilung der Monomere im amorphen Segment ist willkürlich. Ein wichtiger Vertreter dieser Multiblockcopolymeren ist das auf Polyurethan basierende TPE (Abbildung 2.2-6). Die harten Domänen werden hierbei aus Polyisocyanat und einem Kettenverlängerer, häufig ein kurzes Diol, aufgebaut. Die weichen Segmente des TPE-Urethan werden, abhängig von den mechanischen Eigenschaften, aus einem langkettigen Polyether oder Polyester gebildet.

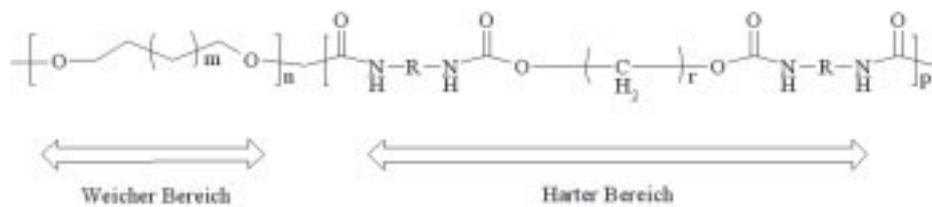


Abbildung 2.2-6: Strukturformel des TPE-Polyurethan.

2.2.2 Mikrophasenseparation

Die Mikrophasenseparation ist in der Polymerchemie ein häufig auftretendes und bekanntes Phänomen. Durch die Herstellung von Mischungen aus verschiedenen Polymeren wurde in den vergangenen Jahren versucht Materialien herzustellen, welche die verschiedenen Eigenschaften dieser vereinen, wie zum Beispiel die Beimischung von Polybutadien (hart) zu Polystyrol (weich). Allgemein findet bei der Mischung von zwei unverträglichen Substanzen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften eine makroskopische Phasentrennung statt. In Blockcopolymeren dagegen werden die chemisch inkompatiblen Polymerblöcke kovalent verknüpft, wodurch eine völlige Entmischung der einzelnen Segmente nicht mehr möglich ist. Hier kommt es zu einer Entmischung der Segmente in einer homogenen Phase, durch deren Bestreben separat zu aggregieren, und dementsprechend zur Bildung von Strukturen (Domänen) in der Größenordnung von 10–100 nm. Dieser Vorgang der Entmischung wird als Mikrophasenseparation bezeichnet. Ein Beispiel ist die Bildung von harten Polystyrol-Domänen, die physikalisch vernetzt werden in einer weichen Polybutadienmatrix. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, liegen in thermoplastischen Elastomeren häufig harte und weiche Domänen in der Struktur vor (Abbildung 2.2-7).²²

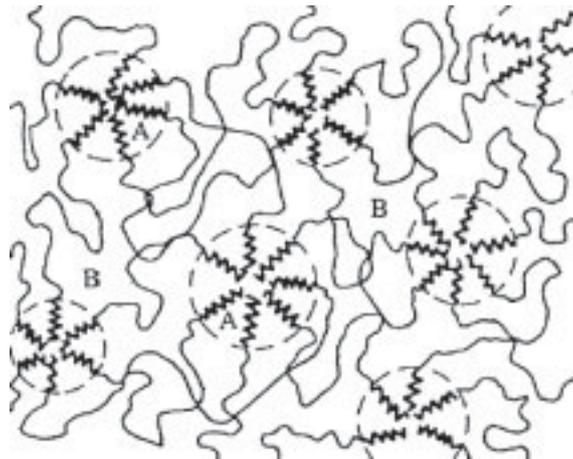


Abbildung 2.2-7: Bildung von harten, kugelförmigen Domänen A (Polystyrol) in einer weichen Matrix B (Polybutadien) eines thermoplastische Elastomers (SBS).⁷

Diese Entmischungsphänomene, bzw. die sich ausbildenden Domänen, führen zu neuen physikalischen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Blockcopolymere bilden sich verschiedene Morphologien aus, da die Entmischung der Polymere unter Ausbildung einer möglichst kleinen Grenzfläche verläuft. Auf diese Tatsache wird in den nächsten beiden Abschnitten näher eingegangen.

2.2.3 Flory-Huggins-Theorie

Die *Flory-Huggins-Theorie*⁷ beschreibt allgemein das Phasenverhalten von Polymerlösungen und -mischungen. Es wird davon ausgegangen, dass die Polymerketten im festen Zustand beim Lösen in einem Lösungsmittel an Freiheitsgraden gewinnen. Es wird angenommen, dass die Bildung einer Lösung abhängig ist von dem Übergang des Polymers vom geordneten in einen ungeordneten Zustand, welcher die Möglichkeit bietet, sich willkürlich auf dem Gitter anzuordnen und darüber hinaus vom Mischungsvorgang der flexiblen Ketten mit dem Lösungsmittel.

Die allgemeine Voraussetzung des Mischungsverhaltens zweier Stoffe ist abhängig von der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} , basierend auf den Wechselwirkungen der Monomere untereinander und der Mischungsentropie ΔS_{mix} , welche die Phasentrennung begünstigt (Gleichung 2.2-2).

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}} < 0 \quad (\text{Gleichung 2.2-2})$$

ΔG_{mix} stellt die freie Mischungsenthalpie und T die Temperatur dar. Geht man von idealen Mischungen niedermolekularer Stoffe aus, deren Moleküle annähernd gleich groß sind und zwischen denen dieselben Wechselwirkungen auftreten, kann man Vereinfachungen in der Berechnung von ΔG_{mix} annehmen. Da hier $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ist, müssen nur die entropischen Beziehungen berücksichtigt werden. Die Entropie eines Systems ist abhängig von der Anzahl Ω der möglichen, unterschiedlichen Anordnungen der einzelnen Moleküle, welches durch die Boltzmann-Gleichung mit der Boltzmann-Konstante k beschrieben wird.

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (\text{Gleichung 2.2-3})$$

Wird die Mischung aus n_A Molekülen der Komponente A und n_B Molekülen der Komponente B unter einem zugrunde liegendem Gitterformalismus²³ betrachtet, so erhält man nach *Flory* und *Huggins* eine gute Vorlage zur statistischen Beschreibung des Mischungsprozesses. Hierbei können sich die Monomere frei auf dem Gitter bzw. auf unbesetzten Gitterplätzen anordnen. Der Mischungsprozess läuft auf $n_A + n_B = n$ freien Gitterplätzen gleicher Größe auf dem vorausgesetzten Gitter ab. Nach dem Inkompessibilitätsbedingungen werden die Moleküle als starre Kugeln angesehen. Liegen nun keine Monomere, sondern Polymerketten vor, sind diese in ihrer möglichen Anordnung eingeschränkt, da sich benachbarte Kettensegmente auch auf benachbarten Plätzen befinden müssen (Abbildung 2.2-8).

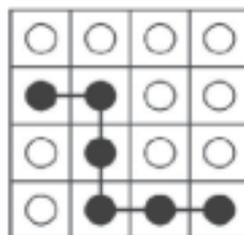


Abbildung 2.2-8: Gittermodell zur Beschreibung der Mischungsentropie. Die schwarzen Kreise stellen die Polymerkette dar.

Für die möglichen, unterschiedlichen Anordnungen ergibt sich daraus:

$$\Omega = \frac{n!}{n_A! + n_B!} \quad (\text{Gleichung 2.2-4})$$

Dadurch kommt es zu einer Zunahme der Mischungsentropie und es ergibt sich:

$$S = k \cdot \ln \left[\frac{n!}{n_A! + n_B!} \right] \quad (\text{Gleichung 2.2-5})$$

Durch Umformen^{24,25} und der Einführung des Molenbruchs $x = n_i/n$ ergibt sich für die Mischungsentropie niedermolekularer Substanzen:

$$\Delta S_{mix} = k \cdot [n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B] \quad (\text{Gleichung 2.2-6})$$

Auf dieser Grundlage, haben *Flory* und *Huggins* einen analogen Ansatz für die Änderung der Mischungsentropie bei Beteiligung von Polymeren entwickelt.

$$\Delta S_{mix} = -R \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad (\text{Gleichung 2.2-7})$$

N_A und N_B sind die Polymerisationsgrade und ϕ_A , ϕ_B die Volumenanteile der Polymere A und B. Der entsprechende Ansatz der Mischungsenthalpie nach *Flory* und *Huggins* lautet:

$$\Delta H_{mix} = R \cdot T \cdot \phi_A \cdot \phi_B \cdot \chi_{AB} \quad (\text{Gleichung 2.2-8})$$

In dieser Gleichung 2.2-8 ist R die Gaskonstante, T die Temperatur und χ_{AB} der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter.

Die Mischungswärme ΔH_{mix} ist bei Polymerlösungen ungleich null, da ihr Verhalten vom Idealen abweicht. Wie in Gleichung 2.2-8 zu erkennen, werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Segmenten berücksichtigt. Diese Wechselwirkung beschreibt somit die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} .

Die Kombination aus Gleichung 2.2-7 und 2.2-8 ergibt die endgültige *Flory-Huggins*-Gleichung für Polymermischungen:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{R \cdot T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_A \cdot \phi_B \cdot \chi_{AB} \quad (\text{Gleichung 2.2-9})$$

Die ersten beiden Terme der Gleichung beschreiben die Mischungsentropie, der letzte Term die Wechselwirkungen der Ketten untereinander. Der Wechselwirkungsparameter χ_{AB} beschreibt die Änderung der Wechselwirkung, beruhend auf empirischen Werten, bei der Durchmischung der Polymerketten (Gleichung 2.2-9). Es wird angenommen, dass die geordneten Polymerketten bei der Mischung in einen neuen Zustand übergehen, in dem zusätzliche Freiheitsgrade zur Anordnung gegeben sind. Diese Freiheiten sind umso geringer, je länger die Ketten sind, da die Möglichkeiten der Anordnung abnehmen. Es gilt für den Wechselwirkungsparameter χ_{AB} :

$$\chi_{AB} = \frac{(z-2) \cdot \Delta w}{k_B \cdot T} \quad (\text{Gleichung 2.2-10})$$

Hierbei ist z die Koordinationszahl, $z-2$ die Anzahl der freien Plätze, k die Boltzmann-Konstante und w die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten. Bei großen Werten von χ_{AB} sind die Kontakte zwischen den Segmenten der einzelnen Ketten ungünstig, die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen. Die Polymerketten sind dann unmischbar. Bei negativen Werten überwiegen die anziehenden Kräfte und die Polymerketten sind mischbar. Weiter geht aus der Gleichung hervor, dass das Ausmaß der Mischbarkeit von der Temperatur abhängt. Bei hohen Temperaturen nehmen die abstoßenden Kräfte ab, und die Durchmischung der beiden Polymere nimmt zu. Verringert man die Temperatur und vergrößert damit den Wert von χ_{AB} , so nimmt die Entmischung zu und es kommt unterhalb eines kritischen Temperaturwertes zur Phasenseparation von Polymer A und B. Bei Blockcopolymeren ist diese Phasentrennung allerdings nur in kleineren Maßstäben möglich, hier kommt es zur Mikrophasenseparation.

Die Theorie nach *Flory* und *Huggins* ist jedoch nur begrenzt anwendbar, besonders bei verdünnten Polymerlösungen ist das Gittermodell unzureichend. Nur für konzentrierte

Lösungen kann eine gleichmäßige Besetzungsdichte der Gitterplätze vorausgesetzt werden. Weiter wird beim Mischungsprozess keine Volumenänderung angenommen. Durch die auftretenden Wechselwirkungen zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülen kann es jedoch zu einer negativen Volumenänderung kommen. Darüber hinaus bewirken die Wechselwirkungen eine eventuelle Orientierung der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe der Polymerkette oder andere energetisch günstige Anordnungen der Polymer- und Lösungsmittelmoleküle treten auf, die nach *Flory* und *Huggins* nicht berücksichtigt werden. Außerdem ist der Wechselwirkungsparameter χ_{AB} oft konzentrationsabhängig. Aufgrund der oben genannten Begrenzungen ist die *Flory-Huggins*-Theorie in letzten Jahrzehnten sehr intensiv weiterentwickelt worden.

2.2.4 Morphologien in Blockcopolymeren

Kommt es in Blockcopolymeren zur Entmischung der Segmente im Nanometerbereichen, dann liegt Mikrophasenseparation vor und es kommt zur Ausbildung von scharfen Phasengrenzen. Die Bildung dieser Grenzen bewirkt, dass die Verknüpfungspunkte zwischen den Phasen auf bestimmte Bereiche festgelegt sind und somit an Anordnungsfreiheit verlieren. Darüber hinaus sind die entstehenden Grenzflächen enthalpisch ungünstig und unterliegen einer ständigen Minimierung. Weiter ist für die Strukturbildung wichtig, dass sich die Polymerketten, je kleiner ihre Grenzflächen sind, weiter strecken müssen. Diese Streckung wirkt der Grenzflächenminimierung entgegen. Aufgrund dessen bilden sich hochgeordnete, thermodynamisch stabile, das Material durchziehenden Morphologien aus. Vom Volumenbruch²⁶ Φ_A bzw. $\Phi_B = 1 - \Phi_A$ der Monomere hängt die Geometrie der Mikrophasen ab. In den Diblockcopolymeren PS-PI (Polystyrol-Polyisopren) findet man die folgenden Morphologien (Abbildung 2.2-9).^{27,28}

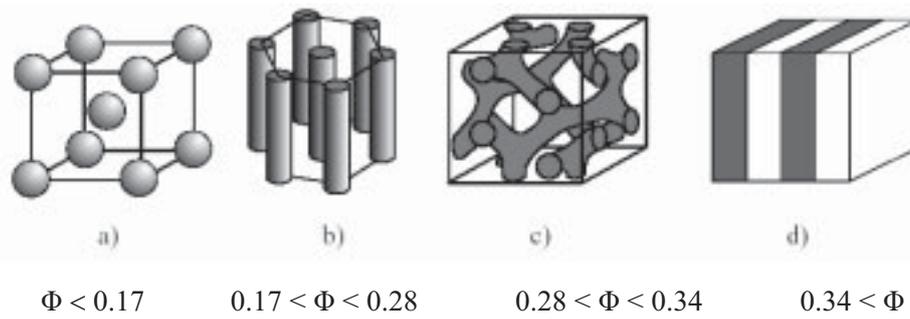


Abbildung 2.2-9: Morphologien von Diblockcopolymeren mit steigendem Volumenbruch $\Phi_A \leq \Phi_B$. In a) ist die Kugelpackung (BCC), in b) Zylinder mit hexagonaler Anordnung, in c) die Gyroidstruktur und in d) Lamellen dargestellt.

Die grauen Strukturen stellen die A-Phasen dar, die weißen die B-Phasen. Bei einem Volumenbruch $\Phi_A < 0.17$ mit der Phase A als Unterschusskomponente bilden sich Kugeln (BCC-Gitter) in der Matrix der Überschusskomponente B aus (Abbildung 2.2-9a). Steigert man den Anteil an A, bzw. die Länge des A-Blocks auf $\Phi_A < 0.28$ so formen sich, in der B-Matrix eingeschlossene, hexagonal angeordnete Zylinder (Abbildung 2.2-9b). Die Gyroidstruktur bildet sich bei Werten von $0.28 < \Phi_A < 0.34$ aus (Abbildung 2.2-9c). Bei Verhältnissen mit annähernd gleichen Zusammensetzungen der Phasen wird eine lamellare Anordnungen (Abbildung 2.2-9d) vorgefunden. Bei einer spiegelbildlichen Zusammensetzungen (mit $\Phi_A \geq \Phi_B$) findet man die inversen Morphologien vor, die B-Phase bildet Kugel- oder Zylinderstrukturen in der Matrix der Überschusskomponente A aus. Diese beschriebenen Strukturen sind bei allen zweiphasigen Polymersystemen, als auch bei ABA-Triblockcopolymeren zu finden. Die Stabilitäten der einzelnen Morphologien können auch in einem Phasendiagramm veranschaulicht werden (Abbildung 2.2-10).

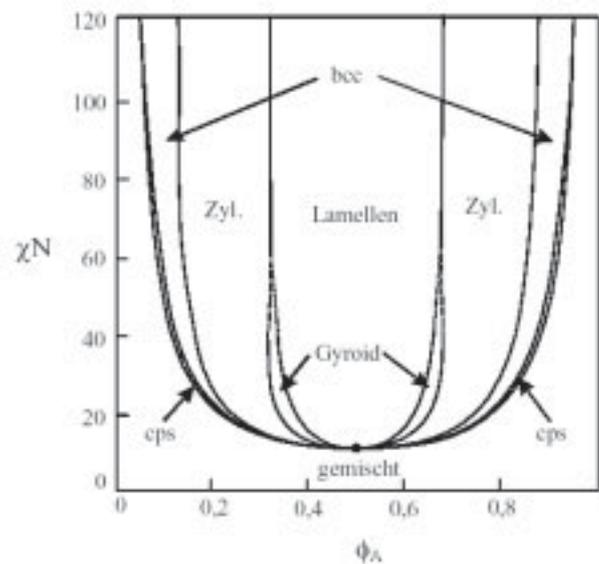


Abbildung 2.2-10: Phasendiagramm nach Matsen und Bates^{29,30} eines AB-Blockcopolymeren – Auftragung der Unverträglichkeit χN gegen den Volumenbruch Φ der Minoritätskomponente.

Die Unverträglichkeit χN ist ein Maß für den Grad der Phasentrennung der Monomerblöcke³¹, und stellt das Produkt aus dem *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} und der Polymerisationsgrad N des Blockcopolymeren dar. Je größer der Wert von χN ist, desto stärker sind die Phasen getrennt. Der erste Übergang der ungeordneten Schmelze zu einer lamellaren Struktur, findet bei Werten von $\chi N \cong 10$ statt. Auf der einen Seite ist hierfür das Streben der Blöcke nach einen möglichst großen Abstand zueinander verantwortlich. Auf der anderen Seite können sich die Ketten aus entropischen Gründen nicht beliebig strecken. Bei Werten von $\chi N \cong 10-12$ spricht man von einem “weak segregation limit“ (WSL), es kommt zu einer schwachen Entmischung der Blöcke. Werte von $\chi N \gg 10$ entsprechen einer starken Separation (strong segregation limit, SSL), es kommt zur Ausbildung scharfer Grenzflächen. Bei Werten von $\chi N \gg 100$ spricht man von einer superstarken Separation (super-strong segregation limit, SSSL). Neben der Zusammensetzung (Volumenbruch Φ) sind auch kinetische Gründe für das Auftreten bestimmter Strukturen bzw. Geometrien verantwortlich.

| χN | Separationsbereich | Mikrodomänengröße |
|---------------|--------------------|---------------------|
| $\cong 10-12$ | WSL | $R \propto N^{1/2}$ |
| > 50 | SSL | $R \propto N^{2/3}$ |
| > 100 | SSSL | $R \propto N^1$ |

Tabelle 2.2-1: Mikrodomänengröße R der einzelnen Separationsbereiche.

Die Tabelle 2.2-1 zeigt die Mikrodomänengröße R (Kugeln, Zylinder, Lamellen) in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N und den unterschiedlichen Separationsbereichen.^{32,33,34}

In Triblockcopolymeren ABC mit drei verschiedenen Blöcken müssen, anders als bei Diblockcopolymeren, neben drei Zusammensetzungsvariablen ϕ_A , ϕ_B und $\phi_C = 1 - \phi_A - \phi_B$ auch drei Wechselwirkungsparameter χ_{AB} , χ_{AC} und χ_{BC} berücksichtigt werden. Diese zusätzlichen Parameter bewirken, dass unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften und Blockabfolgen ABC, ACB, BAC auftreten können. Hierdurch erhöht sich die Anzahl der erscheinenden Morphologien. In dieser Arbeit wurden Triblockcopolymeren aus Polystyrol, Polyisopren bzw. Polybutadien untersucht.

2.2.4.1 Zylinderstrukturen

Neben den Kugelmizellen treten bei Blockcopolymeren aufgrund von Mikrophasenseparation häufig stäbchenförmige (Zylinder) und scheibenförmige (Lamellen) Aggregate auf. Die Zylinder können hierbei sehr flexibel sein und auch sehr stark in ihrer Länge variieren. Die Länge innerhalb derer man von einem steifen Zylinderaggregat sprechen kann, bezeichnet man als Persistenzlänge l_p . Ist die Länge des Zylinders wesentlich größer als die Persistenzlänge, spricht man von wurmartigen Mizellen.³⁵ Wird dem System Energie von außen zugeführt, können diese Wurmmizellen in kleinere Stücke zerreißen. Nach *Israelachvili et al.*^{36,37} wurde ein System entwickelt, welches es erlaubt, über den Packungsparameter P die Mizellenstruktur zu bestimmen.

$$P = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \quad (\text{Gleichung 2.2-11})$$

Aus der Gleichung 2.2-11 wird ersichtlich, dass P abhängig ist von dem Volumen des hydrophoben Teils v , der Konturlänge der Alkylkette l_c und von dem Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe auf der Mizelloberfläche a_0 . Für das Volumen V und die Fläche (Mantel) M einer Zylindermizelle ergibt sich:

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot h = z \cdot v \quad (\text{Gleichung 2.2-12})$$

$$M = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h = z \cdot a_0 \quad (\text{Gleichung 2.2-13})$$

In Gleichungen 2.2-12 und 2.2-13 ist z die Aggregationszahl, die Zahl der Polymermoleküle in einem Zylinder. Die Gleichungen werden nach v und a_0 umgestellt und in die Gleichung 2.2-11 eingesetzt. Daraus ergibt sich für den Packungsparameter P der Zylindermizelle, unter der Annahme $R \approx l_c$:

$$P = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot h \cdot z}{z \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h} = \frac{1}{2} \quad (\text{Gleichung 2.2-14})$$

Mit Hilfe ähnlicher geometrischer Betrachtungen kann der Packungsparameter P der anderen Strukturen bestimmt werden.

| Pakungsparameter P | Molekülstruktur | Mizellenstruktur |
|--------------------|-----------------|-----------------------|
| < 1/3 | Kegel | Kugel |
| 1/3 – 1/2 | Keil | Stäbchen |
| 1 | Zylinder | planare Doppelschicht |

Tabelle 2.2-2: Packungsparameter der einzelnen Mizellenstrukturen.

2.3 Mechanische Eigenschaften – Dehnungsverhalten von Polymeren

2.3.1 Mechanische Deformation

Ein einfaches Unterscheidungskriterium der Kunststoffe ist ihr mechanisches Verhalten, welches durch Zugversuche beschrieben werden kann. Die klassische Elastizitätstheorie geht auf *G. Galilei* (1638) zurück und wurde im 19. Jahrhundert maßgeblich von *Cauchy*, *Navier* und *Poisson* geprägt, welche sich mit der Verformung von Körpern infolge einer einwirkenden Kraft beschäftigten. Bei Zugversuchen⁷ wird die Dehnung ε eines Kunststoffes als Funktion der angelegten Zugspannung σ gemessen und in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Die Verformung eines Körpers hängt im Wesentlichen von dessen Struktur, der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur ab. Körper aus verschiedenen Materialien deformieren auf ganz unterschiedliche Weise: Energieelastisches Verhalten bei steifen Materialien, viskoelastisches Verhalten bei plastisch verformbaren Materialien und entropieelastisches Verhalten bei vollelastischen, gummiartigen Stoffen (Abbildung 2.3-1).

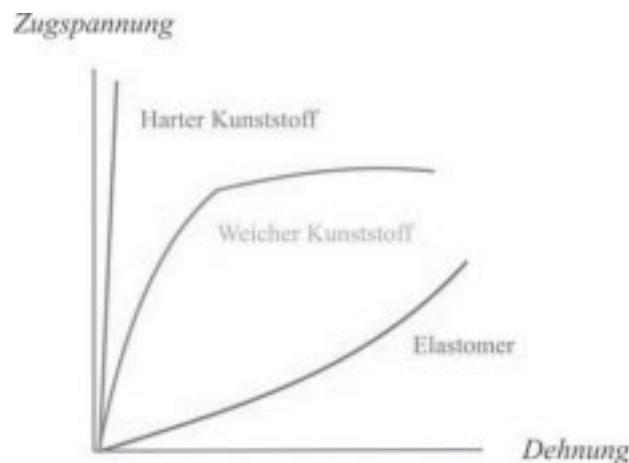


Abbildung 2.3-1: Spannungs-Dehnungskurven verschiedener Materialien.

Viele Festkörper wie Metalle, Keramiken und Gummi weisen reversible Dehnungsvorgänge auf, sie reagieren auf Belastung mit einer Formveränderung und kehren nach Beendigung der deformierenden Krafteinwirkung in ihren Ausgangszustand zurück. Diese Körper werden *Hookesche* Körper genannt bzw. als ideal-elastisch bezeichnet. Als Modell für ein ideal-elastisches Element dient im einfachsten Fall eine Feder. Ideale Flüssigkeiten zeigen ideal-

viskoses Verhalten, wie zum Beispiel Wasser. Sie fließen unter ihrem eigenen Gewicht und werden dabei zeitabhängig, irreversibel deformiert. Das *Newtonsche* Gesetz beschreibt das Verhalten dieser idealen Flüssigkeiten. Als Modell dient hierfür ein Dämpfer. Bei viskosen Flüssigkeiten wird ein Teil der Energie in Wärme umgewandelt (Abbildung 2.3-2).

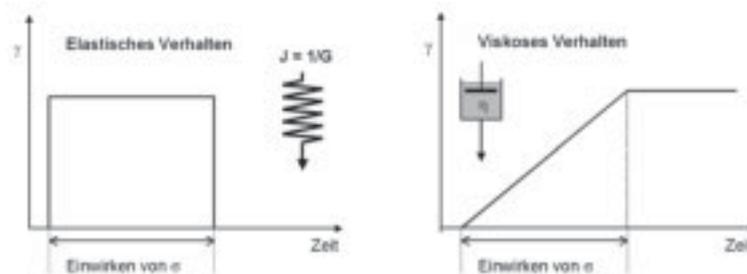


Abbildung 2.3-2: Darstellung des elastischen (Feder, links) und viskosen Dehnungsverhalten (Dämpfer, rechts).³⁸ Die Verformung γ ist gegen die Zeit aufgetragen.

Bei Materialien wie Polymeren treten häufig Eigenschaften auf, die zwischen dem ideal-viskosen und ideal-elastischen Verhalten liegen. Es wirken hier bei der mechanischen Belastung sowohl die reversiblen elastischen als auch die irreversiblen viskosen Eigenschaften zusammen. Die Polymere verhalten sich demnach bei schneller Dehnung und niedrigen Temperaturen (RT) wie elastische Körper. Bei langsamer Dehnung und hohen Temperaturen verhalten sie sich dagegen wie viskose Flüssigkeiten. Infolgedessen werden die Polymere als viskoelastische Materialien bezeichnet. Dieses Verhalten wird durch das *Maxwell-Modell* dargestellt (siehe Kapitel 2.3.2).

2.3.2 Elastisches und viskoses Deformationsverhalten

Die Deformation eines elastischen Körpers kann durch das *Hooksche* Gesetz³⁹ beschrieben werden. Hiernach verformt sich ein elastischer Körper linear durch die Einwirkung einer Kraft um einen ganz bestimmten Betrag (Abbildung 2.3-3).

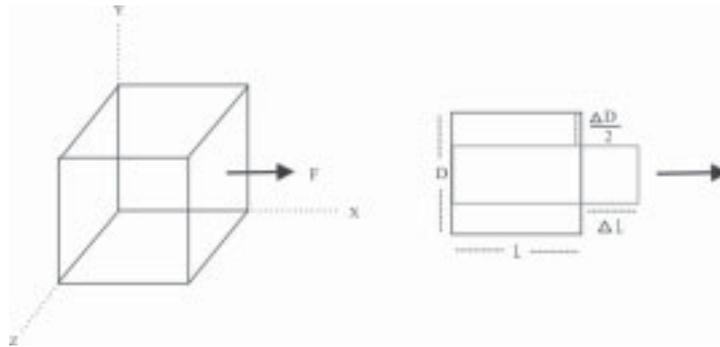


Abbildung 2.3-3: Schematische Darstellung der anliegenden mechanischen Spannung in Längsrichtung an einem Körper.

Die an einen Körper anliegende mechanische Kraft F in Längsrichtung verursacht außer einer Querkontraktion auch eine Änderung der Länge.

$$\sigma = \frac{F}{A} = E \cdot \varepsilon \quad (\text{Gleichung 2.3-1})$$

In Gleichung 2.3-1 ist F die Kraft, σ die Zugspannung, A der Querschnitt der Probe, ε die Dehnung ($\varepsilon = \Delta l/l_0$ mit l als Länge der Probe) und E der Elastizitätsmodul. Der Elastizitätsmodul E stellt einen Proportionalitätsfaktor und damit eine Materialkonstante zwischen der Zugspannung und der Dehnung dar. Er gibt die Kraft wieder, die gegen das Entknäulen der statisch orientierten Ketten in einem unter Spannung gesetzten Elastomer wirkt. Der Kehrwert des E -Modul wird als Zugschmiebigkeit D bezeichnet. Wird ein Körper dagegen tangential geschert, ist die Schubspannung τ der Verformung γ proportional, wobei der Schubmodul G (Schermodul) den Proportionalitätsfaktor darstellt.

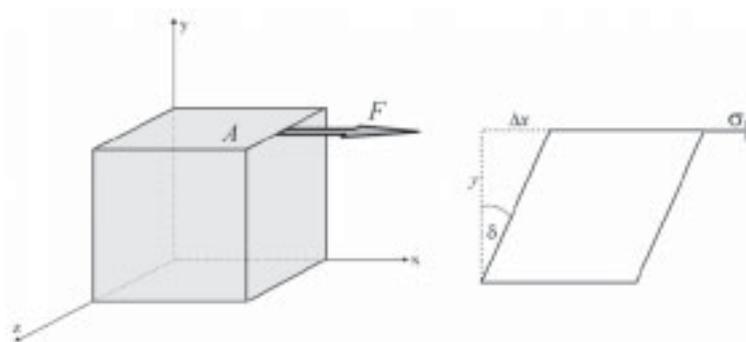


Abbildung 2.3-4: Schematische Darstellung der tangential auf einen Körper wirkenden Kraft.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Gleichung 2.3-2})$$

Neben der Verformung des elastischen Körpers in die Richtung des Kraftvektors, kommt es gleichzeitig zur Änderung des Querschnitts senkrecht zur angreifenden Kraft. Diese Verjüngung bzw. Verdickung wird Querkontraktion genannt, und das Verhältnis dieser relativen Änderung der Querabmessung zu der eigentlichen Dehnung in Längsrichtung wird durch die Poissonzahl μ angegeben.

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\varepsilon} \quad (\text{Gleichung 2.3-3})$$

In Gleichung 2.3-3 ist d der Anfangsdurchmesser des Körpers und Δd die Änderung des Durchmessers.

Der andere Extremfall, das reine viskose Verhalten bei der Deformation, wird durch das *Newtonsche* Gesetz beschrieben. Hierbei besteht eine lineare Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit v von der wirkenden Kraft F (Gleichung 2.3-4), nicht der Dehnung wie beim elastischen Verhalten nach *Hooke*.

$$F = \text{konst.} \cdot v \quad (\text{Gleichung 2.3-4})$$

Die newtonschen Flüssigkeiten können mechanisch durch einen Dämpfer dargestellt werden (Abbildung 2.3-5). Bei konstant einwirkender Schubkraft sind diese und die Kolbengeschwindigkeit zueinander proportional. Bei Entlastung bleibt der Kolben sofort an der Stelle, an der er sich gerade befindet, stehen. Dementsprechend bleibt auch die Verformung der Flüssigkeit bei der Entlastung vollständig erhalten.



Abbildung 2.3-5: Schematische Darstellung eines Dämpfers.

Für die Fließgeschwindigkeit kann auch die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ verwendet werden sowie als Kraft die Schubspannung τ .

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gleichung 2.3-5})$$

Die Viskosität η stellt die Proportionalitätskonstante dar. Die Schubspannung τ ist hierbei ein Maß für die mechanische Belastbarkeit der Moleküle beim Fließen. Zu hohe Werte führen zum Zerreißen der Molekülketten. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ wird als Geschwindigkeitsunterschied zwischen zwei aneinander vorbei gleitenden Schichten verstanden, welcher zur Verformung der Lösung führt.

2.3.3 Viskoelastisches Deformationsverhalten

Braucht ein Körper, wie zum Beispiel ein Polymer nach der Deformation durch eine Kraft einige Zeit, um auf diesen Vorgang zu antworten (sog. Kriechverhalten), treten zeitunabhängige elastische und zeitabhängige viskose Eigenschaften parallel zueinander auf. Man spricht in diesem Fall von viskoelastischem Verhalten. Zur Beschreibung vereint man das *Hookesche* Gesetz (elastisches Verhalten) und das *Newtonsche* Gesetz (viskoses Verhalten) miteinander, woraus sich das *Maxwell-Modell*³⁹ ableitet.

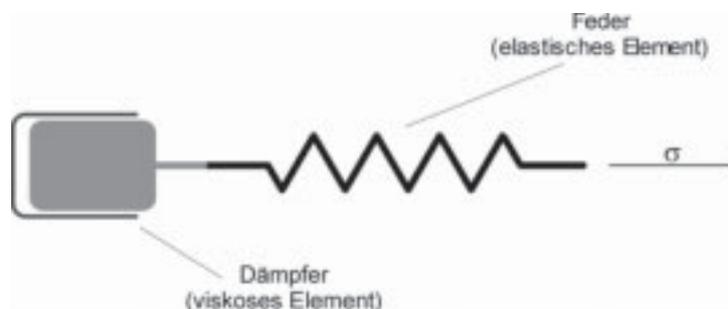


Abbildung 2.3-6: Das *Maxwell-Modell* zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens. In diesem sind ein elastisches Element (Feder) und ein viskoses Element (Dämpfer) in Reihe geschaltet.

Dieses Modell (Abbildung 2.3-6) beschreibt eine Reihenschaltung von Feder und Dämpfer. Das elastische Element, die Feder, speichert während der Dehnung Energie, während das viskose Element Verformungsenergie verbraucht. Das heißt, wenn ein polymerer Werkstoff mit der Dehnung ε gedehnt wird, reagiert er sowohl mit viskosem Verhalten (wie ein Dämpfer) als auch mit einer elastischen Rückstellkraft (wie eine Feder) auf eine von außen angelegte Spannung σ . Die Dehnung ergibt sich damit additiv zu $\varepsilon = \varepsilon_{\text{elast.}} + \varepsilon_{\text{visk}}$ (Abbildung 2.3-7). Als Bewegungsgleichung erhält man:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{Gleichung 2.3-6})$$

In der Gleichung 2.3-6 ist η die dynamische Viskosität.

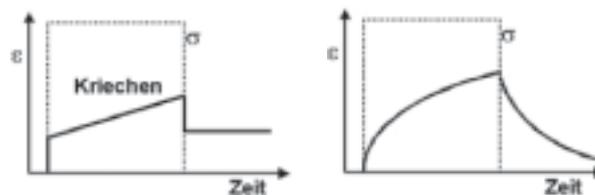


Abbildung 2.3-7: Darstellung des (Spannungs-)Dehnungs-Verlaufs für viskoelastisches Materialverhalten nach *Maxwell* (links) und *Voigt* (rechts).³⁸

Mit Hilfe dieser Modelle können ebenfalls Spannungsrelaxationsprozesse viskoelastischer Materialien beschrieben werden. Darunter versteht man die Abnahme der Spannung σ bei konstanter Dehnung ($d\varepsilon/dt = 0$).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \quad (\text{Gleichung 2.3-7})$$

Die Gleichung 2.3-7 gibt eine exponentielle Spannungsabnahme wieder (Abbildung 2.3-7, rechts). Der Wert für τ_0 gibt die Relaxationszeit an, das heißt die Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung nach Ende der mechanischen Deformation.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens ist das *Voigt-Kevin*-Modell. Es enthält die gleichen Elemente wie das *Maxwell*-Modell, jedoch nicht in Reihe sondern parallel angeordnet. Jede angreifende Kraft ist hier zwischen den beiden Elementen aufgeteilt und beide sind der gleichen Verformung unterworfen. Für die Dehnung ergibt sich somit:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{elast.}} = \varepsilon_{\text{visk.}} \quad (\text{Gleichung 2.3-8})$$

Für die Darstellung des realen Verhaltens von viskoelastischen Körper müssen diese Modelle oft miteinander kombiniert werden um ein befriedigendes Ergebnis zu erhalten (dieses wurde beispielsweise im *Burger*-Modell⁴⁰ verwirklicht).

2.3.4 Elastizitätsmodul

Einfluss auf die Werte der E-Module von Polymeren haben die Polymerstruktur, die Verarbeitungsmethodik und die Temperatur. Allgemein haben harte Kunststoffe hohe E-Modulwerte, während Elastomere sehr niedrige Werte aufweisen (Tabelle 2.3-1). In Verbindung mit amorphen Polymeren treten häufig kleine E-Modulwerte auf, da die Ketten in diesen meist wenig geordnet sind. Liegen dagegen teilkristalline Bereiche im Polymer vor, in denen Kettensegmente ausgerichtet sind, nehmen die E-Modulwerte zu. Durch geeignete Verarbeitungsprozesse können die Orientierungen der Ketten verbessert werden und damit die E-Modulwerte. Darüber hinaus sind die Elastizitätsmodule der verschiedenen Polymerklassen temperaturabhängig.

$$E = \frac{\text{Spannung } \sigma}{\text{Dehnung } \varepsilon} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad (\text{Gleichung 2.3-9})$$

Der Elastizitätsmodul des Polymers lässt sich mit Hilfe des *Hookeschen* Gesetzes (Gleichung 2.3-1) aus der Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurve (Abbildung 2.3-9) bestimmen.

| Material | E-Modul [GPa] |
|------------|---------------|
| Stahl | 190-220 |
| Glas | 40-90 |
| Polystyrol | 3.2 |
| Kautschuk | 10^{-4} |

Tabelle 2.3-1: Die Elastizitätsmodule E von verschiedenen Materialien.

2.3.5 Zugversuch

Der Zugversuch^{40,41} dient als Standardverfahren zum Messen der Zugfestigkeit von Materialien. Hierbei werden Proben bis zum Bruch gedehnt, wobei die Kraft stoßfrei angreift und gleichmäßig über die Probe verteilt ist. Während der Dehnung der Probe wird die angreifende Kraft sowie die verstreckte Länge kontinuierlich aufgezeichnet. Durch den Zugversuch werden Spannungs-Dehnungskurven erhalten, in denen die Zugspannung gegen die Dehnung aufgetragen wird. Im Allgemeinen werden reduzierte Einheiten für die Auftragung verwendet. Die relative Zugspannung f ist hierbei die aufgebrachte Kraft durch die (Ausgangs-) Querschnittsfläche der Probe und das Dehnungsverhältnis λ_1 die verstreckte Länge ($l_0 + l_D$) durch die Ausgangslänge (l_0).

$$\text{Relative Zugspannung } f = \frac{\text{Kraft [N]}}{\text{Fläche [m}^2\text{]}} \quad (\text{Gleichung 2.3-10})$$

$$\text{Dehnungsverhältnis } \lambda_1 = \frac{\text{Endlänge [m]}}{\text{Ausgangslänge [m]}} \quad (\text{Gleichung 2.3-11})$$

In Abbildung 2.3-8 ist eine entsprechende Spannungs-Dehnungskurve dargestellt. Außerdem sind schematisch die Prüfkörper zu bestimmten Dehnungszeitpunkten dargestellt. Die Steigung des linearen Anfangsbereichs der Kurve erfüllt das *Hookesche* Gesetz und gibt den E-Modul an (siehe Kapitel 2.3.4).

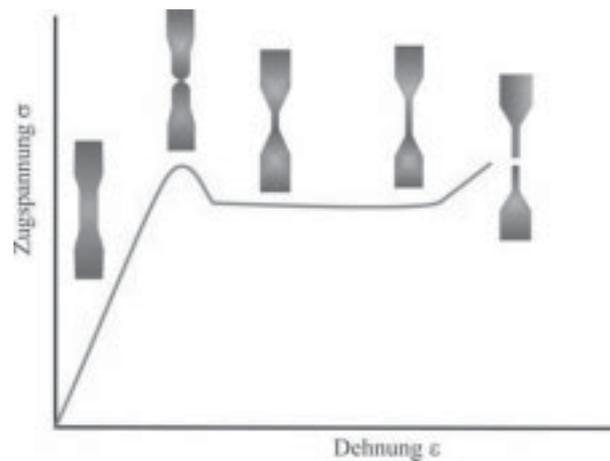


Abbildung 2.3-8: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der Verstreckung eines Polymerfilms unter Bildung einer Einschnürung sowie der dazugehörigen Spannungs-Dehnungskurve.

Die Prüfkörper bei Zugversuchen sollen einheitlich angefertigt werden. Das heißt, dass es sich um homogene, gleichmäßige Probenstücke handeln soll. Alle Oberflächen müssen frei von Beschädigungen und Fehlstellen sein. Die Kanten werden gerade, glatt und kerbenfrei geschnitten, damit sich keine Risse oder Einkerbungen während der Dehnung entwickeln. Außerdem sollen die Prüfkörper mit Messmarken markiert werden.

2.3.6 Spannungs-Dehnungskurven

Die Angabe eines einzelnen Wertes für die Dehnung eines Kunststoffes ist meistens ungenügend. Es ist notwendig den Dehnungsverlauf in Abhängigkeit von der Belastung darzustellen. Die Dehnungsverläufe bzw. unterschiedlichen Verformungseigenschaften werden in so genannten Spannungs-Dehnungskurven abgebildet. Typische Spannungs-Dehnungskurven sind in Abbildung 2.3-9 dargestellt. Die Aufnahme dieser Kurven wird in Zugversuchen durchgeführt (siehe Kapitel 2.3.5).

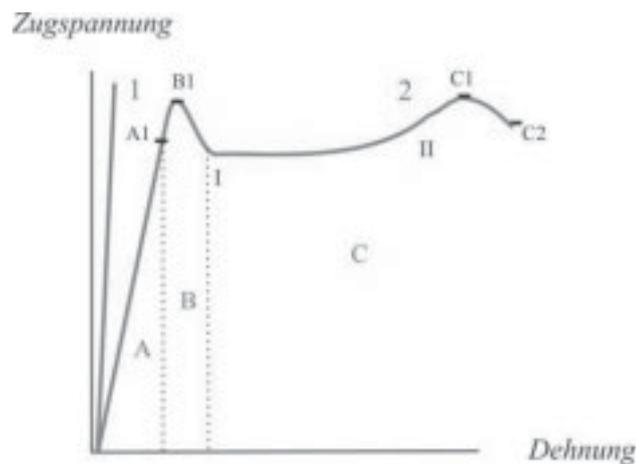


Abbildung 2.3-9: Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven zweier Kunststoffe.

Die Kurve 1 zeigt das Verhalten eines spröden Kunststoffes (Duroplaste; spröde Thermoplaste, wie Polystyrol), der sich nach Anbringen der Zugkraft innerhalb seiner elastischen Möglichkeiten dehnt, jedoch keine nennenswerten plastischen Verformungen zeigt. Das Material zerreißt nach relativ kurzer Zeit. Bei der zweiten Kurve stellt sich nach einem anfänglichen gleichen Verlauf der Kurve (A), elastischer Bereich des Materials, ein Maximum der Zugspannung ein. Hiernach folgt der viskoelastische, plastische Bereich (B) der Kurve, gekennzeichnet durch einen kleinen Abfall. Hierfür ist die plastische Veränderung des Kunststoffes (z.B. Polypropylen PP oder Polyethylen PE), die Querkontraktion verantwortlich. Der Bereich C der Kurve stellt den Fließbereich dar, in dem sich der Kunststoff weiter verstrecken lässt, ohne dass es zu einer Erhöhung der Zugspannung kommt. Nachdem die Kurve den Punkt der maximalen Verstreckung durchlaufen hat, kommt es zum Bruch des Materials. Am Punkt A1 befindet sich die Proportionalitätsgrenze. An dieser ist die maximale Belastung des Materials erreicht, bzw. der Punkt, an dem die lineare Abhängigkeit von Spannung und Dehnung, gemäß dem *Hookeschen* Gesetz, noch erfüllt wird. Danach ist das Material noch dehnbar, die Dehnungskurve folgt jedoch nicht mehr dem Proportionalitätsgesetz. Der Punkt B1 stellt die Elastizitätsgrenze bzw. Streckgrenze dar (Steigung der Kurve gleich null). Sie gibt die größtmögliche Spannung an, ohne dass eine plastische Deformation des Materials auftritt. Oberhalb dieser Grenze verformt sich das Material nach Entlastung irreversibel, die Grenze entspricht der Nennfestigkeit “bis zum Fließen“. Der Fließbereich stellt den Bereich der gleichmäßigen plastischen Verformung dar. Der Punkt C1 bestimmt die Zugfestigkeit des Stoffes, die größte Spannung die das Material erträgt. C2 ist die Bruchgrenze, jede weitere Dehnung des Materials würde zum Bruch führen.

2.3.7 Der Teleskop-Effekt

Der Bereich C in Abbildung 2.3-9 stellt einen Bereich der gleichmäßigen plastischen Verformung dar, ohne dass sich die Zugspannung erhöht. Dieser Bereich beschreibt die Veränderung der Probe durch Querkontraktion über die gesamte Länge des Materials. Anfänglich (Punkt B1) bildet sich an einer bestimmten Stelle der Probe eine Einschnürung (Hals) aus. Der Querschnitt dieser Stelle nimmt im weiteren Verlauf der Dehnung langsam ab bis zur vorderen Fließgrenze (Punkt I). Danach kommt es zur Ausdehnung der Einschnürung über die gesamte Länge der Probe, wobei der Querschnitt konstant bleibt. Diese maximale Einschnürung der Probe und das anschließende Längswachstum der eingeschnürten Stelle werden als Teleskop-Effekt bezeichnet. Wird das Material darüber hinaus gedehnt (Punkt II), kommt es wieder zur Erhöhung der Spannung und zum Bruch des Materials.

2.4 Grundlagen - Polymermembranen

Als Membranen werden allgemein dünne Schichten aus unterschiedlichsten Materialien bezeichnet, deren Durchlässigkeit nur für bestimmte Stoffe gegeben ist. Sie eignen sich dementsprechend zur Stofftrennung. Poröse Membranen besitzen Poren mit einem Durchmesser von mehr als 2 nm. Im Gegensatz dazu haben Lösungs-Diffusions-Membranen einen wesentlich kleineren Durchmesser. Die Trenneigenschaft der porösen Membranen beruht auf den unterschiedlichen Teilchendurchmessern. Für zu große Teilchen wirkt die Membran wie ein Sieb und hält sie zurück. Die geläufigsten porösen Membranen werden aus anorganischen Materialien wie Zeolithe, Glas oder Metallen hergestellt. Sie finden beispielsweise Anwendung in Membranreakorteknik oder der Abwasserbehandlung.

Verstärkt werden jedoch auch Membranen auf Polymerbasis hergestellt. Die Lösungs-Diffusions-Membranen werden aus speziellen Polymeren erzeugt. Ihre Trenneigenschaft beruht auf der Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit. Komponenten mit einer guten Löslichkeit in der Polymermembran und einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit wandern schnell durch diese hindurch. Der Vorteil dieser Membrantypen ist, dass auch Stoffgemische mit gleich großen Teilchen getrennt werden können oder sogar selektiv die größeren Moleküle von den kleineren, wenn die größeren Teilchen bevorzugt durch das

Membranpolymer gehen. Dieses Verfahren findet unter anderem Anwendung zur Sauerstoffanreicherung aus der Luft oder zur Erdgasaufbereitung.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Herstellung von nanoskopischen Membranformationen durch senkrecht orientierte Zylindermizellen in Polymerfilmen begonnen. Die in den Polymerfilmen vorliegenden Strukturen, zum Beispiel Zylindermizellen, bilden sich durch Selbstorganisationsprozesse der Block- bzw. Triblockcopolymeren.

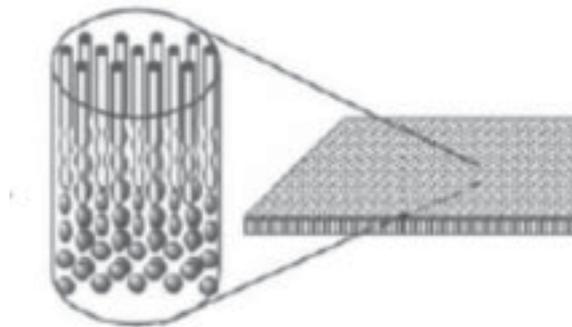


Abbildung 2.4-1: Schematische Darstellung eines Polymerfilms mit senkrecht angeordneten Zylinderporen.^{42,43,44}

Die Herstellung der Polymerfilme erfolgt nach der Verdunstungs-Nassfällungs-Methode.⁴⁵ Hierfür wird die Polymerlösung auf ein Substrat aufgetragen. Zunächst verdunstet an der Atmosphäre ein Teil des Lösungsmittels in einer sehr kurzen Zeitspanne aus dem Film. Die sich aufgrund der Selbstorganisation von Blockcopolymeren ausbildenden Strukturen wachsen hierbei von der Oberseite des Films ins Innere (Abbildung 2.4-1). Es bildet sich eine sehr gut geordnete Schicht auf der Oberfläche der Filme aus, zum Beispiel aus hexagonal angeordneten Zylindern. Dieser definierte Bereich an der Oberfläche des Polymerfilms stellt die eigentlich trennende Membranschicht dar. Anschließend wird der Polymerfilm zügig in ein Nicht-Lösungsmittel-Bad (für das Polymer) gegeben, so dass das Lösungsmittel mit dem Nicht-Lösungsmittel ausgetauscht werden kann. Hierdurch fällt der Polymerfilm als wasserunlösliche Phase (Film) aus und es bildet sich die poröse Stützschrift im unteren Teil des Polymerfilms. Es schließt sich ein schwammähnliches Netzwerk aus Hohlräumen und Kanälen an.

Die Beschaffenheit der am Ende vorliegenden porösen Systeme sind von mehreren Faktoren der Verdunstungs-Nassfällungs-Methode abhängig. Entscheidend ist zum einen die Auswahl des richtigen Polymers sowie der anfänglichen Konzentration der Polymerlösung. Zum anderen sind die Fällungsbedingungen richtig zu wählen und auch die anfängliche Verdunstungszeit spielt eine entscheidende Rolle im Herstellungsprozess.

In sich anschließenden Prozessen muss dann der die Domänen ausbildenden Polymerblock selektiv aus dem Polymerfilm bzw. der Matrix gelöst und somit die Kanäle des Membransystems freigegeben werden.

2.5 Grundlagen - Nanopartikel

Nanopartikel⁴⁶ finden heutzutage einen großen Anwendungsbereich. Aluminiumdioxidteilchen sind beispielsweise in Sonnencreme oder Zahnpasta, Siliziumdioxidteilchen als Verdickungsmittel im Ketchup enthalten, auf Oberflächen können Nanopartikel schmutzabweisend wirken (Lotus-Effekt), und auch in der Katalyse und der Biomedizin sind sie kaum noch weg zu denken. Die Größe von Nanopartikel liegt typischerweise im Bereich von 1 – 100 nm.

Die Herausforderung bei der Herstellung ist, möglichst monodisperse und hochkristalline Nanopartikel mit einer möglichen engen Größenverteilung herzustellen. Gängige Synthesewege für die Herstellung der Partikel im Labor sind die Mikroemulsion, die Mitfällung sowie der Weg der thermischen Zersetzung. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Eisenoxid-Nanopartikel (FeO_x) wurde die letztgenannte Syntheseroute gewählt. Die Synthese erfolgt durch thermische Zersetzung. Hierfür wurde ein Eisenoleatkomplex hergestellt⁵, mit Ölsäure stabilisiert und bei hohen Temperaturen zersetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der guten Formkontrolle der Partikel. Es werden Teilchen der Größe von 6 - 25 nm mit einer engen Größenverteilung gebildet. Als Nachteil kann aufgeführt werden, dass die Synthese unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden muss und eine längere Reaktionszeit in Anspruch nimmt, verglichen mit den anderen beiden Methoden.

Bei der thermischen Zersetzung handelt es sich um ein “bottom up“ Verfahren. Zunächst werden Monomere nach der Zugabe des Precursors gebildet, bis eine gesättigte Lösung

vorliegt. Ab diesem Zeitpunkt bilden sich in der Lösung langsam Kristallisationskeime aus (Nukleationsphase), die Monomerkonzentration sinkt unter die Sättigungskonzentration. Dementsprechend schließt sich im letzten Schritt die Wachstumsphase der Nanopartikel an, in der jedoch keine neuen Keime gebildet werden. Ist die Wachstumsphase beendet, werden die Partikel zentrifugiert und durch selektive Fällung von Verunreinigungen getrennt. Gesteuert wird die Größe bei der thermischen Zersetzung einerseits von der Auswahl der Reaktionskomponenten sowie andererseits von der Reaktionstemperatur und -dauer.

Der Gegensatz zur “bottom up“ Methode (Abbildung 2.5-1) ist das “top down“ Verfahren, bei dem von größeren Strukturen ausgehend durch Minimalisierung in den Nanobereich vorgestoßen wird. Ein Beispiel für den “top down“ Ansatz stellt die optische Lithographie dar.

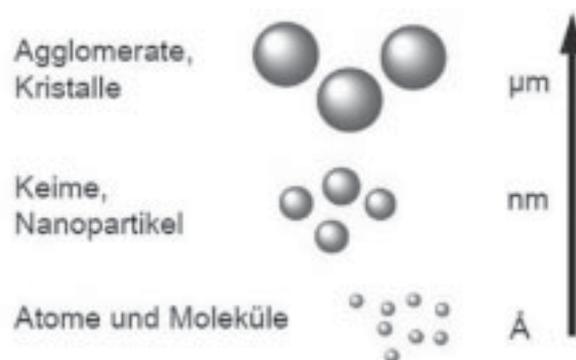


Abbildung 2.5-1: Schematische Darstellung des Größenverlaufs bei der “bottom-up“ Methode.⁴⁷

Eingeteilt werden Nanopartikel nach ihren Eigenschaften in unterschiedliche Gruppen, wie zum Beispiel, in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit, in Leiter-, Halbleiter- und Isolator-Nanopartikel. Der Unterschied hängt von der Energiedifferenz zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband in den Molekülen ab. Ebenso ist die Einteilung auch nach magnetischen Eigenschaften möglich. Hierbei können die Partikel paramagnetisch, diamagnetisch oder superparamagnetisch sein.

2.5.1 Magnetische Eigenschaften

Die Induktion eines magnetischen Moments in einem Molekül erfolgt durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. Dieses äußere Feld hat die Stärke H und induziert die Magnetisierung M :

$$M = \kappa \cdot H \quad (\text{Gleichung 2.5-1})$$

Die dimensionslose Proportionalitätskonstante κ steht hierbei für die magnetische Volumenssuszeptibilität. Die magnetische Flussdichte B wird wie folgt mit der Feldstärke H und der Magnetisierung M in Beziehung gesetzt:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \kappa)H \quad (\text{Gleichung 2.5-2})$$

In Gleichung 2.5-2 stellt μ_0 die Volumenpermeabilität dar ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2$).

Bei paramagnetischen Materialien ist der Wert von κ positiv ($\kappa > 0$). Dieses liegt vor, wenn die Flussdichte vergrößert wird, indem die Magnetisierung M das äußere Feld H verstärkt. Diamagnetische Materialien haben eine negative magnetische Volumenssuszeptibilität ($\kappa < 0$). Hierbei wird die Dichte B verringert, da die Magnetisierung das äußere Feld abschwächt. Diamagnetische Materialien haben daher die Tendenz aus dem Magnetfeld herauszuwandern. Die überwiegende Mehrheit aller Moleküle besitzen diamagnetische Eigenschaften.

Das permanente magnetische Moment eines Moleküls entsteht durch ungepaarte Elektronenspins. Hier kommt es zur Magnetisierung auch ohne das Anlegen eines äußeren Feldes. Man spricht von Ferromagnetismus, wenn sich alle Spins eines Stoffes parallel ausrichten. Dieses passiert jedoch nur, wenn der Festkörper kälter ist als die Curietemperatur des Materials: Unterhalb der Curietemperatur überwiegt eine Sorte der Spins und das Material ist ferromagnetisch. Oberhalb der Temperatur sind die Spins regellos orientiert, das Material ist dann paramagnetisch. Bei diamagnetischen Stoffen kommen beide Spinsorten unabhängig von der Temperatur gleich oft vor. Zum spontanen Magnetismus ohne Anlegung eines äußeren Feldes zählt auch der Anti-Ferromagnetismus. Hier sind benachbarte Spins entgegengesetzt ausgerichtet. Dadurch ist das Material nach außen nicht magnetisch, obwohl die einzelnen Domänen magnetisch sind.

Wenn nun das Volumen eines paramagnetischen Teilchens abnimmt, zwischen 6 – 20 nm, stellt es ein Ein-Domänen-Partikel dar und weist ein starkes, konstantes, magnetisches Moment auf. Die Partikel reagieren wie Ferromagneten schnell auf angelegte magnetische Felder und lassen sich magnetisieren, jedoch anders als Ferromagneten bleibt nach dem Abschalten des Feldes keine Restmagnetisierung (Remanenz) erhalten. Durch diese magnetischen Eigenschaften wird das Risiko der Agglomerationsbildung der Partikel gemindert. Diese magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel⁴⁸ werden darüber hinaus durch den Finite-Size-Effekt sowie von Oberflächeneffekten beeinflusst. Auf diese wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht näher eingegangen.

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung^{49,50,51} (SAXS, small angle x-ray scattering) ist ein Beugungseffekt bei kleinen Winkeln, wobei die Elektronen in der Probe die Streuzentren darstellen. Die Streumethoden zählen zu den ältesten Untersuchungsmethoden⁵² und gehen auf die Experimente der Physiknobelpreisträger *C.G. Shull* und *B.N. Brockhouse* in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts zurück. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung lassen sich Untersuchungen von Strukturen im Nanometerbereich (1-100 nm) durchführen. Die Ergebnisse bzw. deren Auswertung geben Aufschlüsse über die Struktur der untersuchten Stoffe sowie über Inhomogenitäten, Orientierungen und über die Teilchengröße. Die heutigen Streuexperimente sind sehr viel aufwendiger und komplexer, beruhen jedoch auf den gleichen Prinzipien, wie die von *Shull* und *Brockhouse*. Im Folgenden werden der Aufbau und die zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge sowie die Auswertung der aufgenommenen Streukurven und Streubilder erklärt.

3.1.1 Das Streuexperiment

Der allgemeine Aufbau (Abbildung 3.1-1) gliedert sich in vier Hauptbestandteile: Der Strahlungsquelle (Q), dem Kollimationssystem (K), der zu untersuchenden Probe (P) und einen Detektor (D), oft gekoppelt mit einem Primärstrahlfänger (F).

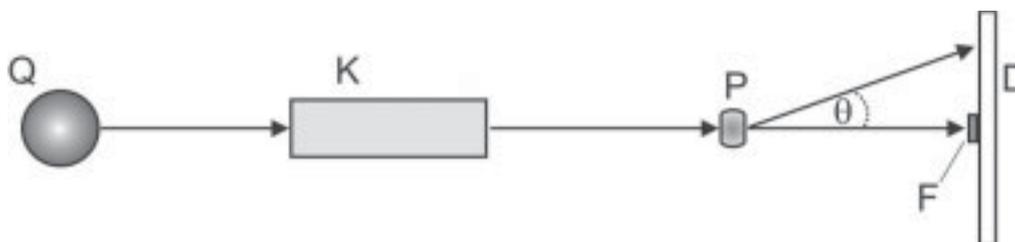


Abbildung 3.1-1: Schematischer Aufbau des Streuexperiments. Q ist die Röntgenquelle, K das Kollimationssystem, P die zu untersuchende Probe, D der Detektor und F der Primärstrahlfänger.

Die Röntgenröhre ist die klassische Quelle für Röntgenstrahlen ($\lambda = 10^{-12} - 10^{-8}$ m). Hierbei werden frei bewegliche Elektronen, generiert durch Erhitzen der Kathodenwendel (oft Wolfram), im Hochvakuum auf eine Metallplatte (Anode) hin beschleunigt. Beim Auftreffen der hochenergetischen Kathodenstrahlung auf das Anodenmaterial werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen. Die entstehenden "Freistellen" werden durch Elektronen der höheren Schalen wieder aufgefüllt. Bei diesem Zurückfallen der äußeren Elektronen in innere Schalen werden charakteristische Photonen hoher Frequenzen und kleiner Wellenlänge (Röntgenstrahlung) emittiert. Neben der Röntgenstrahlung wird auch Bremsstrahlung in einem breiten Spektrum emittiert. Diese wird abgestrahlt, wenn ein geladenes Teilchen (Elektron) im Coulombfeld eines Kernes beschleunigt oder abgebremst wird. In Kreisbeschleunigern entsteht Bremsstrahlung in Form von Synchrotronstrahlung. Auf einer Kreisbahn werden geladene Teilchen auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt und geben dadurch intensive, linear polarisierte Strahlung innerhalb eines breiten Spektrums ab. Die Teilchenbeschleuniger sind heutzutage wichtige Quellen für Röntgenstrahlung, da mit ihrer Hilfe Streuexperimente in den unterschiedlichsten Bereichen durchgeführt und durch die hohe Intensität der Strahlung auch sehr schwach streuende Proben untersucht werden können. Darüber hinaus kann auch eine rotierende Anode als Strahlungsquelle eingesetzt werden. Bei der letztgenannten Quelle besteht die Anode aus einem wassergekühlten rotierenden Rad. Durch die bessere und gleichmäßigere Verteilung der Wärme über eine größere Fläche ist die Leistung und Lebensdauer der Anode gegenüber anderen erhöht.

Das Kollimationssystem, ein Blendensystem, ist für die Bündelung der Strahlen verantwortlich. Dieses System beinhaltet oft noch einen Monochromator (z.B. ein *Göbel-Spiegel*). Die einfachste Methode zur Detektion der Strahlung nach dem Durchgang durch die Probe ist die Verwendung von Photoplatten (Image Plates), die auf Röntgenstrahlung reagieren. Diese Platten müssen jedoch in einem zusätzlichen Lesegerät ausgewertet werden. Alternativ dazu gibt es die zweidimensionale Detektion⁵³ wie z.B. das Quantenzählrohr. Beim Einfallen der Röntgenstrahlung in das mit einem Inertgas (z.B. Argon) gefüllten Zählrohr, werden Ladungsträger (Photoelektronen) durch Ionisation des Gases erzeugt. Diese treffen auf eine Drahtanode und erzeugen dort durch Sekundär-Stoßionisation bis zu 10.000 Elektronenionenaare (Gasverstärkung). Die Rückwanderung der positiven Ionen zur Zählerwand verursacht eine kurzzeitige Störung des elektrischen Feldes. Diese Störung erzeugt am Vorverstärker ein Strom-/Spannungsimpuls, der registriert wird. Eine weitere Möglichkeit der Detektion sind CCD-Kameras. Diese Halbleiterdetektoren bestehen aus einer

Matrix mit lichtempfindlichen Zellen (Pixel), die mit Hilfe eines Computersystems ausgelesen werden.

3.1.2 Physikalische Grundlagen des Streuexperiment

Bei einem Streuexperiment kommt es beim Auftreffen der Röntgenstrahlung auf die zu untersuchenden Materie zu Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen der Atome. Hierdurch kommt es zu Beugungserscheinungen. Für die Streuung an regelmäßig angeordneten Streuzentren gilt allgemein die *Bragg*-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gleichung 3.1-1})$$

In der Gleichung 3.1-1 ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge, d der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel.

Durch die regelmäßige Anordnung der Streuzentren (Atome) in der Probe kommt es zu Interferenzen der gebeugten Röntgenstrahlen und zu charakteristischen Beugungsbildern. Diese Interferenzerscheinungen sind in Abbildung 3.2-1 dargestellt.

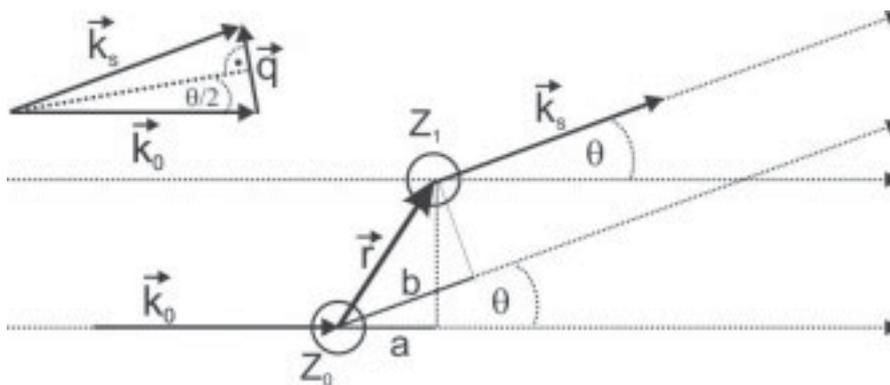


Abbildung 3.1-2: Schematische Phasendifferenz zweier gestreuter Strahlungswellen.

Der Primärstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 trifft die Streuzentren Z_0 und Z_1 , die sich im Abstand r zueinander befinden. Unter dem Winkel θ wird die Strahlungswelle an den Zentren

Z_0 und Z_1 gebeugt und die gestreuten Wellen interferieren mit der Wegdifferenz $b - a$. Die Phasendifferenz ϕ ist das Produkt aus den Beträgen der Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_s der Weglänge $b - a$.

$$\phi = k' \cdot (b - a) = \vec{r} \cdot \vec{k}_s - \vec{r} \cdot \vec{k}_0 = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (\text{Gleichung 3.1-2})$$

$$k' = \left| \vec{k}_0 \right| = \left| \vec{k}_s \right| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 3.1-3})$$

In der Gleichung 3.1-3 ist k' der Betrag der Wellenvektoren.

Der Streuvektor \vec{q} gibt die Richtung des Streuexperiments an und liegt senkrecht zur Richtung der Winkelhalbierenden des einfallenden und des gestreuten Strahls (Abbildung 3.1-2). Sein Betrag ist:

$$q = \left| \vec{q} \right| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{Gleichung 3.1-4})$$

Bei vielen Streuexperimenten wird das zweidimensionale Streubild zur eindimensionalen Streukurve gemittelt, wobei der Betrag des Streuvektors gegen die Intensität aufgetragen wird. Im Zusammenhang mit q wird der Betrag des Streuvektors auch häufig durch s ausgedrückt:

$$s = \frac{q}{2\pi} \quad (\text{Gleichung 3.1-5})$$

Der Vorteil bei der Verwendung von q ist, dass alle Gleichungen unabhängig von der Wellenlänge sind und das Produkt $q r$ dimensionslos wird. Dieses wiederum hat zur Folge, dass alle Streukurven gleich sind, wenn das Verhältnis von Teilchengröße zu Wellenlänge konstant bleibt.

Die Streuamplitude $E(\vec{q})$ bei Streuexperimenten mit Röntgenstrahlung ergibt sich durch Aufsummieren der Einzelamplituden der einzelnen Streuwellen (Gleichung 3.1-6). Hierbei

wird die diskrete Streulänge b durch eine kontinuierliche Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ ersetzt, welche die Verteilung der Elektronendichte wiedergibt.

$$E(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i \vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{r} \quad (\text{Gleichung 3.1-6})$$

Aus Gleichung 3.1-6 wird deutlich, dass die Streuamplitude der *Fourier*-Transformierten der Streulängendichte entspricht. Demzufolge steht dem realen Raum mit dem Ortsvektor \vec{r} der reziproke Raum mit dem Streuvektor \vec{q} gegenüber. Der Detektor kann die Streuamplitude jedoch nicht messen, sondern nur die Intensität $I(\vec{q})$ des Streustrahls. Diese ist das Betragsquadrat der Gesamtamplitude, wobei einer Quadrierung im realen Raum einer Faltung im *Fourier*-transformierten Raum entspricht.

$$I(\vec{q}) = E(\vec{q}) \cdot E^*(\vec{q}) = \int_V \gamma(\vec{r}) \exp(-i \vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{r} \quad (\text{Gleichung 3.1-7})$$

Handelt es sich bei der analysierten Probe um eine unorientierte Struktur (z.B. eine Kolloidlösung), kann Gleichung 3.1-7, durch Mittelung aller Intensitäten über alle räumlichen Anordnungen, zu folgenden Term vereinfacht werden:

$$I = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{Gleichung 3.1-8})$$

Dabei ist $p(r)$ die Paarverteilungsfunktion:

$$p(r) = r^2 \cdot \gamma(r) \quad (\text{Gleichung 3.1-9})$$

Hierbei ist das Faltungsquadrat $\gamma(\vec{r})$ welches bei zentrosymmetrischen Systemen der Autokorrelationsfunktion der dreidimensionalen Verteilung der Streulängendichte entspricht, gegeben als:⁵⁴

$$\gamma(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r} + \vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{Gleichung 3.1-10})$$

Die Funktion in Gleichung 3.1-10 enthält die gleichen Informationen wie die Streukurve, nur dass diese im realen Raum dargestellt wird.

Die Strukturaufklärung mit Hilfe von Streuexperimenten ist auf mehreren Wegen realisierbar (Abbildung 3.1-3). Im Idealfall wäre es wünschenswert von der Streukurve direkt zur Struktur der Teilchen zu gelangen, deren Information im Streulängendichteprofil zu finden ist. Hierbei treten in der Praxis jedoch einige Probleme auf, wie z.B. Abbrucheffekte bei der *Fourier*-Transformation der Streufunktion bei kleinen q-Werten. Die anschließende Entfaltung zur Elektronendichte ist nur bestimmten Annahmen möglich. Es könnte auch über die Streuamplituden Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden. Hierbei tritt jedoch das Phasenproblem auf, d.h. es gibt keinerlei Information über das Vorzeichen.

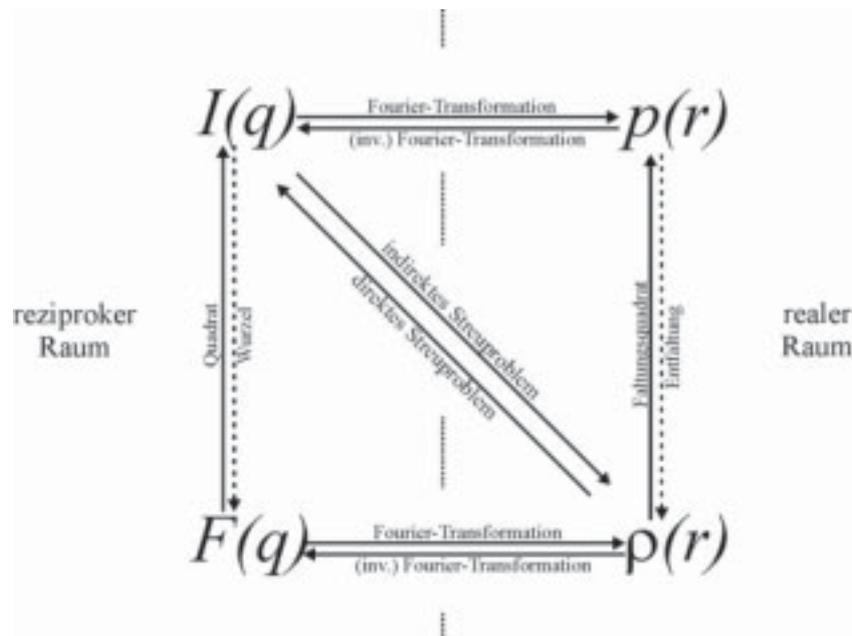


Abbildung 3.1-3: Zusammenhänge zwischen realem und reziprokem Raum. Die gestrichelten Pfeile geben in der Praxis nicht modellfreie und mit Informationsverlust behaftete Operationen an.

Erfolgreiche Ansatzmöglichkeiten sind direkte und indirekte Methoden⁵⁵, wie die *Fourier*-Transformation nach *Glatter et al.*^{56,57,58,59,60}. In diesem Ansatz wird die unbekannte

Paarverteilungsfunktion mit Hilfe von *Spline*-Funktionen simuliert. Diese Funktionen werden durch den Messraum transformiert und an die gemessenen Streukurven angepasst, wobei sich aus der am besten angepassten Funktion die Paarverteilungsfunktion ergibt (indirektes Streuproblem). Beim direkten Streuproblem wird einem bekannten Dichteprofil einer Struktur eine Streukurve zugeordnet. In einem Modellprogramm werden dann die Parameter den experimentellen Messungen so weit angepasst, bis eine möglichst große Übereinstimmung zwischen theoretisch erstellter und gemessener Kurve erreicht ist. Für diese Modellrechnungen müssen jedoch bestimmte Rahmenbedingungen, wie zum Beispiel ungefähre Vorstellungen über die Struktur vorhanden sein.

3.1.3 Der Formfaktor

Ganz allgemein lässt sich die Streukurve in einen winkelunabhängigen Bereich der absoluten Intensität I_0 und einen winkelabhängigen Bereich des Formfaktors⁶¹ $P(q)$ einteilen.

$$I(q) = I_0 \cdot P(q) \quad (\text{Gleichung 3.1-11})$$

Aus der Normierung des Formfaktors zu eins folgt:

$$I_0 = I(q = 0) \quad (\text{Gleichung 3.1-12})$$

Der in Gleichung 3.1-11 auftretende Formfaktor $P(q)$ beschreibt die Gestalt eines Partikels. Für die Gestalt einfacher homogener Partikel, das heißt Teilchen mit konstanter Streulängendichte, existieren analytische Ausdrücke für den Formfaktor. Für den einfachsten Fall einer Vollkugel⁶² gilt die Gleichung 3.1-13, in der nur ein Parameter, der Radius R der Kugel auftritt.

$$P(q) = \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (\text{Gleichung 3.1-13})$$

Weitere einfache und in der Praxis oft wichtige Strukturen sind die Stäbchen (Zylinder) oder Scheiben (Lamellen). Für diese wird der Formfaktor aufgespalten und es werden die

Querschnittsfaktoren P_C für Stäbchen mit der Länge L bzw. P_t für Scheiben mit der Basisfläche A erhalten.

$$P(q) = \frac{L \cdot \pi}{q} P_C(q) \quad (\text{Gleichung 3.1-14})$$

$$P(q) = \frac{2A \cdot \pi}{q^2} P_t(q) \quad (\text{Gleichung 3.1-15})$$

Für die Querschnittsfaktoren^{63,64} gelten Gleichung 3.1-16 und Gleichung 3.1-17:

$$P_C(q) = \left(\frac{J_1(qR)}{qR} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 3.1-16})$$

$$P_t(q) = \left(\frac{\sin(qR)}{qR} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 3.1-17})$$

Hierbei ist R der Stäbchenradius bzw. die halbe Lamellendicke und J_1 die *Bessel*-Funktion erster Ordnung.

Anders als diese einfachen Fälle, die konstante Streulängendichten aufweisen, lassen sich inhomogene Teilchen, wie zum Beispiel die Mizellstrukturen, wesentlich schwieriger beschreiben. Oft wird hierbei mit Kern-Schale-Modellen gerechnet, die sich aus einer homogenen Hohlkugel (Hülle) und einer homogenen Vollkugel (Kern) zusammensetzen. Darüber hinaus können komplizierte Dichteprofilverläufe mit einer Methode von *Förster* und *Burger*⁶⁵ dargestellt werden. Der Formfaktor wird wiederum aufgespalten und lässt sich durch mehrere Domänen ausdrücken. Für diese einzelnen Bereiche werden die Streuamplituden durch so genannte hypergeometrische Funktionen dargestellt. Bei diesem Verfahren können die Polydispersität und auch Geräteeffekte berücksichtigt werden. Für Kern-Schale-Strukturen mit einem algebraischen Dichteverlauf der Abhängigkeit $r^{-\alpha}$ lautet der Querschnittsfaktor P_d :

$$P_d(q) = \left(\frac{\sum_{i=1}^3 \rho_i R_{i-1}^{\alpha_i} V(\alpha_i, R_i) {}_1F_2(\alpha_i, R_i) - \rho_{i+1} R_i^{-\alpha_{i+1}} V(\alpha_{i+1}, R_i) {}_1F_2(\alpha_{i+1}, R_i)}{\sum_{i=3}^3 \rho_i R_{i-1}^{-\alpha_i} V(\alpha_i, R_i) - \rho_{i+1} R_i^{-\alpha_{i+1}} V(\alpha_{i+1}, R_i)} \right)^2$$

(Gleichung 3.1-18)

In der Gleichung 3.1-18 ist das Volumen V und die hypergeometrische Funktion ${}_0F_1[b_1, x]$, welche die Streuamplituden widerspiegelt, gegeben durch:

$$V(\alpha, R) = \frac{2\pi^{d/2} \cdot R^{d+\alpha}}{(d+\alpha) \Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \quad (\text{Gleichung 3.1-19})$$

$${}_1F_2(\alpha, R) = {}_1F_2\left(\frac{d+\alpha}{2}, \frac{d}{2}, \frac{d+2+\alpha}{2}, -\frac{q^2 R^2}{4}\right) \quad (\text{Gleichung 3.1-20})$$

Der Parameter d in Gleichung 3.1-20 legt die Dimension der Teilchen fest, mit $d = 1$ für Kugeln, $d = 2$ für Zylinder und $d = 3$ für Lamellen.

3.1.4 Konzentrierte, geordnete Systeme

An den bisher betrachteten Systemen treten nur diffuse Streuungen auf, ohne dass Korrelationen zwischen den Partikeln zugelassen werden. Diese Vorstellungen treffen schon auf lyotrope Phasen nicht mehr zu, da eine gewisse Nahordnung vorhanden ist, jedoch keine definierte Fernordnung. Ein Ansatz für diese Systeme wurde von *Glatter et al.*^{66,67} entwickelt, welcher auf der indirekten Fourier-Transformation beruht.

3.1.4.1 Der Strukturfaktor

Für geordnete Strukturen wird die Gleichung 3.1-11 um den Strukturfaktor $S(q)$ erweitert:

$$I(q) = I_0 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (\text{Gleichung 3.1-21})$$

Für $S(q)$ gilt:

$$S(q) = 1 + \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (\text{Gleichung 3.1-22})$$

Die Gleichung 3.1-22 gilt jedoch nur für isotrope Systeme wie Kugelmizellen, die sich in einem kubischen Gitter anordnen können. Für ungeordnete, stark verdünnte Systeme geht der Strukturfaktor $S(q)$ gegen eins. In nur schwach geordneten Verbänden werden schon Reflexe erzeugt, deren Intensität exponentiell abfällt. Mit zunehmender Ordnung steigt die Intensität und die Schärfe der Reflexe an. In Abbildung 3.1-4 ist zu erkennen, dass ungeordnete Systeme lediglich mit dem Formfaktor $P(q)$ beschrieben werden. Konzentrierte Systeme neigen zu einer Ordnung, wodurch die Beschreibung mit dem Formfaktor allein nicht mehr ausreichend ist. Vor allem bei kleinen q -Werten verringern sich die Intensitäten, wodurch die ersten Reflexe in der Streukurve angedeutet werden. Bei gut geordneten, konzentrierten Systemen sind dann deutliche Reflexe in der Streukurve zu erkennen. Diese Reflexe werden mit zunehmenden q -Werten schwächer.

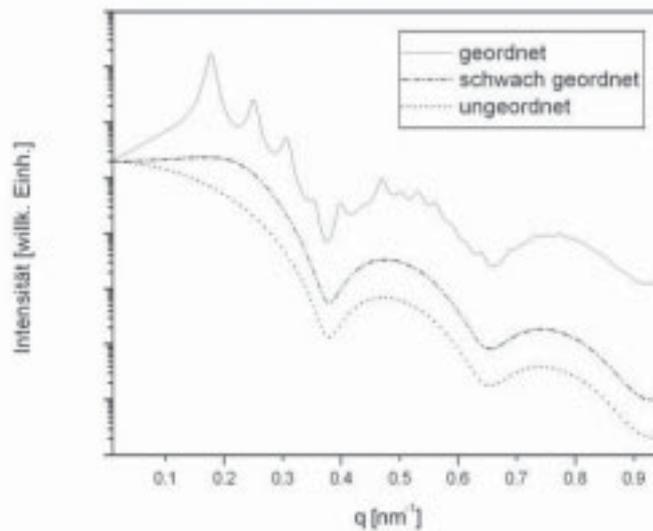


Abbildung 3.1-4: Simulierte Streukurven für unterschiedlich konzentrierte, sphärische Teilchen. Die unterste Kurve ist für ungeordnete Systeme, die mittlere für schwach geordnete Systeme und die oberste für gut geordnete Teilchen bzw. Systeme simuliert worden.

Bei höheren Konzentrationen an Teilchen in einem System lagern sich diese in einem Gitter zusammen, wobei ferngeordnete Strukturen gebildet werden. Zur Charakterisierung dieser lassen sich die Konzepte der klassischen Kristallographie⁶⁸ anwenden, da *Bragg*-Reflexe im Streubild auftauchen.

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Formalismen lassen sich nun auch auf die übergeordneten, periodischen Strukturen übertragen. Hierbei wird von einer eindimensionalen Aneinanderreihung der Teilchen, die als Streuzentren wirken ausgegangen. Die Streuzentren befinden sich im periodischen Abstand a zueinander und das dazugehörige Dichteprofil $\rho(x)$ kann als ein "Deltakamm" dargestellt werden.

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na) \quad \text{(Gleichung 3.1-23)}$$

Die Streuamplitude ergibt sich durch *Fourier*-Transformation.

$$F(s_x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\{2\pi s_x a n\} = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(s_x - \frac{n}{a}\right) \quad \text{(Gleichung 3.1-24)}$$

Auch im reziproken Raum ergibt sich ein "Deltakamm". Für die Intensitäten werden diskrete Linien mit dem Abstand $1/a$ erhalten. In der Praxis ergeben sich, aufgrund der beschränkten räumlichen Periodizität, Reflexe mit endlicher Breite.

Auch der Ausdruck des Strukturfaktors $S(\vec{q})$ kann über einen "Deltakamm" beschrieben werden, wobei die Reflexe nur bei diskreten Werten von s erzeugt werden können:

$$S(\vec{s}) = \left(\sum_{hkl} \delta\left(\vec{s} - \vec{H}_{hkl}\right) \right)^2 \quad \text{(Gleichung 3.1-25)}$$

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{(Gleichung 3.1-26)}$$

In Gleichung 3.1-26 sind h, k und l die *Millersche* Indizes und $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ sind die reziproken Vektoren der Einheitszelle.

3.1.4.2 Kristallographische Beschreibung der geordneten Systeme

Die periodischen Strukturen lassen sich durch Elementarzellen beschreiben. Mit Hilfe der Elementarzelle kann durch Translation das vollständige Gitter reproduziert werden. Aufgespannt wird dieses durch die Translationsvektoren bzw. Gittervektoren $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ als Parallelepiped. Dieses wird durch drei Kantenlängen a, b, c und die Winkel α, β und γ beschrieben (Abbildung 3.1-5). Durch Gittervektoren wird das Punktgitter eindeutig definiert.

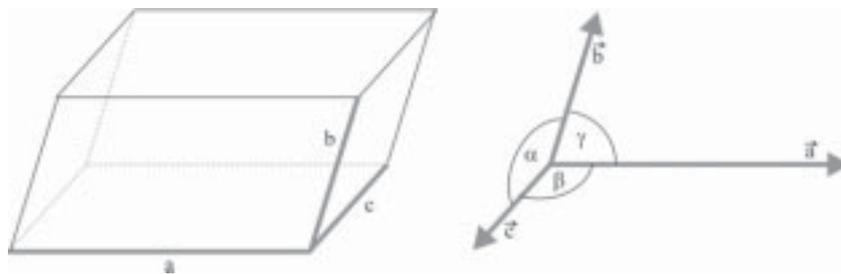


Abbildung 3.1-5: Darstellung einer Elementarzelle als Parallelepiped mit den Kantenlängen a, b, c und den dazugehörigen Winkeln α, β, γ .

Neben der Elementarzelle sind bei den Streu- und Beugungsmethoden die Netzebenen von Bedeutung, an denen der Strahl gestreut wird. Sie werden durch die *Millerschen* Indizes h, k und l charakterisiert, welche die Orientierung der Netzebenen relativ zum Kristallgitter angeben. Die Indizes ergeben sich aus den Schnittpunkten der Ebene mit den Kristallachsen, die wiederum durch die Gittervektoren definiert sind. Die Kehrwerte der erhaltenen Achsenschnitte ergeben die *Millerschen* Indizes, die grundsätzlich in ganzen Zahlen angegeben bzw. umgerechnet werden.

Häufig auftretende Strukturen sind in der folgenden Abbildung 3.1-6 dargestellt. Darüber hinaus sind die entsprechenden Elementarzellen und deren Abstände angedeutet sowie der Zylinderradius (Mitte) und der Lamellenradius (rechts).



Abbildung 3.1-6: Häufig auftretende Strukturen: Kubisch-innenzentrierte Phase (links), hexagonale Phase (Mitte) und lamellare Phase (rechts).

In der kubisch-innenzentrierten Elementarzelle ist das Koordinatensystem rechtwinklig aufgebaut, mit $a = b = c$. Die hier ferngeordneten Kugeln liegen auf den Ecken und in der Mitte eines gedachten Würfels. Der Netzebenenabstand d_{hkl} von orthogonalen Phasen ist:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = h^2(\vec{a}^*)^2 + k^2(\vec{b}^*)^2 + l^2(\vec{c}^*)^2 \quad (\text{Gleichung 3.1-27})$$

Die Parameter $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ in Gleichung 3.1-27 stellen die reziproken Vektoren dar:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_{EZ}}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V_{EZ}}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_{EZ}} \quad (\text{Gleichung 3.1-28})$$

V_{EZ} gibt das Volumen der Elementarzelle an.

Für den Fall der dreidimensionalen, kubischen Phase mit $a = b = c$ ergibt sich aus Gleichung 3.1-27 der Netzebenenabstand d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Gleichung 3.1-29})$$

Die Position des Reflexes im Streubild ist durch Gleichung 3.1-30 gegeben:

$$s_{hkl} = \frac{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{a} \quad (\text{Gleichung 3.1-30})$$

Für den Fall der hexagonalen Phase kann vereinfacht von einem zweidimensionalen System mit $a = b$ und $\gamma = 120^\circ$ ausgegangen werden, nur die $(hk0)$ -Ebene wird betrachtet. Der schematische Verlauf der Netzebenenscharen in einer hexagonalen Anordnung kann dann in einem Punktgitter durch Geraden mit den entsprechenden hk -Werten dargestellt werden (Abbildung 3.1-7).

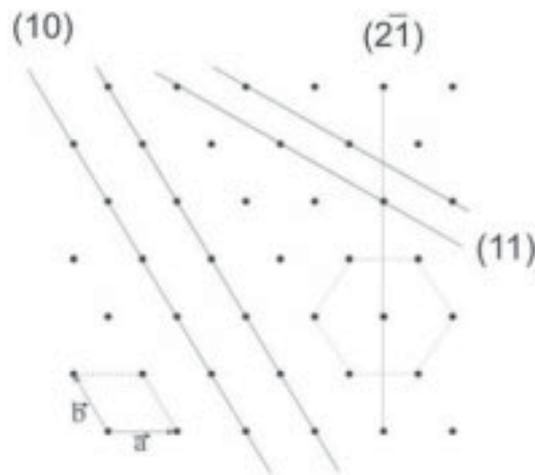


Abbildung 3.1-7: Dargestellt ist die hexagonale Phase als zweidimensionales Punktgitter. Angedeutet sind die Netzebenenscharen (10) und (11). Ferner sind die Elementarzelle und die sechszählige Symmetrie angedeutet.

Der Netzebenenabstand d lässt sich durch einfache geometrische Betrachtungen beschreiben (Abbildung 3.1-8). Der Ursprung der Netzebene liegt im Ursprung des Koordinatensystems, die nächste Gerade der Schar schneidet die Achsen in den Punkten a/h und b/k . Der Netzebenenabstand d_{hk} einer beliebigen Schar ist:

$$d_{hk} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot \frac{1}{\sqrt{(h^2 + hk + k^2)}} \quad (\text{Gleichung 3.1-31})$$

Für die entsprechende Reflexposition gilt dann:

$$s_{hk} = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot a} \sqrt{(h^2 + hk + k^2)} \quad (\text{Gleichung 3.1-32})$$

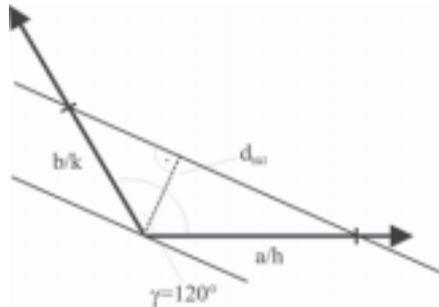


Abbildung 3.1-8: Darstellung zur Berechnung des Netzebenenabstandes d_{hk} einer beliebigen Schar.

Für den Fall der lamellaren Phase kann das gesamte System eindimensional beschrieben werden, so dass nur noch der Parameter h von Interesse ist. Der Abstand der Netzebenen in einem lamellaren System ist:

$$d_h = \frac{a}{h} \quad (\text{Gleichung 3.1-33})$$

In Gleichung 3.1-33 ist a die Lamellenperiode. Für die Peakposition im reziproken Raum gilt:

$$s_h = \frac{h}{a} \quad (\text{Gleichung 3.1-34})$$

3.1.4.3 Auswertung der Streukurven für geordnete Systeme

Damit die Streukurve von geordneten Systemen vollständig durch Modellrechnungen ausgewertet werden kann, müssen weitere Parameter eingeführt werden. Nach *Ruland*⁶⁹ kann der komplette Strukturfaktor beschrieben werden durch:

$$S(q) = 1 + \left[\frac{(2\pi)^{d-1}}{V_d n_o} \cdot \sum_{hkl} \left(m_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cdot \frac{L_{hkl}(q)}{q_{hkl}^{d-1}} \right) - 1 \right] F(q) \quad (\text{Gleichung 3.1-35})$$

In Gleichung 3.1-35 ist d die Dimensionalität (z.B. 2 für Zylinder), n_o die Anzahl der Strukturelemente (Kugel, Zylinder, Lamelle) pro Elementarzelle und V_d gibt je nach Dimensionalität das Volumen, die Fläche oder Periode an. Der Faktor m_{hkl} berücksichtigt die Multiplizität von Reflexen und F_{hkl} mögliche Auslöschungsregeln. Das Profil L_{hkl} bestimmt sowohl die Peakform, als auch die Position. Das Integral des Profils wird zu eins normiert:

$$\int_0^{\infty} L_{hkl}(q) dq = 1 \quad (\text{Gleichung 3.1-36})$$

Für L_{hkl} lässt sich nach *Burger* eine allgemeingültige Gleichung formulieren, bei der die Peakform zwischen *Lorentz-* und *Gaußform* liegt:

$$L_{hkl}(q) = \frac{2}{\pi \delta} \prod_{n=0}^{\infty} \left(1 + \frac{4\gamma^2 (q - q_{hkl})^2}{\delta^2 \left(n + \frac{\nu}{2} \right)^2} \right)^{-1} \quad (\text{Gleichung 3.1-37})$$

mit

$$\gamma_{\nu} = \pi^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma\left[\frac{(\nu+1)}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{\nu}{2}\right]} \quad (\text{Gleichung 3.1-38})$$

Für sehr kleine Werte von ν erhält man eine *Lorentzform* der Peaks:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} L_{hkl}(q) = \frac{2\delta}{\pi (\delta^2 + 4(q - q_{hkl})^2)} \quad (\text{Gleichung 3.1-39})$$

Bei sehr großen Werten von ν erhält man die *Gaußform* :

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} L_{hkl}(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \delta} \exp\left[-\frac{(q - q_{hkl})^2}{\delta^2} \right] \quad (\text{Gleichung 3.1-40})$$

Die Reflexbreite δ wird hierbei hauptsächlich durch die Domänengröße D bestimmt:

$$D = 2\pi/\delta \quad (\text{Gleichung 3.1-41})$$

Die Korrelationsfunktion $F(q)$ beschreibt die Abweichung von den idealen Gitterplätzen:

$$F(q) = \exp\left[-\frac{q^2 \langle u - u_0 \rangle^2}{3}\right] \quad (\text{Gleichung 3.1-42})$$

Für den Abstand des Teilchens von seiner mittleren Position gilt Gleichung 3.1-43, mit Δ als mittlere quadratische Abweichung und \bar{a} als Abstand zu den nächsten Teilchen:

$$\langle u - u_0 \rangle^2 = \frac{\Delta^2}{\bar{a}^2} \quad (\text{Gleichung 3.1-43})$$

Bei Kristallen wird die Abweichung Δ als *Debye-Waller-Faktor* bezeichnet.

3.1.5 Streuung an anisotropen Teilchen

Die bisher beschriebenen Streuexperimente sind an isotropen Teilchen bzw. Teilchen mit einer geringen regellosen Orientierungsverteilung durchgeführt worden. Bei Proben in denen Teilchen gut orientiert vorliegen, ergeben sich anisotrope Streubilder. In diesen Fällen müssen beide Komponenten des Streuvektors q_x und q_y berücksichtigt werden, anders als bei der Streuung an isotropen Teilchen, wo nur der Betrag des Streuvektors von Bedeutung ist. Ein gutes Beispiel für anisotrope Streuung sind orientierte Zylindermizellen, die durch Roll-Casting erhalten werden können. Sind die Mizellen in Richtung der x-Achse orientiert, dann wird ein senkrecht auf die Probe einfallender Röntgenstrahl in y-Richtung gestreut und umgekehrt. Gemäß der Vorzugsrichtung entsteht ein zweidimensionales, anisotropes Streubild, welches entsprechend der Definition des Streuvektors ein linear skaliertes Abbild des reziproken Raums ergibt. Für die Streuintensität orientierter Zylinder gilt:

$$I(q_x, q_y) = N \int S(q, \delta) P(q, \delta) h(\delta) d\delta \quad (\text{Gleichung 3.1-44})$$

Neben dem Formfaktor P und dem Strukturfaktor S ist h der Anteil der Mizellen mit dem Winkel δ und N die Zahl der Mizellen.

Die Verteilungsfunktionen $h(\delta)$ können durch unterschiedliche Funktionen dargestellt werden. Für lyotrope und thermotrope Flüssigkristalle sind zum Beispiel die *Onsager-* oder *Maier-Saupe-*Verteilung gut geeignet. Wird die Verteilungsfunktion zu eins normiert, kann aus dieser der mittlere Abweichungswinkel bestimmt werden:

$$\langle \delta \rangle = \int_0^{\pi/2} \delta h(\delta) \sin \delta d\delta \quad (\text{Gleichung 3.1-45})$$

Ist die Verteilungsfunktion bekannt, lässt sich ein Ordnungsparameter S mit Werten zwischen 0 und 1 angeben:

$$S = \langle P_2(\vec{r}, \vec{D}) \rangle = \langle P_2(\cos \delta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \delta - 1}{2} \right\rangle \quad (\text{Gleichung 3.1-46})$$

Für die Ermittlung des Ordnungsparameters kann alternativ die Verteilungsfunktion über eine azimutal gemittelte Intensitätsverteilung beschrieben werden.^{70,71}

$$I(\psi, q) = I_{\max}(q) \exp[\alpha(P_2(\cos \psi + \phi) - 1)] + B \quad (\text{Gleichung 3.1-47})$$

$I_{\max}(q)$ gibt die maximale Intensität an, ψ den Azimutalwinkel, α den Anpassungsparameter, ϕ die Phase und B die Intensität des Untergrunds. Für das zweite *Legendre*-Polynom $P_2(\cos \psi)$ gilt:

$$P_2(\cos \psi) = \frac{3 \cos^2(\psi) - 1}{2} \quad (\text{Gleichung 3.1-48})$$

Die so berechnete theoretische Kurve wird an die experimentell ermittelte Kurve angepasst und dadurch der Ordnungsparameter S über den Parameter α ermittelt.

$$S = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} I(\psi, q) P_2(\cos \psi) \sin \psi d\psi}{\int_{-\pi}^{\pi} I(\psi) \sin \psi d\psi} \quad (\text{Gleichung 3.1-49})$$

Im Allgemeinen entsprechen anisotrope Streubilder den durch den Ursprung des reziproken Raum gehenden Flächen, deren Flächennormalen parallel zum Primärstrahl liegen. Es wird für die Berechnung der Streubilder wie gewohnt die gesamte Intensität $I(\vec{q})$ als Funktion des Streuvektors \vec{q} betrachtet. Für den Gitterfaktor $Z(\vec{q})$ gilt:

$$Z(\vec{q}) = \frac{2\pi}{n \cdot v} \sum_{hkl} f^2 \cdot L_q(\vec{q}, \vec{g}_{hkl}) \cdot L_\psi(q, \psi_{hkl}) \quad (\text{Gleichung 3.1-50})$$

In Gleichung 3.1-50 ist radiale Reflexformfunktion L_q sowie die azimutale L_ψ enthalten.

$$L_q(\vec{q}, \vec{g}_{hkl}) = \frac{2}{\pi \cdot \delta_q} \exp\left[-\frac{4(\vec{q} - \vec{g}_{hkl})^2}{\pi \cdot \delta_q^2}\right] \quad (\text{Gleichung 3.1-51})$$

$$L_\psi(q, \psi_{hkl}) = \frac{1}{2\pi \cdot q^2 \cdot K(q)} \exp\left[-\frac{4\psi_{hkl}^2 \cdot q^2}{\pi \cdot \delta_\psi^2}\right] \quad (\text{Gleichung 3.1-52})$$

Hierbei ist $\vec{g}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ der reziproke Gittervektor und $K(q)$ eine Normierungsfunktion. Der Winkel ψ_{hkl} liegt zwischen dem Streuvektor \vec{q} und dem reziproken Gittervektor \vec{g}_{hkl} . Für die radiale Reflexbreite δ_q gilt mit der longitudinalen Kohärenzlänge l_l , der mittleren Gitterkonstante a und deren mittleren Standardabweichung σ_a :

$$\delta_q = \frac{4}{l_l} \quad \text{mit } l_l = \frac{a}{2\sigma_a} \quad (\text{Gleichung 3.1-53})$$

Für die azimutale Reflexbreite $\delta\psi$ gilt mit der transversalen Kohärenzlänge l_t über die Gitterkonstante a und deren mittleren Abweichung δ zwischen Netzebene und makroskopischer Orientierung:

$$\delta_\psi = \frac{4}{l_t} \quad \text{mit } l_t = \frac{a}{4 \tan \delta} \quad (\text{Gleichung 3.1.54})$$

Für isotrope Proben geht die azimutale Reflexformfunktion über in:

$$L(q, \psi_{hkl}) = \frac{1}{4\pi \cdot q^2} \quad (\text{Gleichung 3.1-55})$$

3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)

Für die Charakterisierung von dünnen Filmen und beschichteten Oberflächen eignet sich die Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS⁷², grazing incidence small-angle x-ray scattering). Gerade in den letzten Jahren hat diese Methode zur Charakterisierung von nanostrukturierten Oberflächen stark an Bedeutung gewonnen. Es können jedoch nur die Strukturen der Oberfläche untersucht werden, nicht die Strukturen in den unteren Schichten der Probe. Der schematische Aufbau für ein GISAXS-Experiment ist in Abbildung 3.2-1 dargestellt:

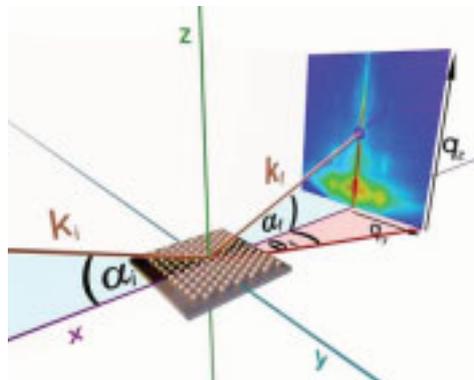


Abbildung 3.2-1: Schematische Darstellung des GISAXS-Experiments.⁷²

Ein monochromatischer Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor k_i trifft unter dem Winkel α_i , der sehr klein gewählt wird auf die Oberfläche der Probe. Die auftreffende Strahlung wird entlang k_f unter dem Winkel α_f (y-Achse) und 2θ (x-Achse) gestreut. Der Streuvektor für die drei Raumrichtungen ist gegeben als:

$$q_{x,y,z} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f)\sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (\text{Gleichung 3.2-1})$$

Für die Intensität der gestreuten Strahlung gilt:

$$I(\vec{q}) = \left\langle \left| F(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle S(\vec{q}_{\parallel}) \quad (\text{Gleichung 3.2-2})$$

Hierbei stellt der erste Teil in Gleichung 3.2-2 den Formfaktor dar und der zweite Teil die Interferenzfunktion. Diese beschreibt die räumliche Anordnung der Teilchen auf der Probenoberfläche. Nach der einfachen *Born*-Annäherung ist F die *Fourier*-Transformierte der Teilchengestalt und definiert als:

$$F(\vec{q}) = \int_v \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (\text{Gleichung 3.2-3})$$

Bei der Berechnung des Formfaktors sollte allerdings noch berücksichtigt werden, dass auch Reflexionen an der Probenoberfläche auftreten. Diese werden wiederum durch die Rauigkeit der Oberfläche verringert. Unter Einbeziehung dieser Tatsachen ergibt sich der resultierende inkohärente Streuquerschnitt zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| F_{eff}(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle S(\vec{q}_{\parallel}) \quad (\text{Gleichung 3.2-4})$$

3.3 Anwendung der SCATTER-Software

Die Auswertung der Streudaten erfolgt mit der SCATTER-Software⁷³ von *Prof. Dr. Stephan Förster*. Hierbei werden mit dieser sowohl die Streukurven (mit Crystal) als auch die 2D-Streubilder (mit 3D-Crystal) ausgewertet und simuliert. Darüber hinaus können auch SANS- und GISAXS-Daten mit der Software ausgewertet werden. Die Streukurven, ebenso wie die Streubilder, werden in die SCATTER-Software eingelesen und eine theoretische Kurve wird diesen angepasst, wobei ein Grundmodell zur Simulation vorgegeben sein muss. Dass heißt, zur Auswertung sind schon gewisse Vorkenntnisse über die untersuchten Strukturen nötig. Die Partikelform, Struktur des Inneren und die Gitterstruktur werden meist angenommen. Es kann der Formfaktor für viele Partikel angepasst werden, wie Kugel- und Zylindermizellen, Lamellen, Vesikel oder auch Liposomen. Für das vorliegende Gitter können zum Beispiel lamellare Anordnungen, hexagonal, gepackte Zylinderanordnungen, kubisch raumzentrierte und kubisch flächenzentrierte Gitter (FCC, BCC) sowie auch kompliziertere Strukturen, wie Gyroidstrukturen, simuliert werden.

Durch die Variation der vorhandenen Parameter kann eine theoretische Kurve zu der gemessenen simuliert werden (Abbildung 3.3-1). Angepasst wird hierbei unter anderem die Größe des Radius R und der Einheitszelle a der vorliegenden Mizelle, die Standardabweichung des Radius σ_R , die durchschnittliche Domänengröße sowie die durchschnittliche Abweichung von den idealen Gitterplätzen (Displacement) oder auch die Reflexform. Für die Angleichung der simulierten Kurve auf der y-Achse muss die Intensität sowie die Basislinie angepasst werden. Die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf die simulierte Kurve sind sehr unterschiedlich. Die Domänengröße zum Beispiel verhält sich in der Simulation umgekehrt proportional zur Reflexbreite, je kleiner die Größe ist, desto breiter wird der Strukturreflex. Je größer der Wert des Displacements ist, desto stärker ist die Abnahme der Intensität der Reflexe höherer Ordnungen.

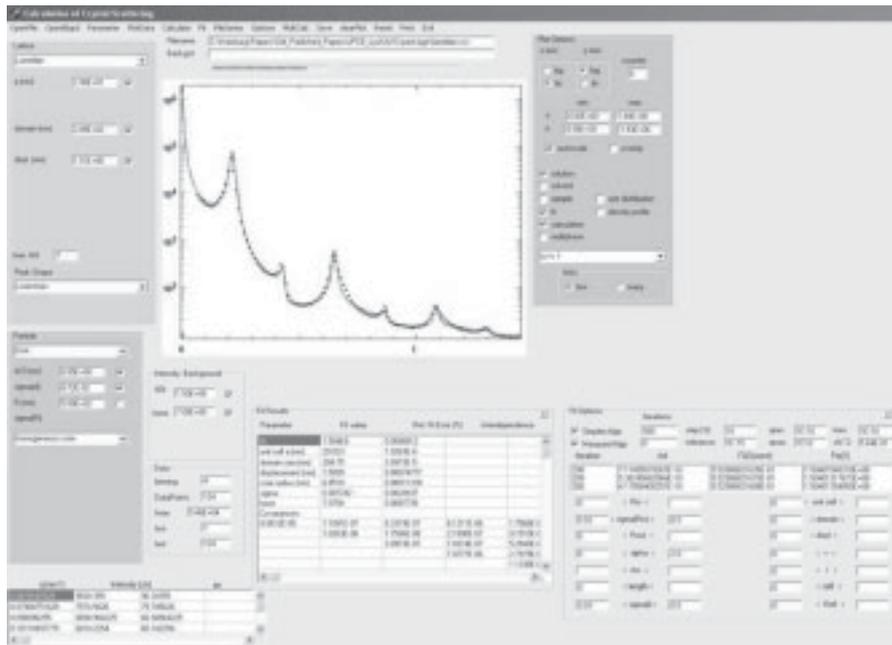


Abbildung 3.3-1: Darstellung der Oberfläche der SCATTER-Software für die Auswertung der gemessenen Streukurven.

In Abbildung 3.3-2 sind zwei Beispiele für zu simulierende Strukturen dargestellt. Für die Zylindermizelle kann zum Beispiel der Radius R des Zylinders, die Standardabweichung σ_R sowie die Länge L des Zylinders bestimmt werden. Bei lamellaren Strukturen können Scheiben angepasst werden mit der Dicke d und dem Radius R_D der Scheibe sowie der Standardabweichung σ_R .

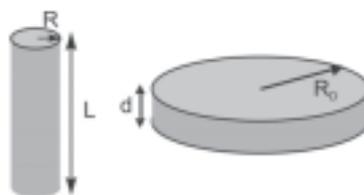


Abbildung 3.3-2: Schematische Darstellung eines Zylinders und einer Scheibe.

Sobald durch manuelle Eingabe der verschiedenen Parameter in der SCATTER-Software eine annähernd gute Übereinstimmung der simulierten Kurve mit der gemessenen erreicht wird, kann die "Fit"-Funktion des Programms genutzt werden. Hierbei läuft ein Simplex- oder

Marquard-Algorithmus ab, der alle markierten Parameter im Programm optimiert. Die Optimierung durch "Fitten" kann auch mit ganzen Serien ähnlicher Streukurven durchgeführt werden. Das Programm simuliert alle Kurven automatisch nacheinander. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Unterschiede der zu simulierenden Kurven nicht zu gravierend sein dürfen. Bei zeitaufgelösten Untersuchungen sind diese Serien-Simulationen sehr gut anwendbar.

Die Simulation der 2D-Streubilder verläuft nach dem gleichen Prinzip. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass vor dem Simulationsprozess die Einstellungen des Messaufbaus eingegeben werden müssen. Hierzu zählen die Wellenlänge, der Proben-Detektorabstand, die Pixelgröße sowie der Mittelpunkt des Strahls. Außerdem müssen die *Millerschen*-Indizes angegeben werden. Neben den simulierten Streubildern können durch die SCATTER-Software auch kombinierte Streubildern aus dem gemessenen und dem errechneten Bild erhalten und gespeichert werden.

Darüber hinaus ist es möglich, durch das gemessene wie auch das gefittete Streubild horizontale und vertikale Schnitte zu legen, so dass der Intensitätsverlauf entsprechend der Linien dargestellt werden kann. Diese Streukurven können wiederum mit der SCATTER-Software (mit Crystal) geöffnet und simuliert werden.

4 Auswertung und Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten hochorientierten Polymerfilme und Nanokomposit-Filme wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert und auf ihr Dehnungsverhalten hin untersucht. Die Röntgenmessungen wurden zum einen an der Drehanode des Arbeitskreises *Förster* in der Physikalischen Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Zum anderen wurden die Filme mittels Synchrotronstrahlung am HASYLAB, DESY in Hamburg untersucht. Die genauen Angaben hierzu sind im Anhang 7 aufgeführt. Die Streckversuche der hergestellten Filme wurden ebenfalls am HASYLAB, DESY in Hamburg durchgeführt. Das Dehnungsverhalten der Filme wurde mittels Spannungs-Dehnungskurven dokumentiert und dargestellt. Zusätzliche Informationen der Polymerfilme wurden durch GISAXS (Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifenden Einfall) und AFM (Rasterkraft-Mikroskopie) gewonnen. Diese Charakterisierungsmethoden konnten jedoch nur sehr begrenzt eingesetzt werden, da die unebene und raue Oberfläche der Filme die Untersuchung erschwerte.

Die Auswertung dieser Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil werden die Streuergebnisse der orientierten Triblockcopolymerfilme betrachtet. Hierbei werden die Streubilder und Dehnungskurven der unterschiedlichen Polymerfilme dargestellt und diskutiert. Im zweiten Teil der Auswertung werden die Ergebnisse der hergestellten Nanokomposit-Filme aufgezeigt und ausgewertet. Der letzte Abschnitt stellt die Herstellung von nanoskopischen Membranformationen durch senkrecht orientiert Zylindermizellen im Triblockcopolymerfilm dar.

Die in den Versuchen verwendeten Triblockcopolymer SBS und SIS wurden von *Sigma Aldrich* und *Dexco Polymers LP* bezogen. Die Daten zu den Polymeren sind in Tabelle 6.1-1 im experimentellen Teil wiedergegeben. Das SBS K wurde im Rahmen dieser Arbeit durch anionische Polymerisation synthetisiert. Das Homopolymer PS_SF sowie die verwendeten FeO_x-PS-Nanokomposite wurden im Arbeitskreis *Förster* von *Steffen Fischer*⁵ hergestellt. Die Eigenschaften der Teilchen sind in der Tabelle 6.1-3 im experimentellen Teil aufgeführt.

4.1 Auswertung der Streukurven der orientierten Filme

Für die Auswertung der Streuexperimente zu eindimensionalen Streukurven, wurden die aufgenommenen zweidimensionalen Streubilder sektoriell gemittelt. Diese Mittelung wurde entweder mit dem SXAVE⁷⁴-Programm von *Heimo Schnablegger* oder mit der SCATTER-Software⁷³ von *Stephan Förster* durchgeführt. Eine radiale Mittelung der Streubilder war nicht möglich, da die untersuchten Proben eine Vorzugsorientierung aufwiesen, und somit der Intensitätsverlauf anisotrop war (Abbildung 4.1-1).

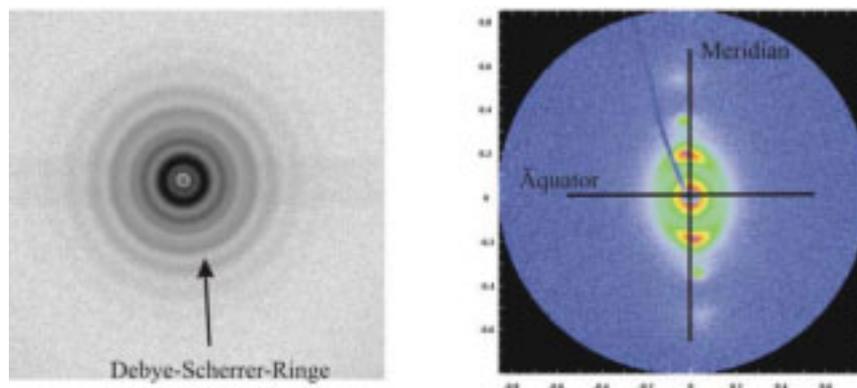


Abbildung 4.1-1: Im linken Streubild sind die Beugungsringe einer isotropen Probe zu sehen. Im rechten Streubild ist ein anisotroper Intensitätsverlauf zu erkennen. Auf dem Äquator bzw. dem Meridian, abhängig von der Lage der Probe im Röntgenstrahl, liegen sich die Intensitätsmaxima bzw. die Reflexe gegenüber.

Aus den gemittelten Kurven konnten über Modellrechnungen mit der SCATTER-Software (Kapitel 3.3) verschiedene Parameter, wie die Größe der Elementarzelle a , der Mizellradius R sowie dessen Standardabweichungen σ_R bestimmt werden. Diese Parameter konnten ebenfalls aus gemittelten Schnitten erhalten werden. Hierfür wurde ein vertikaler oder horizontaler Schnitt durch den Meridian oder Äquator des Streubilds über einige, wenige Punkte gelegt. Über die Modellrechnungen wurde eine theoretische Streukurve an die gemessene Kurve bzw. an den Schnitt durch das Streubild angepasst. Die SCATTER-Software bedient sich dabei der Grundlagen und Methoden aus Kapitel 3.1.3.

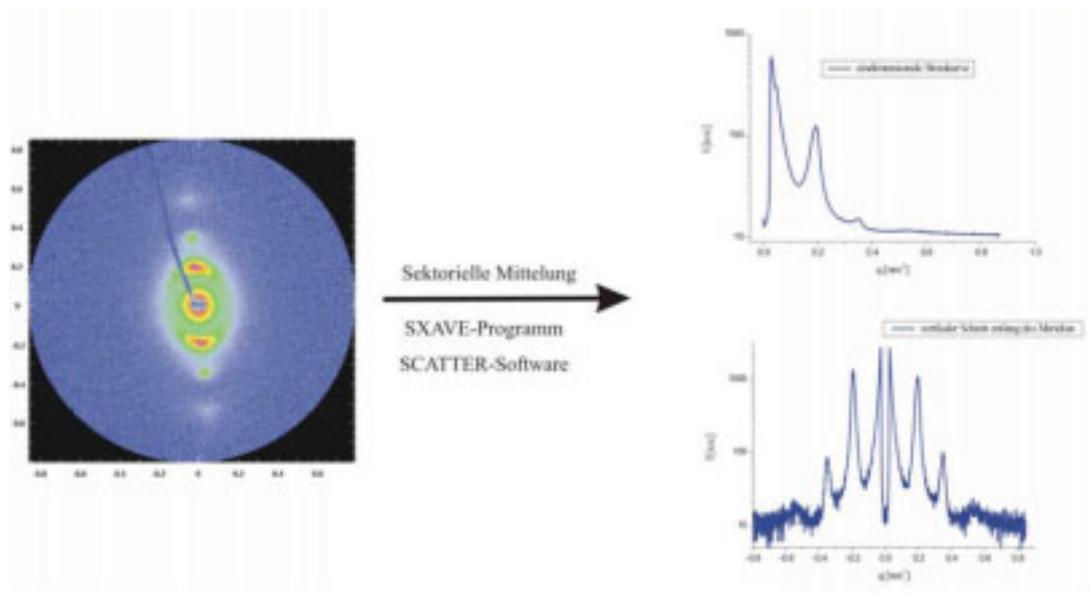


Abbildung 4.1-2: Durch radiale oder sektorische Mittelung der zweidimensionalen Streubilder werden die eindimensionalen Streukurven erhalten (oben rechts). Unten links ist ein vertikaler Schnitt durch das Streubild dargestellt. Auf der x-Achse der Kurven ist q [nm^{-1}], auf der y-Achse die Intensität in nicht normierten Einheiten angegeben.

Mit der neusten SCATTER-Version (3D-Crystal) von *Prof. S. Förster* war es zusätzlich möglich, die Streubilder direkt auszuwerten. Hierfür wurden zu den gemessenen Bildern, durch Variation der gegebenen Parameter, theoretisch angepasste Streubilder simuliert. In diesen Modellrechnungen wiederum wurden über die verschiedenen Größen, wie die Einheitszelle a , der Mizellradius R , aber auch die azimutale Domänengröße, welche die Güte der Orientierung beschreibt, die Bilder möglichst genau angepasst.

4.2 Ausrichtung der Strukturen in orientierten Polymerfilmen

Generell ist es möglich, dass die zylindrischen Strukturen in den Polymerfilmen drei Ausrichtungen bezogen zum eintreffenden Strahl annehmen. Die Abbildung 4.2-1 zeigt schematisch die drei Achsen in die sich die Zylinder ausgerichtet haben.

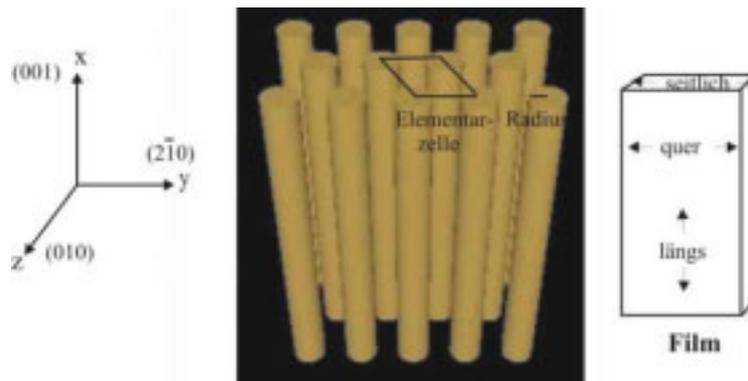


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung der PS-Zylinder in den SBS/SIS Filmen.

Für die lamellaren Strukturen in den Polymerfilmen wird ein Scheibenmodell angenommen. Es gilt die dargestellte Ausrichtung der Lamellen im Film (Abbildung 4.2-2).

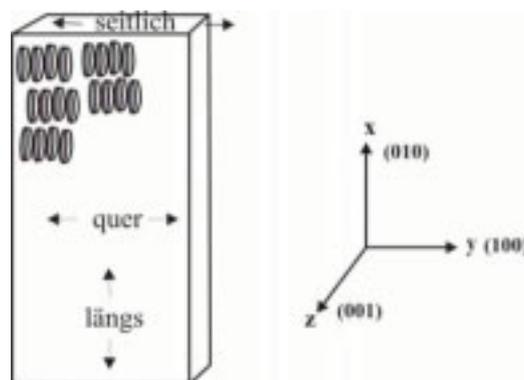


Abbildung 4.2-2: Schematische Darstellung der lamellaren Strukturen in den SBS/SIS Filmen.

Die folgenden Abbildungen zeigen, wie die vorliegenden Strukturen (Zylindermizellen mit hexagonaler Anordnung und lamellare Strukturen) in den Polymerfilmen im Röntgenstrahl angeordnet waren.

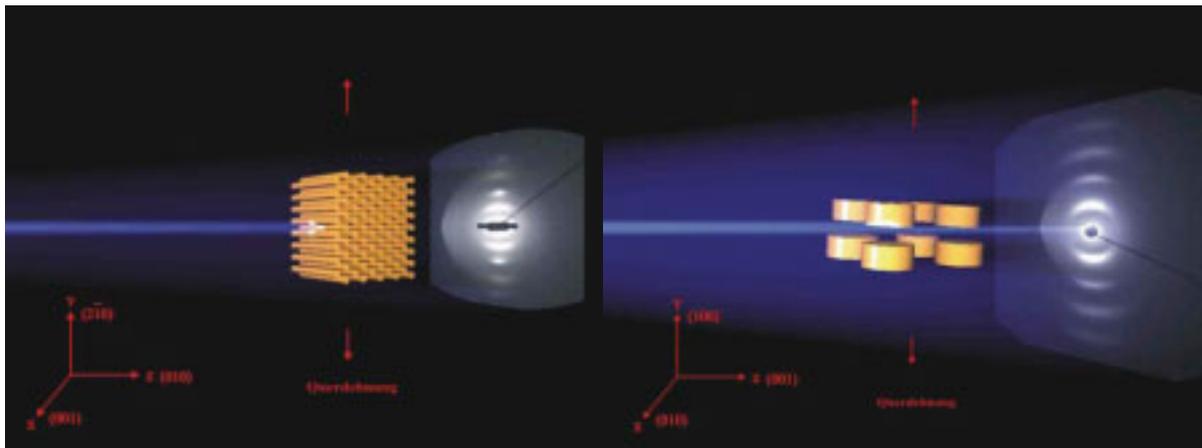


Abbildung 4.2-3: Räumliche Darstellung der Zylindermizellen (rechts) bzw. der lamellaren Strukturen (links) der Polymerfilme im Röntgenstrahl (z-Achse) während der Querstreckung (y-Achse).

In der Abbildung 4.2-3 trifft der Röntgenstrahl den Polymerfilm entlang der z-Achse. Die Abbildung stellt die Lage der Zylindermizellen bzw. der lamellaren Strukturen im Strahl dar sowie das erhaltene Streubild. Wurden die entsprechenden Polymerfilme nun im weiteren Messverlauf gestreckt, passierte dieses entlang der y-Achse (Abbildung 4.2-1). Die entsprechende Dehnung wird im Folgenden als **Querdehnung** bezeichnet.

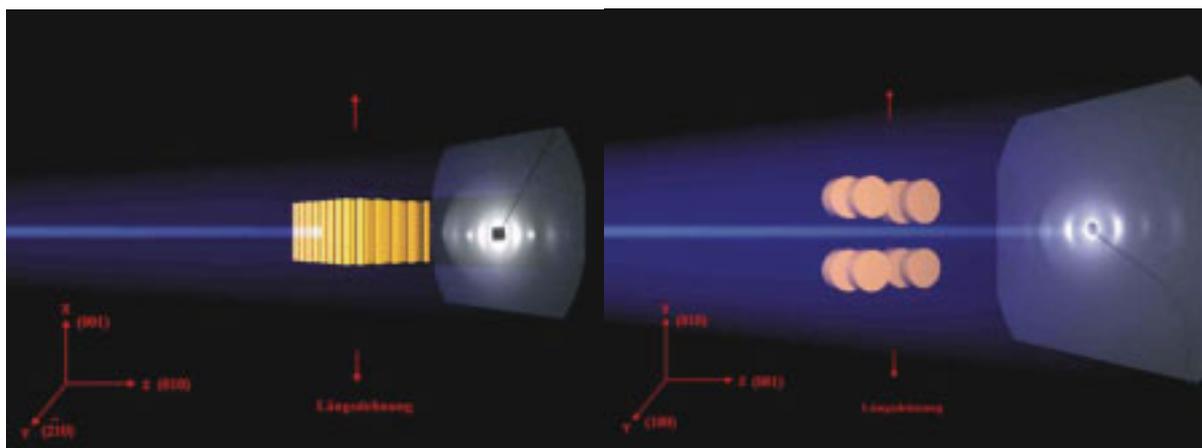


Abbildung 4.2-4: Räumliche Darstellung der Zylindermizellen (rechts) bzw. der lamellaren Strukturen (links) der Polymerfilme im Röntgenstrahl (z-Achse) während der Längsstreckung (x-Achse).

In Abbildung 4.2-4 trifft der Röntgenstrahl ebenfalls entlang der z-Achse auf den Film. In der Abbildung wird die Lage der Zylindermizellen bzw. der lamellaren Strukturen im Strahl verdeutlicht sowie das erhaltene Streubild dargestellt. Die entsprechende Dehnung des Polymerfilms im weiteren Messverlauf geschah in x-Richtung und wird im Weiteren als **Längsdehnung** bezeichnet.

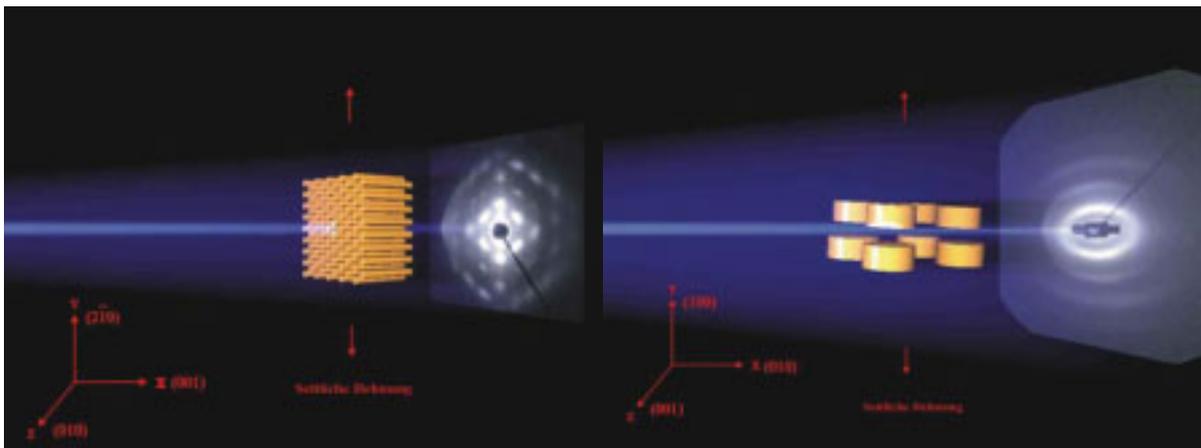


Abbildung 4.2-5: Räumliche Darstellung der Zylindermizellen (rechts) bzw. der lamellaren Strukturen (links) der Polymerfilme im Röntgenstrahl (x-Achse) während der seitliche Dehnung (y-Achse).

Die Abbildung 4.2-5 zeigt das Auftreffen des Strahls entlang der x-Achse. In der Abbildung wird die Lage der Zylindermizellen bzw. der lamellaren Strukturen im Strahl verdeutlicht sowie das erhaltene Streubild dargestellt. Der Polymerfilm wurde im weiteren Messverlauf in y-Richtung gedehnt und dieses als **seitliche** Dehnung definiert.

4.3 Triblockcopolymerfilme mit Zylinderstrukturen

4.3.1 Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerfilm - SBS_KAI

In Abbildung 4.3-1 ist das Streubild des SBS_KAI Triblockcopolymerfilms dargestellt. Der Film wurde aus einer 36.0 gew.-%igen Lösung aus dem Polymer SBS I (Tabelle 6.1-1, Kapitel 6.1) in Toluol hergestellt. Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SBS_KAI Film war transparent, homogen verarbeitet und elastisch.

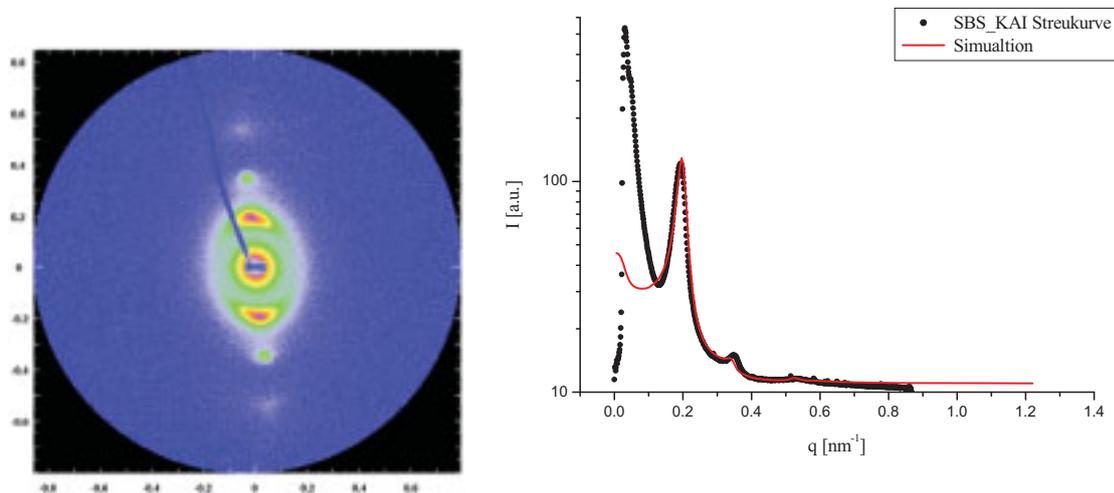


Abbildung 4.3-1: Links: Streubild des SBS_KAI Film. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Der Film ist in Quer-Richtung eingespannt. Rechts: Sektoriell gemittelte Streukurve zum linken Bild mit theoretisch angepasster Kurve.

In dem Streubild (Abbildung 4.3-1) lässt sich eine ausgeprägte Anisotropie der darin enthaltenen Strukturen erkennen. Darüber hinaus weist es gut aufgelöste Reflexe auch höherer Ordnung auf. Diese Reflexe höherer Ordnung deuten darauf hin, dass die Strukturierung, und damit die Fernordnung in der Probe, gut ausgeprägt waren. Die gute Orientierung der Strukturen wurde ebenfalls durch eine nur sehr leicht sichelförmige Verbreiterung der Reflexe unterstrichen.

Zu dem gemessenen Streubild wurde über Modellrechnungen ein theoretisches Bild sowie eine theoretische Streukurve simuliert. Diese Simulation wurde in Abbildung 4.3-2 mit dem gemessenen Streubild kombiniert.

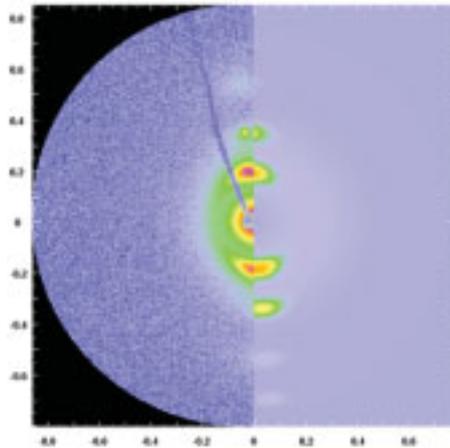


Abbildung 4.3-2: Auf der linken Seite ist das gemessene Streubild von SBS_KAI dargestellt, auf der rechten Seite die dazugehörige Simulation. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Der Film ist in Quer-Richtung eingespannt.

Aus den Informationen der Simulation konnten hexagonal angeordnete Zylindermizellen (010-Ebene) in der Probe bestimmt werden. Die Polystyrol-Zylinder hatten einen Radius R von 9.5 nm, mit einer Standardabweichung σ_R von 0.10 und eine Einheitszelle a von 35 nm. Die radiale Domänengröße betrug 130 nm, die azimutale Domänengröße 65 nm. In der Modellrechnung ließ sich allerdings nicht das gemessene Intensitätsverhältnis der Reflexe simulieren. Dieses lässt sich auf ein vereinfachtes Modell der Strukturen bei der Simulation zurückführen und konnte auch in den folgenden Streubildern beobachtet werden. Die in den Streubildern beobachtete Vorzugsrichtung der Zylindermizellen wurde durch den Roll-Casting-Prozess während der Herstellung der Filme erreicht. Es ergab sich dabei eine hohe, einheitliche Orientierung in Walzrichtung. In Lösungen kommt es häufig zur Verknäulung der Zylinder, so dass kaum hohe Orientierungen erreicht werden können. Diese Verknäulung scheint im vorliegenden Fall, bei Arbeiten im Bulk, nicht aufzutreten.

Der hergestellte Film entsprach in der Zusammensetzung dem klassischen thermoplastischen SBS-Elastomer mit hexagonal gepackten Zylindern. Im nächsten Schritt wurde der Polymerfilm SBS_KAI wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben gedehnt (Zugversuch). Hierbei sollte der Zusammenhang zwischen dem Dehnungsverhalten auf der makroskopischen Skala und auf der Nanometerskala, bezogen auf die hexagonal angeordneten Zylinderstrukturen, aufgezeigt werden. Die hoch orientierten Proben erlaubten erstmals das Streckverhalten senkrecht und quer zur Zylinderrichtung zu untersuchen und durch Simulationen konnten gezielte Aussagen über die strukturellen Veränderungen gemacht werden.

Während des Streckprozesses wurden in-situ SAXS-Untersuchungen durchgeführt, um die Veränderung der Zylinderstrukturen im Film mit zunehmender Dehnung zu beobachten. Außerdem wurde die Kraft, die zur Streckung benötigt wurde, gemessen und aus den dabei erhaltenen Daten eine Spannungs-Dehnungskurve erstellt. Die Dehnung erfolgt mit der in Kapitel 6.4.1 und Anhang 7.2.4 beschriebenen Streckapparatur vom HASYLAB/DESY.

Zunächst wurde der Film in Quer-Richtung, entlang der y-Achse (Kapitel 4.2) gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 14 mm und die Breite 6 mm. Der Filme wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.1 mm/min um 40 mm gedehnt. Die Abbildung 4.3-3 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommenen Streubilder.

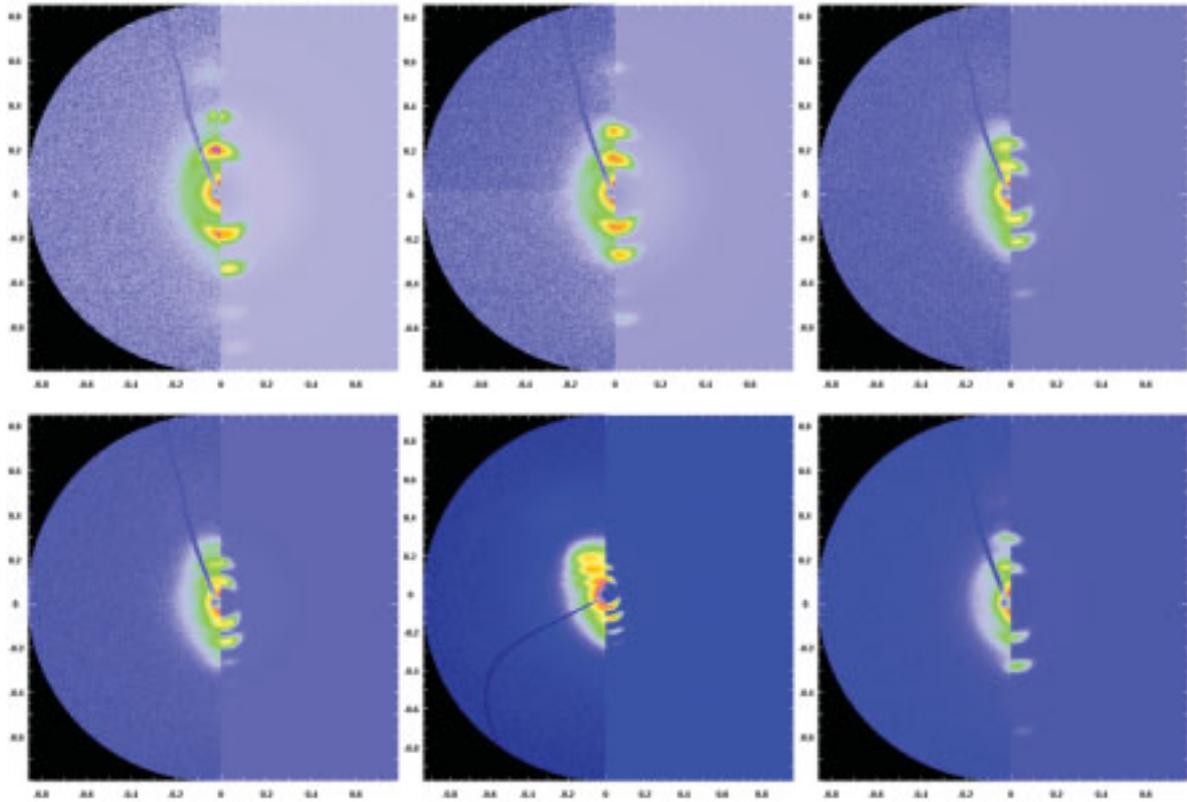


Abbildung 4.3-3: Darstellung der Querstreckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAI. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.38, 1.85, 2.42, 3.86, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten jeweils die dazugehörige Simulation abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 14 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAI erwies sich als sehr elastisch und wurde während des Streuexperiments fast bis auf das 3-fache gedehnt. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag bei $\lambda = 6.86$. Dieses entsprach annähernd einer Dehnung um das 6-fache. Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter aus den Streubildern sind in Tabelle 4.3-1 angegeben.

| SBS_KAI Quer | Radius R | Abweichung des Radius | Elementarzelle a | rad. Domäne | Länge |
|----------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------------|-------|
| λ | [nm] | σ_R | [nm] | [nm] | [nm] |
| 1.00 | 9.0 | 0.10 | 35.6 | 185 | 120 |
| 1.15 | 9.5 | 0.13 | 39.0 | 185 | 110 |
| 1.38 | 9.5 | 0.15 | 45.0 | 200 | 120 |
| 1.56 | 10.0 | 0.13 | 49.0 | 190 | 140 |
| 1.85 | 10.8 | 0.15 | 55.0 | 190 | 200 |
| 2.06 | 11.5 | 0.15 | 58.0 | 230 | 150 |
| 2.42 | 12.0 | 0.18 | 69.0 | 220 | 130 |
| 3.86 | 12.0 | 0.18 | 92.0 | 320 | - |
| 1.00 _{rück} | 10.5 | 0.13 | 43.0 | 180 | - |

Tabelle 4.3-1: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Querstreckung des SBS_KAI Films.

Die Größe der Elementarzelle a nimmt wie zu erwarten mit zunehmender Dehnung des Films zu, da die Zylinder immer weiter auseinander gezogen werden. Diese Vergrößerung der Elementarzelle von 35.6 nm auf 92 nm (bei $\lambda = 3.86$) zeigt sich in den Streubildern durch die Verschiebung der Reflexe auf dem Meridian zu kleineren q -Werten. Das heißt, je größer die Elementarzelle ist, desto dichter liegen die Reflexe beim Primärstrahl. Der lineare Verlauf des Elementarzellenverhältnisses λ_a in Abhängigkeit von der Dehnung ist in Abbildung 4.3-4 dargestellt. Das lineare Verhalten zeigt, dass es sich um eine affine Deformation handelt. Beim Auseinanderziehen der Zylinder nimmt der Radius R ebenfalls zu, im Vergleich zur Größe der Elementarzelle jedoch nur sehr gering. Zu Beginn beträgt der Radius $R = 9$ nm, bei einer 3-fachen Dehnung vergrößerte er sich auf 12 nm. In Abbildung 4.3-5 ist der sigmoidale Verlauf des Radienverhältnisses λ_R in Abhängigkeit vom Dehnungsverhältnis λ_l aufgetragen.

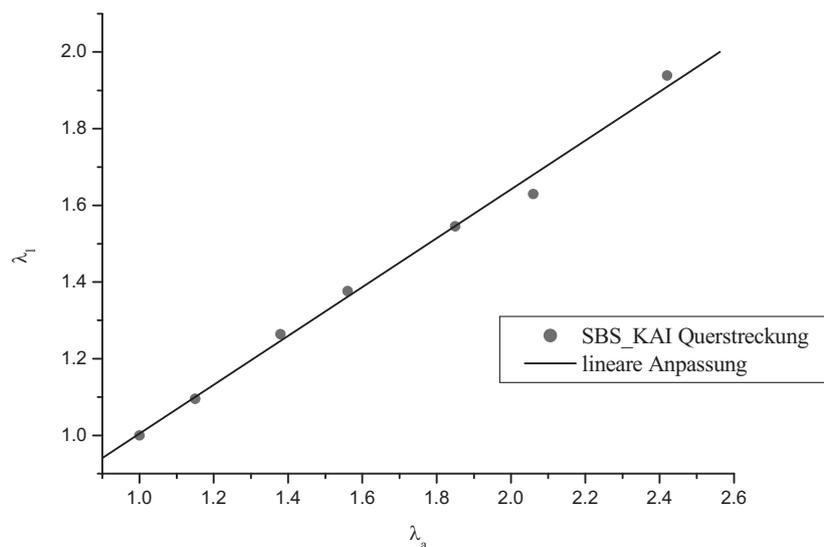


Abbildung 4.3-4: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Querstreckung von SBS_KAI. Es konnte eine lineare Ausgleichsgerade angepasst werden.

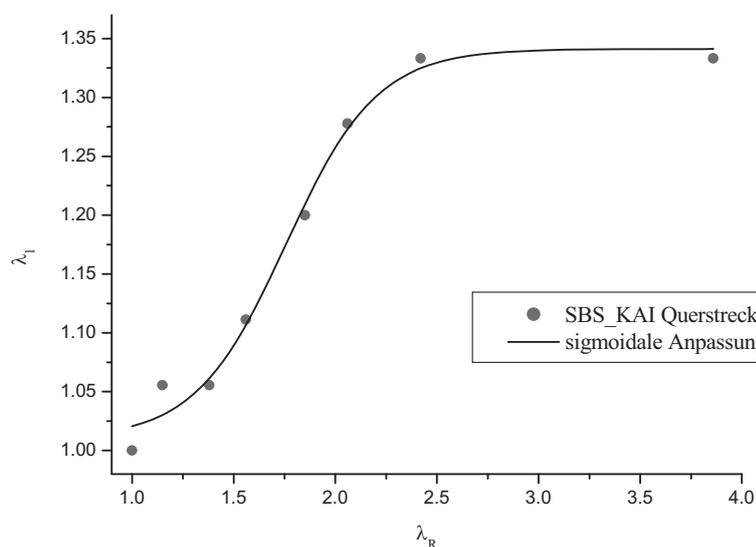


Abbildung 4.3-5: Darstellung des Radienverhältnisses λ_R gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Querstreckung von SBS_KAI. Es konnte ein sigmoidaler Kurvenverlauf angepasst werden.

Die radiale Domänengröße lag bis zu einer Dehnung von $\lambda = 2.42$ bei etwa 200 nm und nahm erst bei sehr starken Dehnungen ($\lambda = 3.86$) relevant zu. Die Größe der radialen Domäne verhielt sich umgekehrt proportional zur Reflexbreite. Ein Anstieg der Domänengröße

bedeutete somit eine Verschärfung des Strukturreflexes, was für eine Verbesserung der Orientierung im Polymerfilm sprach. Der starke Anstieg der radialen Domänengröße bei sehr hoher Dehnung zeigte sich in den sehr schmalen Reflexen im Streubild. Die azimutale Domänengröße dagegen blieb während des Streckprozesses annähernd konstant, da die Reflexe kaum länger wurden. Betrachtet man die Länge der Zylinder, fällt auf, dass diese gegen die Erwartungen mit zunehmender Streckung zunächst nur wenig zunahm. Ab einer Dehnung des Polymerfilms um das Doppelte, nahm die Länge der Zylinder ab. Zu diesem Zeitpunkt machte sich vermutlich die Deformation der Zylinder in ihrer Breite (Radius nahm zu) auch in der Länge der Zylinder bemerkbar und sie wurden kürzer.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.3-3 zeigt den Polymerfilm SBS_KAI, der auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief nur teilweise reversibel. So zeigt das Streubild zwar die ursprünglichen Reflexe, wie zu Beginn der Messung, aber die Größe der Elementarzelle und der Radius waren durch den Dehnungsprozess ein wenig vergrößert worden und gingen nicht auf ihre Ausgangswerte zurück. Die Intensität der Reflexe, vor allem die der höheren Ordnungen, hat abgenommen. Die Fernordnung verschlechterte sich im Film, die Orientierung war jedoch unverändert. Die Reflexe der Streubilder waren nur unwesentlich verbreitert.

Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter wurden durch Modellrechnungen der vertikalen Schnitte, welche durch den Meridian der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, belegt. Die simulierten Kurven der Schnitte ergaben annähernd die gleichen Parameter, wie die simulierten Bilder. In der Abbildung 4.3-6 sind vertikale Schnitte aus Streubildern der Querdehnung und deren Simulationen dargestellt. Dabei ließen sich mit guter Genauigkeit theoretisch berechnete Kurven an die gemessenen Streukurven anpassen. Mit zunehmender Streckung des Films wandern wie zuvor beobachtet die Reflexe zu kleineren q -Werten hin und die Elementarzelle nimmt folglich zu, wie in Tabelle 4.3-1 angegeben. Darüber hinaus nahm die Reflexbreite während der Dehnung nur unwesentlich zu, die gute Strukturierung der Zylinder blieb erhalten. Lediglich die Reflexintensität nahm mit zunehmender Dehnung stetig ab.

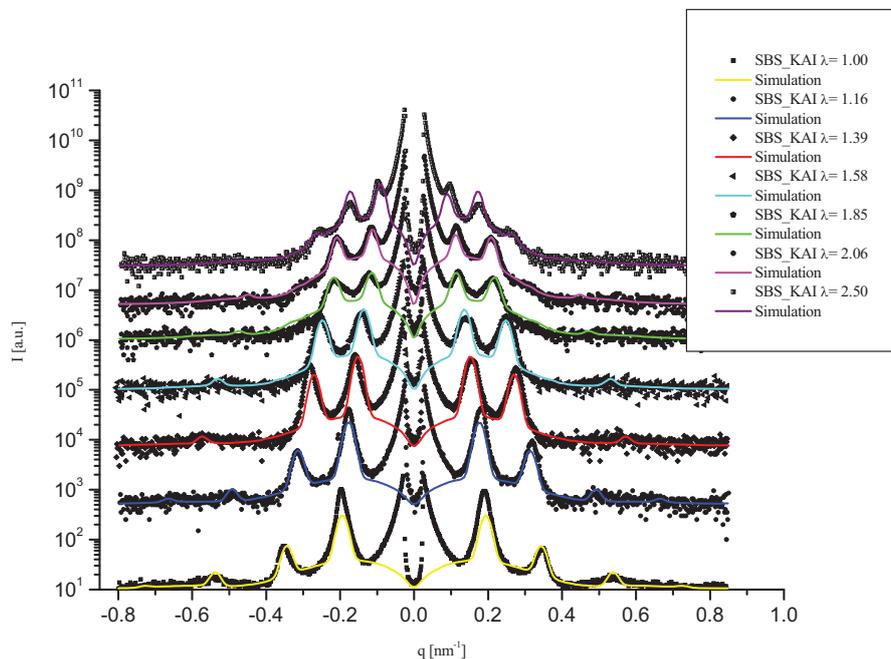


Abbildung 4.3-6: Darstellung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAI. Die Dehnungsverhältnisse der entsprechenden Bilder bzw. Schnitte sind in der Legende angegeben. Die jeweils dazugehörigen simulierten Kurven sind ebenfalls eingezeichnet.

In der folgenden Abbildung sind drei Projektionen der Zylindermizellen während der Querstreckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

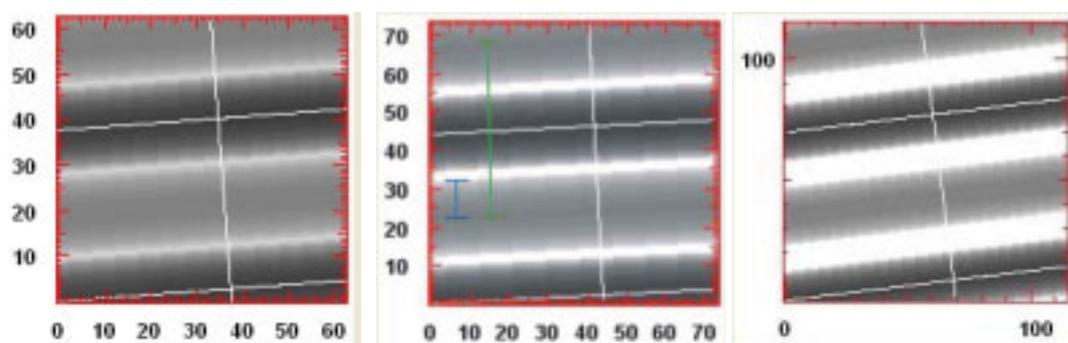


Abbildung 4.3-7: Abbildungen der Zylinder-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von links nach rechts: $\lambda = 1,15, 1,38, 2,42$. Die Skalierung ist in Nanometer. Im mittleren Bild ist der Radius von 9,5 nm in blau eingezeichnet sowie der Abstand der Zylinder_{Mitte-Mitte} von 45 nm in grün.

In Abbildung 4.3-7 kann deutlich erkannt werden, dass die Zylinder mit zunehmender Dehnung auseinander wanderten und damit die Einheitszelle zunahm. Des Weiteren wurde die Polybutadien-Matrix immer stärker gedehnt.

Die Abbildung 4.3-8 stellt die Spannungs-Dehnungskurve für die Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAI da. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Zusätzlich sind die zu verschiedenen Dehnungsverhältnissen dazugehörigen Streubilder mit eingetragen.

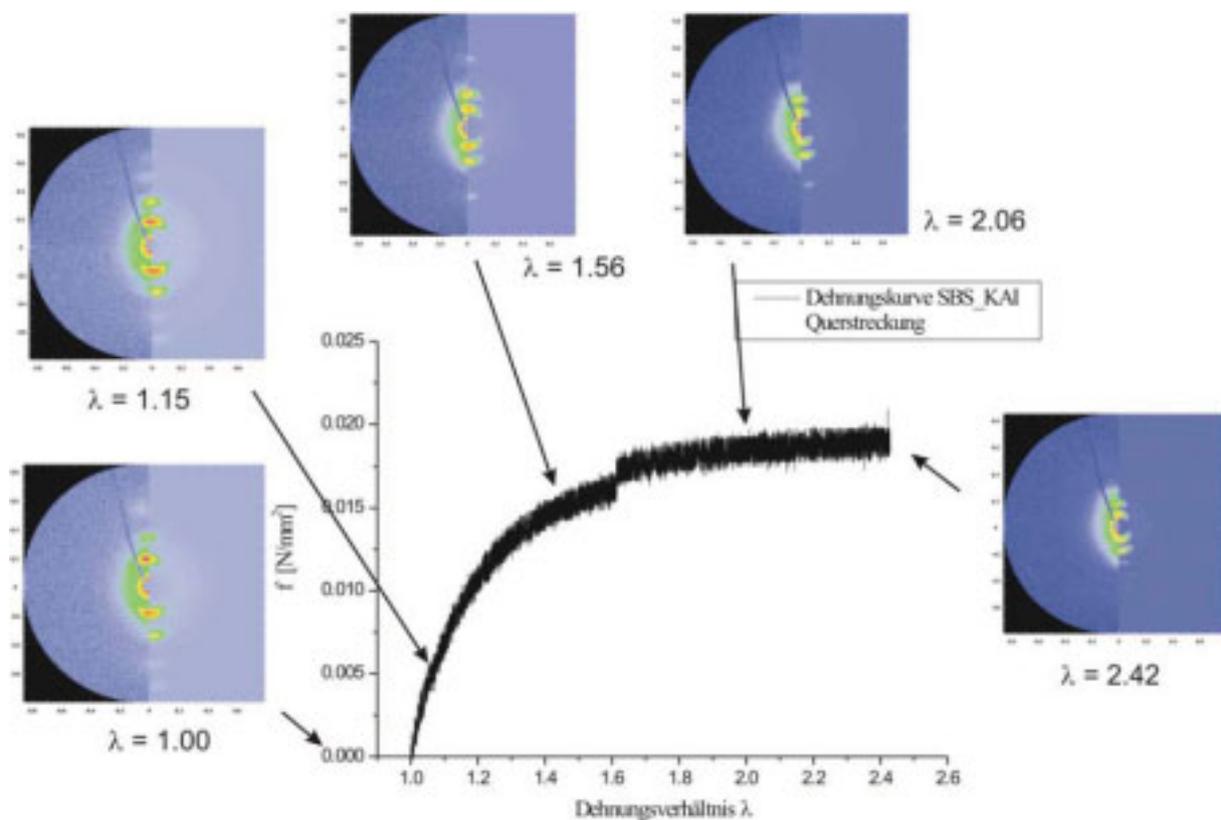


Abbildung 4.3-8: Die Spannungs-Dehnungskurve der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAI. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Die dargestellte Dehnungskurve verläuft gleichmäßig, mit einem schwachen Anstieg im Anfangsbereich des Zug-Dehnungsdiagramms sowie ohne erkennbare Streckgrenze. Dieser schwache Anstieg entsprach einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutadien-Matrix, welche gedehnt wurde. Im Bereich von $\lambda = 1 - 1.5$ lag ideales gummi-elastisches Zug-

Dehnungsverhalten vor, welches fließend in den Bereich der viskoelastischen, plastischen Verformung überging. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Kunststoff ohne Zugspannungserhöhung verstreckt, das heißt er fließt. Bemerkenswert hierbei ist der große affine Dehnungsbereich, in dem die lateralen Zylinderabstände vergrößert wurden, bis über $\lambda = 2.5$ hinaus. Sichtbar war dieses an der kontinuierlichen Verschiebung der Reflexe auf dem Meridian in Richtung des Primärstrahls in den Streubildern. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen über die gesamte, dargestellte Dehnung reversibel.

Der Polymerfilm SBS_KAI wurde ebenfalls in Längs-Richtung entlang der x-Achse gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 12.5 mm und die Breite 6 mm. Der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.1 mm/min um 20 mm gedehnt. Die Abbildung 4.3-9 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommenen Streubilder.

Der Polymerfilm SBS_KAI wurde während des Streckexperiments fast bis auf das 2-fache gedehnt. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag nahezu identisch wie bei der Querstreckung bei einer Dehnung um das 6-fache ($\lambda = 6.80$). Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter aus den Streubildern sind in Tabelle 4.3-2 dargestellt. Nach der Dehnung des Films um 20 mm wurden keine weiteren Streubilder aufgenommen, da die Reflexe der Bilder keiner Veränderung mehr unterworfen waren. Hier nahm lediglich die Intensität weiter ab.

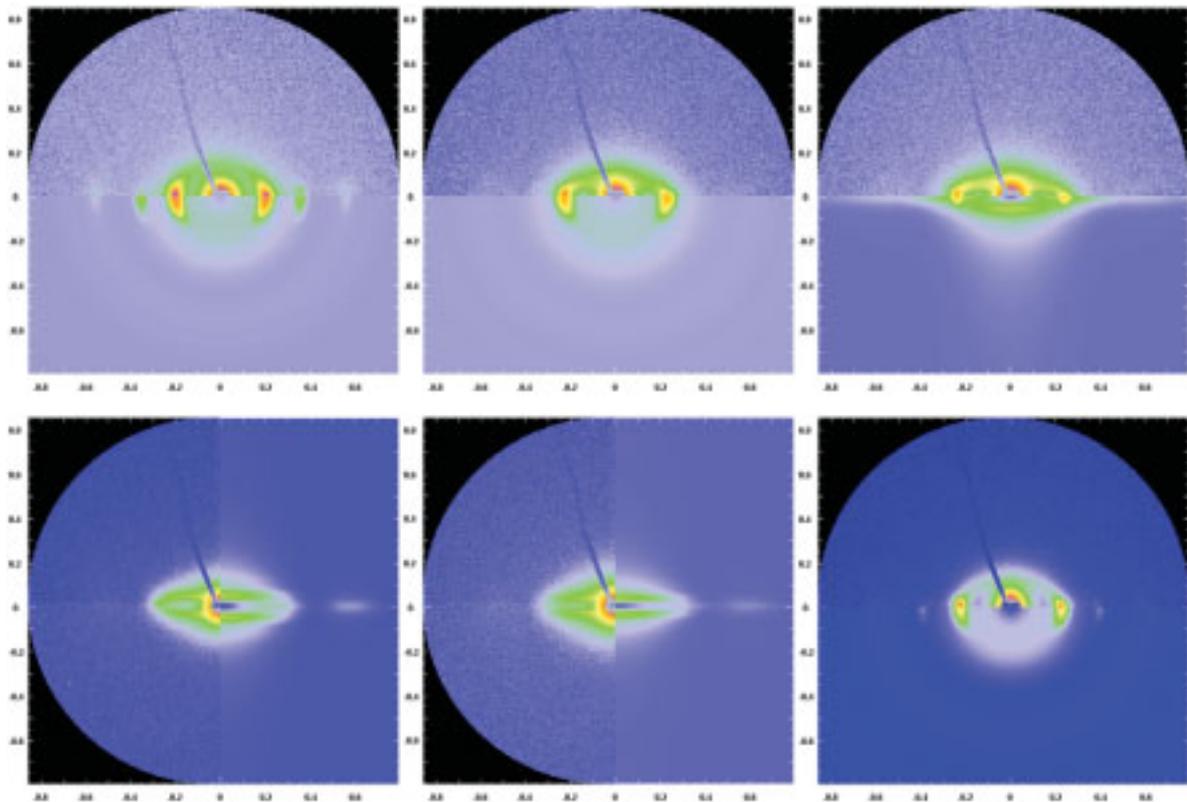


Abbildung 4.3-9: Darstellung der Längsstreckung entlang der x-Achse des Polymerfilms SBS_KAI. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.16, 1.22, 1.39, 2.15, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten jeweils die dazugehörige Simulation abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 12.5 mm gestaucht worden.

| SBS_KAI Längs | Radius R | Abweichung des Radius | Elementarzelle a | rad. Domäne | Länge |
|----------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------------|-------|
| λ | [nm] | σ_R | [nm] | [nm] | [nm] |
| 1.00 | 9.5 | 0.10 | 35 | 170 | 100 |
| 1.16 | 9.5 | 0.15 | 30 | 130 | 180 |
| 1.22 | 9.5 | 0.17 | 28 | 100 | 200 |
| 1.29 | 9.0 | 0.13 | 25 | 80 | 200 |
| 1.39 | 9.0 | 0.15 | 24 | 80 | 220 |
| 1.58 | 9.5 | 0.20 | 24 | 70 | 270 |
| 2.15 | 9.2 | - | 24 | - | - |
| 2.60 | 9.2 | - | 24 | - | - |
| 1.00 _{rück} | 9.0 | 0.10 | 30 | 140 | 200 |

Tabelle 4.3-2: Darstellung der ermittelten Parameter durch die SCATTER-Software bei der Längsstreckung (010-Ebene) des SBS_KAI Films.

Die Größe der Elementarzelle a nahm mit zunehmender Dehnung des Films erwartungsgemäß ab, da die Zylinder langsam dichter zueinander rückten. Diese Verkleinerung der Elementarzelle von 35 nm auf 24 nm (bei $\lambda = 2.60$) zeigte sich in den Streubildern durch die Verschiebung der Reflexe auf dem Äquator zu größeren q -Werten. Der sigmoidale Verlauf des Einheitszellenverhältnisses λ_a in Abhängigkeit von der Dehnung ist in Abbildung 4.3-11 dargestellt und kann anhand der Streubilder verfolgt werden. Ab einem Dehnungsverhältnis von $\lambda = 1.39$ waren die Reflexe auf dem Äquator fast vollständig verschwunden. Dafür bildeten sich zwei neue, breite Reflexe oberhalb und unterhalb des Meridian aus ("Doppeldecker"). Die Simulation dieser Reflexe ergab, dass die Einheitszelle im weiteren Verlauf konstant blieb. Beim Auseinanderziehen der Zylinder in Längs-Richtung bleibt im Gegensatz zur Querstreckung der Radius mit 9.5 nm annähernd konstant.

Die Entstehung der "Doppeldecker"-Reflexe in den Streubildern der Längsstreckung kann wie folgt erklärt werden. Mit zunehmender Dehnung werden die Zylinder ihrer Länge nach gestreckt, bis sie anfangen auseinander zu reißen (Abbildung 4.3-10). Je größer das Dehnungsverhältnis wird, desto mehr zerreißen die Zylinder und es liegen nur noch Bruchstücke von diesen im Film vor. Die zerrissenen Zylindermizellen ähneln lamellaren Strukturen und geben daher keine Auskunft mehr über die ursprüngliche Elementarzelle, da die Abstände der Zylinder nicht mehr vorhanden sind. Die laterale Korrelation der Zylinder ist nicht mehr gegeben und folglich verschwinden die Reflexe auf dem Äquator der Streubilder. Der Radius der Zylinder bleibt jedoch erhalten und ist annähernd konstant, auch beim Zerreißen der Zylinder. Die breiten Reflexe oberhalb und unterhalb des Primärstrahlfängers lassen sich vermutlich durch die vorliegenden lamellaren Strukturen der scheibenförmigen Zylinderfragmente erklären, die aufgrund der vorliegenden Orientierung der Zylinder ebenfalls eine gewisse Orientierung aufweisen. Darüber hinaus sind die Scheiben durch die Polybutadien-Matrix miteinander verbunden und immer noch in ihrer Dehnung begrenzt.

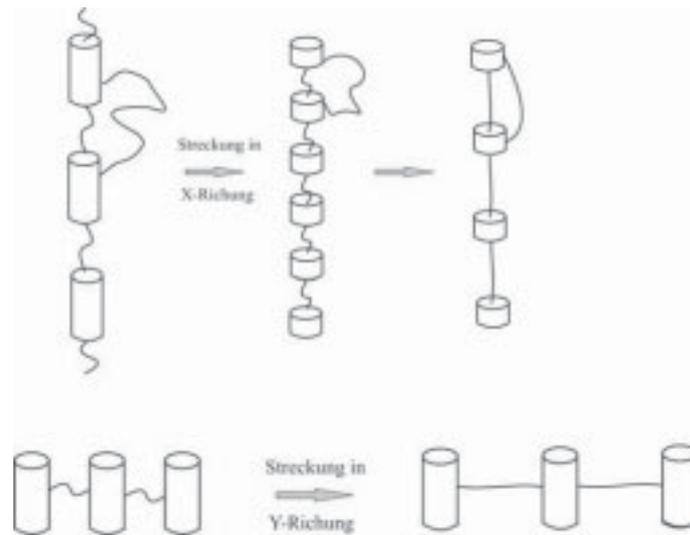


Abbildung 4.3-10: Oben - Schematische Darstellung der Längsstreckung der Zylinder (entlang der x-Achse). Unten ist die Querstreckung entlang der y-Achse der Zylinder abgebildet. Die Zylinder sind jeweils durch die Polybutadien-Matrix miteinander verbunden.

Die Länge der Zylinderreihe nahm linear mit der Dehnung zu (Abbildung 4.3-12). Dieses lineare Verhalten zeigte, dass es sich um eine affine Deformation handelte. Dieses entsprach der Erwartung, da die Zylinder der Länge nach auseinander gezogen werden. Aus den Modellrechnungen der "Doppeldecker"-Strukturen der Streubilder bei größeren Dehnungsverhältnissen konnten keine verlässlichen Werte für die Längen der Zylinder erhalten werden. Hier würde eine Verringerung der Länge erwartet werden, da die Zylinder zu kleinen, lamellaren Scheiben zerreißen.

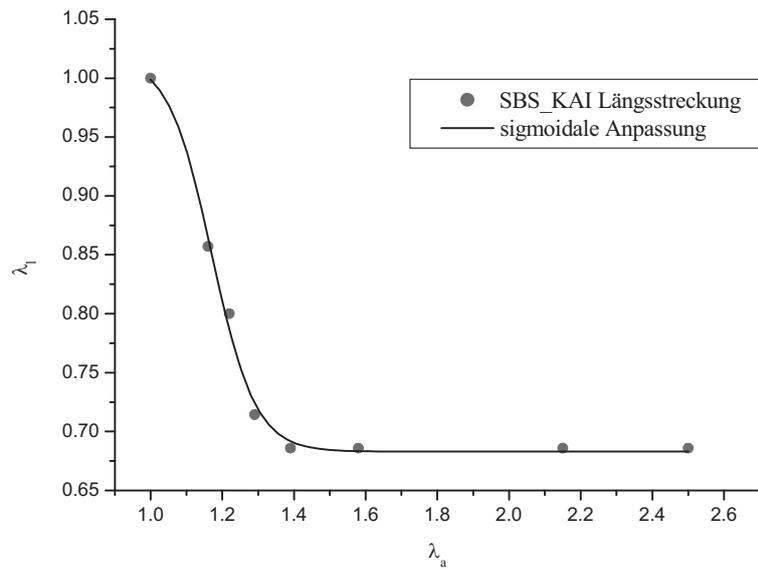


Abbildung 4.3-11: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Längsstreckung von SBS_KAI. Es konnte ein sigmoidaler Kurvenverlauf angepasst werden.

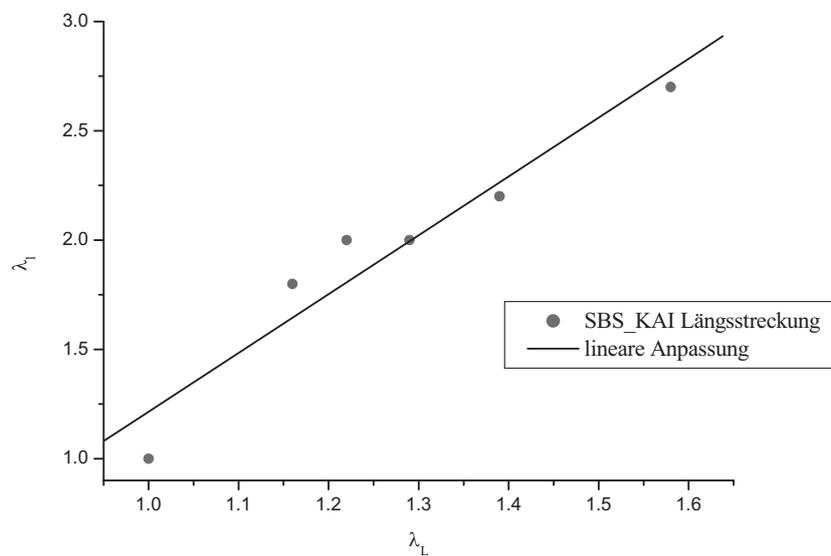


Abbildung 4.3-12: Darstellung des Längenverhältnisses λ_L gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Längsstreckung von SBS_KAI. Es konnte eine lineare Ausgleichsgerade angepasst werden.

Die radiale Domänengröße nahm leicht mit zunehmender Streckung des Polymerfilms ab. Die kleineren Werte sprachen für eine Verbreiterung der Reflexe, was auch anhand der horizontalen Schnitten der Streubilder in Abbildung 4.3-13 deutlich zu erkennen ist. Die Orientierung im Polymerfilm wurde schlechter, dieses spiegelt sich in der Abnahme der azimuthalen Domänengröße wieder.

Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter wurden durch Modellrechnungen der horizontalen Schnitte, welche in diesem Fall durch den Äquator der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, belegt. Die simulierten Kurven der Schnitte ergaben annähernd die gleichen Parameter, wie die simulierten Bilder und konnten mit guter Genauigkeit den gemessenen Kurven angepasst werden. Mit zunehmender Streckung des Films wanderten die Reflexe zu größeren q -Werten und folglich nahm die Elementarzelle ab, wie in Tabelle 4.3-2 angegeben.

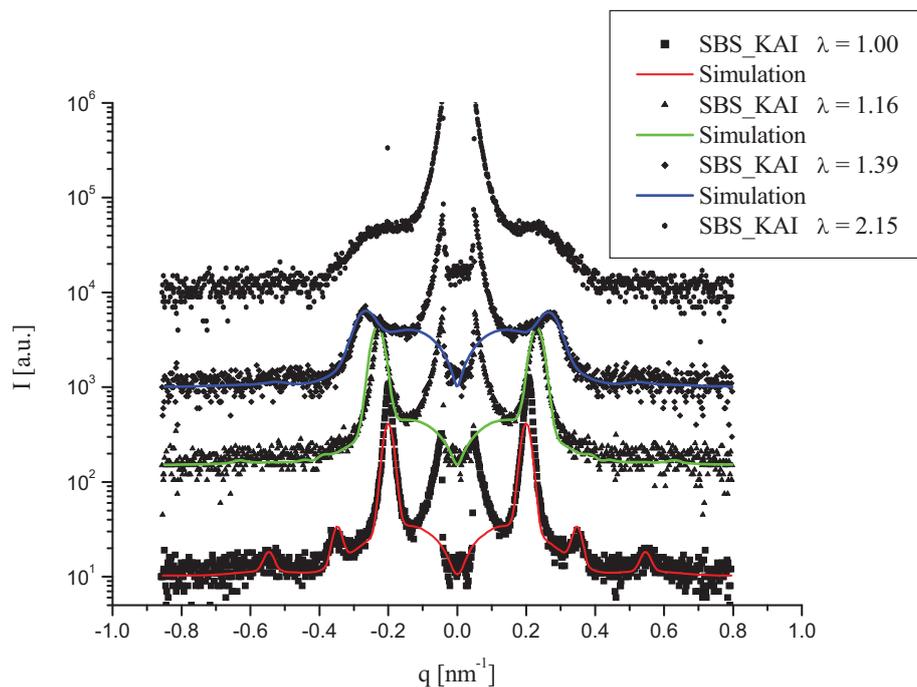


Abbildung 4.3-13: Darstellung der horizontalen Schnitte durch die Streubilder der Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAI. Die Dehnungsverhältnisse der entsprechenden Bilder bzw. Schnitte sind in der Legende angegeben. Die jeweils dazugehörigen simulierten Kurven sind mit eingezeichnet.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.3-9 zeigt den Polymerfilm SBS_KAI, der auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief nahezu vollständig

reversibel, da das Streubild nach der Stauchung die ursprünglichen Reflexe wie zu Beginn der Messung zeigt. Die Größe der Elementarzelle und des Radius waren durch den Dehnungsprozess nur geringfügig verkleinert worden und gingen nicht ganz auf ihre Ausgangswerte zurück. Die Intensität der Reflexe, vor allem die der höheren Ordnungen, hat dagegen merklich abgenommen. Die Fernordnung im Film hat sich verschlechtert, die Orientierung blieb jedoch unverändert. Die Reflexe waren nur unwesentlich verbreitert.

In der folgenden Abbildung sind drei Projektionen der Zylindermizellen während der Längsstreckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

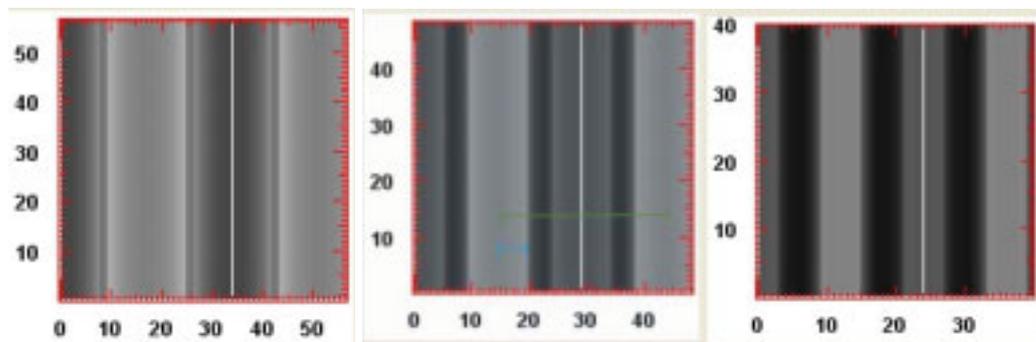


Abbildung 4.3-14: Abbildungen der Zylinder-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von links nach rechts: $\lambda = 1.00, 1.22, 2.15$. Die Skalierung ist in Nanometer. Im mittleren Bild ist der Radius von 9.5 nm in blau eingezeichnet sowie der Abstand der Zylinder_{Mitte-Mitte} von 28 nm in grün.

In den Projektionen ist zu erkennen, dass die Einheitszelle der Zylinder mit zunehmender Dehnung kleiner wird, was durch die Modellrechnungen der Streubilder sowie der horizontalen Schnitte auch bestätigt werden konnte. Darüber hinaus nimmt, wie in den Projektionen ersichtlich, ebenfalls der Durchmesser der Zylinder ab. Eine Verkleinerung des Radius wurde bei der Streckung des Polymerfilms in Längs-Richtung erwartet. Dieses konnte durch die Simulationen der Streubilder jedoch nicht gezeigt werden. Der Grund hierfür war, dass in den Simulationen der Doppeldecker-Reflexe der Längsstreckung der Radius vernachlässigt wurde und keine tragende Rolle mehr spielte. Damit blieb der Wert für den Radius konstant und ist somit kaum aussagekräftig für die Modellrechnungen.

Die Abbildung 4.3-15 stellt die Spannungs-Dehnungskurve für die Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAI da. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Mit eingetragen wurden exemplarisch Streubilder bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen.

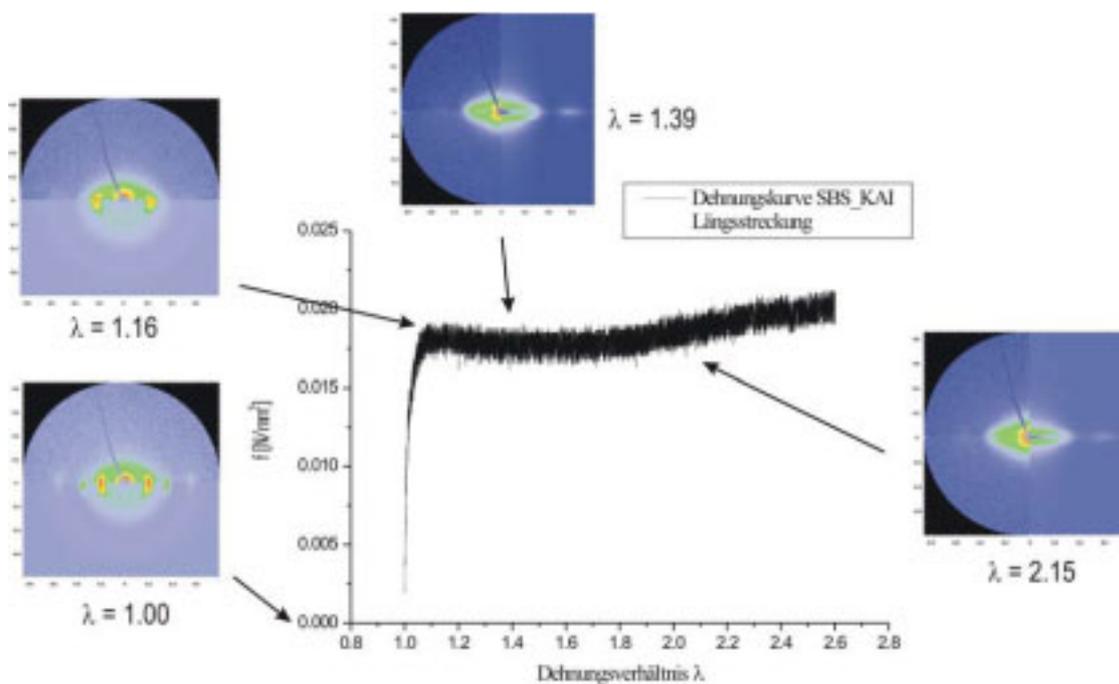


Abbildung 4.3-15: Die Spannungs-Dehnungskurve der Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAI. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Die dargestellte Dehnungskurve der Längsstreckung des SBS_KAI Films zeigt im Gegensatz zur Querstreckung einen steilen, linearen Anfangsbereich sowie eine Streckgrenze des Films bei $\lambda = 1.10$. Der steile Anstieg entsprach im Zug-Dehnungsdiagramm einem hohen E-Modul entsprechend den Polystyrol-Zylindern, welche der Länge nach auseinander gezogen wurden. Im Bereich von $\lambda = 1 - 1.5$ kam es zur erwarteten Querkontraktion der Zylinder mit Verringerung der lateralen Zylinderabstände. Dementsprechend kam es zur kontinuierlichen Verschiebung der äquatorialen Reflexe in den Streubildern zu größeren q -Werten. Die Zylinder deformierten unter der Zugkraft in ihrer Länge sowie in ihrer Breite. Der steile Anfangsbereich ging in den Bereich der viskoelastischen, plastischen Verformung über. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Kunststoff ohne nennenswerte Zugspannungserhöhung

verstreckt. Die Zylinder rissen nun entlang ihrer Domänengrenzen. Ab diesem Zeitpunkt war das mechanische Verhalten wieder durch die Polybutadien-Matrix bestimmt. Bei Werten von $\lambda > 1.5$ begannen die Zylinder in der Polybutadien-Matrix zu zerreißen. In der Matrix lagen nun Reihen von verknüpften Zylinderbruchstücken vor (Abbildung 4.3-10), wodurch die effektive Länge zunahm. Es kam zum Verlust der lateralen Zylinder-Korrelationen, was sich in den Streubildern durch den Verlust der Reflexe auf dem Äquator zeigte. Dafür erschien der „Doppeldecker“-Reflex bei höheren Dehnungen, durch die regelmäßige Abfolge der verbleibenden Zylinderbruchstücke im Film. Es lag eine makroskopische, plastische Verformung vor. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen über die gesamte dargestellte Dehnung reversibel.

Trotz der sehr unterschiedlich verlaufenden Anfangsbereiche der Quer- und Längsdehnung des Polymerfilms SBS_KAI musste insgesamt zur Streckung die gleiche Kraft aufgebracht werden.

4.3.1.1 Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerfilm- SBS_KAIa

Die Abbildung 4.3-16 zeigt die aufgenommenen Streubilder des Triblockcopolymerfilms SBS_KAIa. Der Film wurde ebenfalls aus einer 36.0 gew.-%igen Lösung aus dem Polymer SBS I in Toluol hergestellt. Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SBS_KAIa Film war transparent, homogen verarbeitet und elastisch. Zur Charakterisierung wurde der Film mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Der Röntgenstrahl traf den Film in x-Richtung (siehe Abbildung 4.2-5). Die Bilder wurden über die gesamte Höhe des Films aufgenommen.

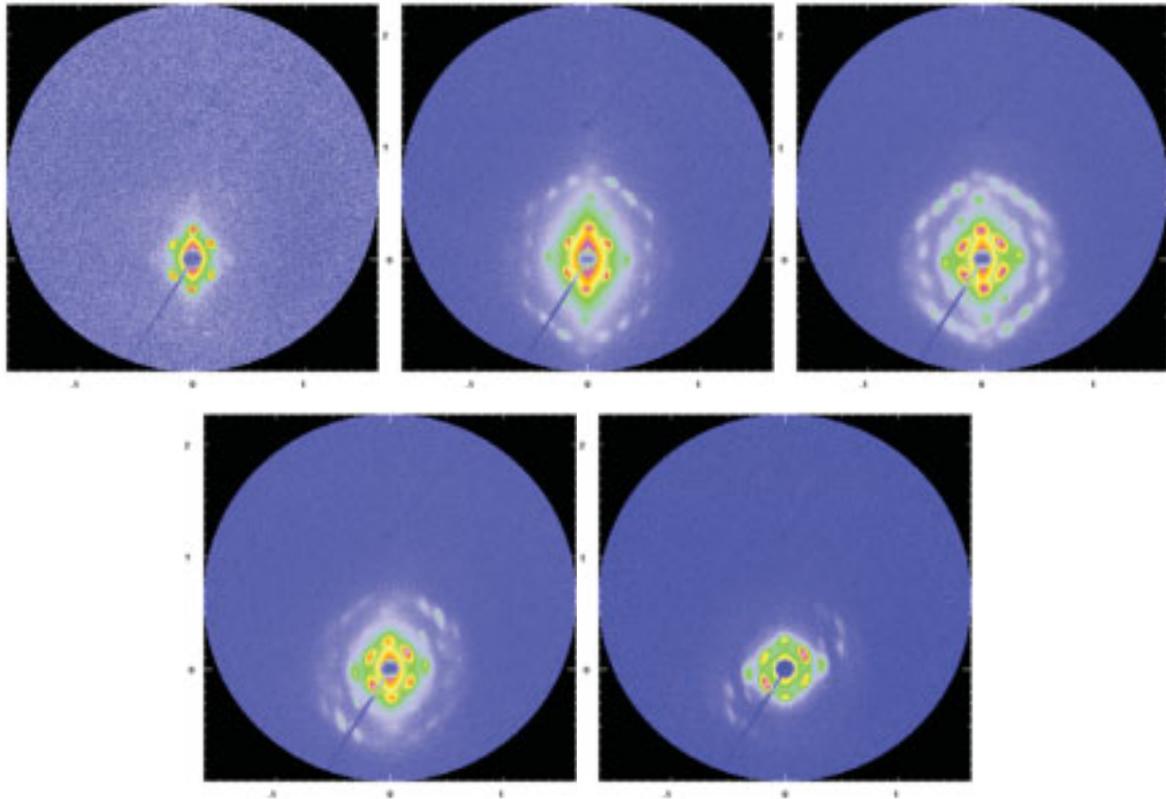


Abbildung 4.3-16: Darstellung der Streubilder des SBS_KA1a Films. Der Röntgenstrahl trifft in der x-Achse auf den Polymerfilm. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Die Streubilder folgen dem Verlauf des Röntgenstrahls durch die gesamte Höhe des Polymerfilms in x-Richtung.

Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, zeigt die seitliche Ansicht die Zylinder frontal von vorne (x-Richtung). Im Streubild ist erwartungsgemäß die hexagonale Ansicht der Zylinder (001-Ebene) zu sehen. Die Streubilder weisen dabei gut aufgelöste Reflexe auch höherer Ordnung auf.

Diese Reflexe höherer Ordnung deuten darauf hin, dass die Strukturierung und damit die Fernordnung in der Probe gut ausgeprägt war. Die Schärfe der Reflexe zeigte, dass eine sehr gute Vorzugsorientierung der Zylinder im Film vorlag. Das erste und letzte Bild in Abbildung 4.3-16 ist an der Oberseite bzw. Unterseite des Films aufgenommen worden. Der Röntgenstrahl streifte hierbei den Film nur teilweise, wodurch sich die schlechteren Streubilder erklären.

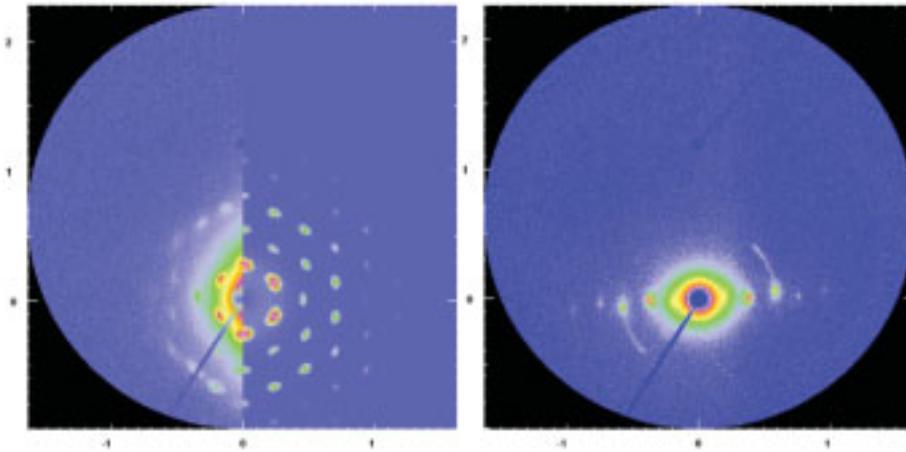


Abbildung 4.3-17: Links: Darstellung des Streubilds des SBS_KAIa Films. Der Röntgenstrahl trifft in der x-Achse auf den Polymerfilm. Auf der linken Bildhälfte ist das simulierte Bild dargestellt. Rechts: Der Röntgenstrahl trifft in der y-Achse auf den SBS_KAIa Polymerfilm. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Die gute Orientierung der PS-Zylinder im Polymerfilm SBS_KAIa konnte ebenfalls durch das rechte Streubild in Abbildung 4.3-17 bestätigt werden. Es sind sehr scharfe, punktförmige Reflexe im Streubild zu erkennen, welche auf eine sehr gute Fernordnung im Polymerfilm (eingespannt in Quer-Richtung) schließen lassen. Die höheren Ordnungen an Reflexen bestätigten die gute Orientierung der Zylinder im Film. Aus den Informationen des simulierten Streubildes (linke Bildhälfte im linken Streubild, Abbildung 4.3-17) konnten wie zu erwarten hexagonal angeordnete Zylindermizellen (001-Ebene) im Polymerfilm bestätigt werden. Das simulierte Bild stimmte sehr gut mit dem gemessenen überein und ergab für die Elementarzelle einen Wert von 27 nm und der Radius der PS-Zylinder betrug 8 nm ($\sigma_R = 0.10$).

4.3.2 Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerfilm - SBS_KAII

Neben dem SBS_KAI Polymerfilm wurde ein weiterer Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerfilm SBS_KAII untersucht. Dieser Film wurde für weiterführende strukturelle Charakterisierungen, wie die Untersuchung des seitlichen Dehnungsverhaltens und für umfassendere mechanische Charakterisierungen in Form von Dehnungs-Hysteresekurven hergestellt.

Der Film wurde ebenfalls aus einer 36.0 gew.-%igen Lösung aus dem Polymer SBS I (Tabelle 6.1-1, Kapitel 6.1) in Toluol hergestellt. Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SBS_KAII Film war transparent, homogen verarbeitet und elastisch.

In Abbildung 4.3-18 sind die anisotropen, zweidimensionalen Streubilder der orientierten Probe mit den entsprechenden Simulationen dargestellt.

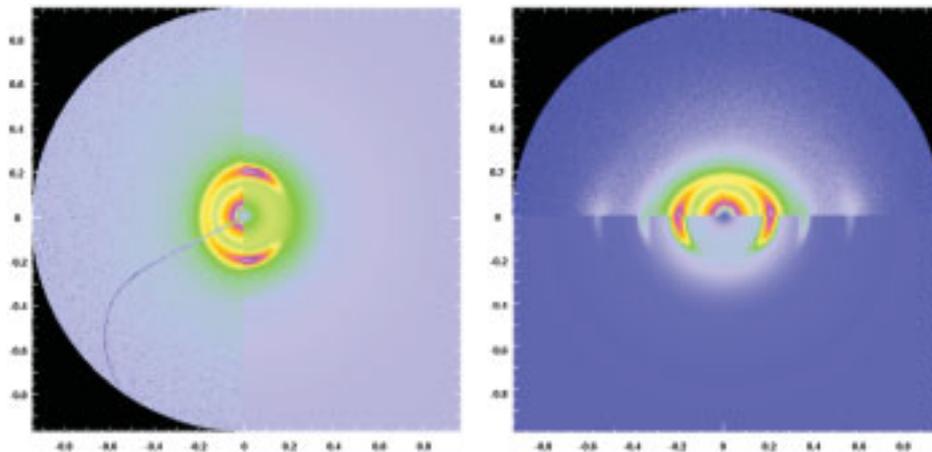


Abbildung 4.3-18: Streubilder des SBS_KAII Film mit den entsprechenden Simulationen (links: rechte Bildhälfte; rechts: untere Bildhälfte). Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Links ist der Film in Quer-Richtung eingespannt, rechts in Längs-Richtung.

Aus den Informationen der Simulation konnten ebenfalls hexagonal angeordnete Zylindermizellen (010-Ebene) in den Proben ausgemacht werden. Die Streubilder wiesen, wie beim Polymerfilm SBS_KAI, gut aufgelöste Reflexe auf. Deutliche Reflexe höherer Ordnung waren jedoch nur auf dem rechten Streubild zu erkennen, hier war der Film in Längs-Richtung zum Strahl angeordnet. Diese Tatsache könnte zum einen darauf hinweisen, dass die Fernordnung in x-Richtung besser ausgeprägt ist als in y-Richtung. Zum anderen kann es bedeuten, dass der Film nicht durchgängig homogen verarbeitet worden ist und gut sowie schlecht geordnete Bereiche nebeneinander im Film vorlagen. Die Orientierung der Zylinder im SBS_KAII Film war schlechter als im SBS_KAI Film, da die Reflexe der Streubilder sichelförmig verbreitert waren.

Der Polymerfilm SBS_KAII wurde ebenfalls in Quer- und Längs-Richtung gedehnt. Während des Streckprozesses wurden wiederum in-situ SAXS-Untersuchungen durchgeführt. Die

Ergebnisse glichen im Aussehen denen vom Polymerfilm SBS_KAI. Es zeigten sich identische Strukturveränderungen im Dehnungsprozess. Auch die über Modellrechnungen erhaltenen Parameter waren annähernd identisch. Auf die Darstellung der Streubilder wird deshalb an dieser Stelle verzichtet.

Die Abbildung 4.3-19 und Abbildung 4.3-20 stellen die Spannungs-Dehnungskurven für die Quer- und Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAII dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers für die Querstreckung betrug 10.0 mm und die Breite 8.5 mm. Für die Längsstreckung war die Probe ebenfalls 10.0 mm lang und 8.0 mm breit. Die Filme wurden mit einer Geschwindigkeit von 1.0 mm/min gedehnt.

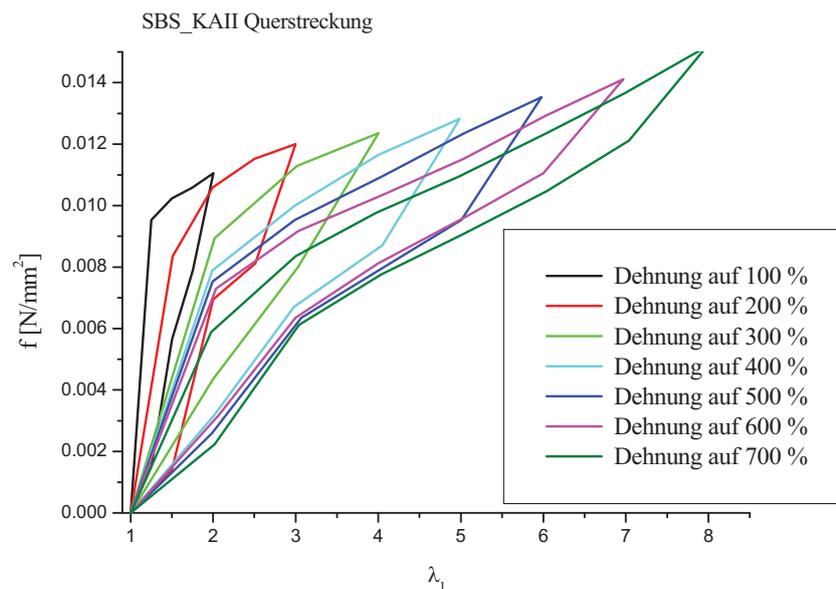


Abbildung 4.3-19: Die Spannungs-Dehnungskurven der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAII. Der Film wurde jeweils auf die entsprechende Länge gedehnt und anschließend entspannt, danach erfolgte die erneute Dehnung.

Die dargestellten Dehnungskurven der Querstreckung des Polymerfilm SBS_KAII für verschieden starke Dehnungsverhältnisse verlaufen gleichmäßig mit einem kurzen Anstieg im Anfangsbereich des Zug-Dehnungsdiagramms sowie ohne erkennbare Streckgrenze (analog zu Abbildung 4.3-8). Der elastische Anfangsbereich ging fließend in den Bereich der

viskoelastischen, plastischen Verformung über. Hierbei nahm die Zugspannung jedoch weiterhin, wenn auch weniger als zu Beginn, mit zunehmender Verstreckung zu, es wurde kein Plateau erreicht. Die Einschnürung des Films und die Ausbreitung dieser über die gesamte Länge der Probe begannen.

Darüber hinaus war ebenfalls die Kraft bei der Entspannung des Polymerfilms SBS_KAII aufgenommen worden. Dementsprechend entstehen die in Abbildung 4.3-19 dargestellten Hysterese-Dehnungskurven. Wird die elastische Verformung überschritten, weicht die Kurve der zunehmenden Spannung von der abnehmenden Spannung ab, sie sind nicht mehr identisch und es ergaben sich für die Dehnungskurven die dargestellten Hystereseverläufe. Mit zunehmender erneuter Streckung des Films wurde anfänglich immer weniger Kraft für die Dehnung benötigt. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen über die gesamte dargestellte Dehnung reversibel. Der Polymerfilm zeigte jedoch bei höheren Dehnungen äußerlich plastische Verformungserscheinungen nach völliger Entspannung, der Film war länger als zu Beginn der Messung und weißlich verfärbt. Dieses konnte in den Dehnungskurven nicht erkannt werden.

Die Hysterese-Dehnungskurven der Längsstreckung sind in Abbildung 4.3-20 zu finden. Die erste Dehnungskurve (Dehnung um 100 %) verlief analog zu der aus Abbildung 4.3-15. Es war ein deutlicher Anstieg im Anfangsbereich der Kurve, eine Streckgrenze sowie ein Fließbereich mit konstanter Zugspannung zu erkennen. Die folgenden Kurven höherer Dehnung verliefen dann identisch wie die der Querstreckung, ohne Streckgrenze und konstanten Fließbereich. Das Durchlaufen der ersten Hysteresekurve hat vermutlich schon zum Zerreißen der Zylinder im Film geführt, was, trotz des reversiblen Verhaltens der Strukturen nach der Dehnung, im nächsten Durchlauf ein verändertes Dehnungsverhalten (ohne Streckgrenze) bewirkte. Die äußere Form der Kurven entsprach denen der Querstreckung.

Das Längs- und Querdehnungsverhalten der Probe SBS_KAII entsprach der vorher untersuchten Probe. Es wurden ebenfalls die schon beschriebenen Zylinderfrakturen bei der Längsdehnung sowie das affinen Deformationsverhalten bei der Querdehnung beobachtet.

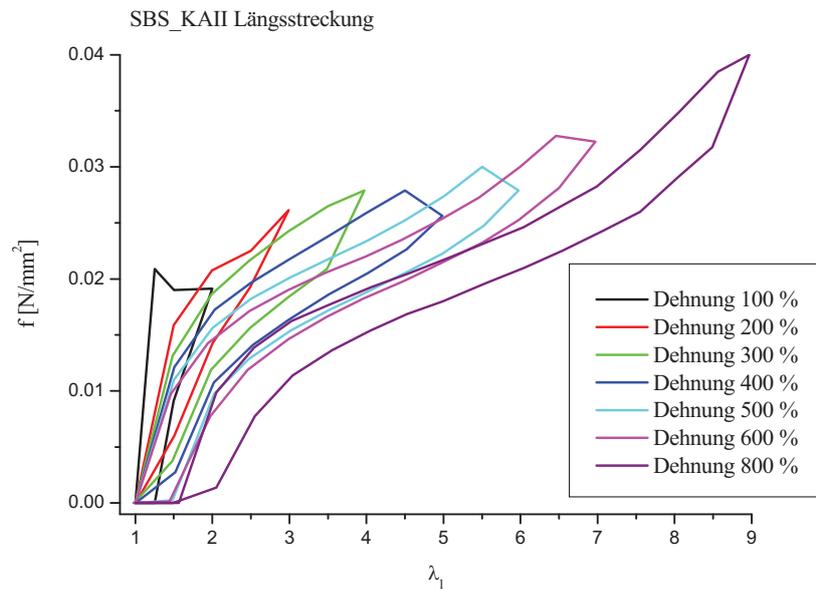


Abbildung 4.3-20: Die Spannungs-Dehnungskurven der Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAII. Der Film wurde jeweils auf die entsprechende Länge gedehnt und anschließend entspannt, danach erfolgte die erneute Dehnung.

Zusätzlich zur Quer- und Längsdehnung wurde der SBS_KAII Film auch seitlich entlang der y-Achse gedehnt. Der Röntgenstrahl traf jedoch in der x-Achse und nicht wie bei der Querstreckung in der z-Achse auf den Polymerfilm. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 16 mm und die Breite 4 mm. Der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.2 mm/min um 24 mm gedehnt. Die Abbildung 4.3-21 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

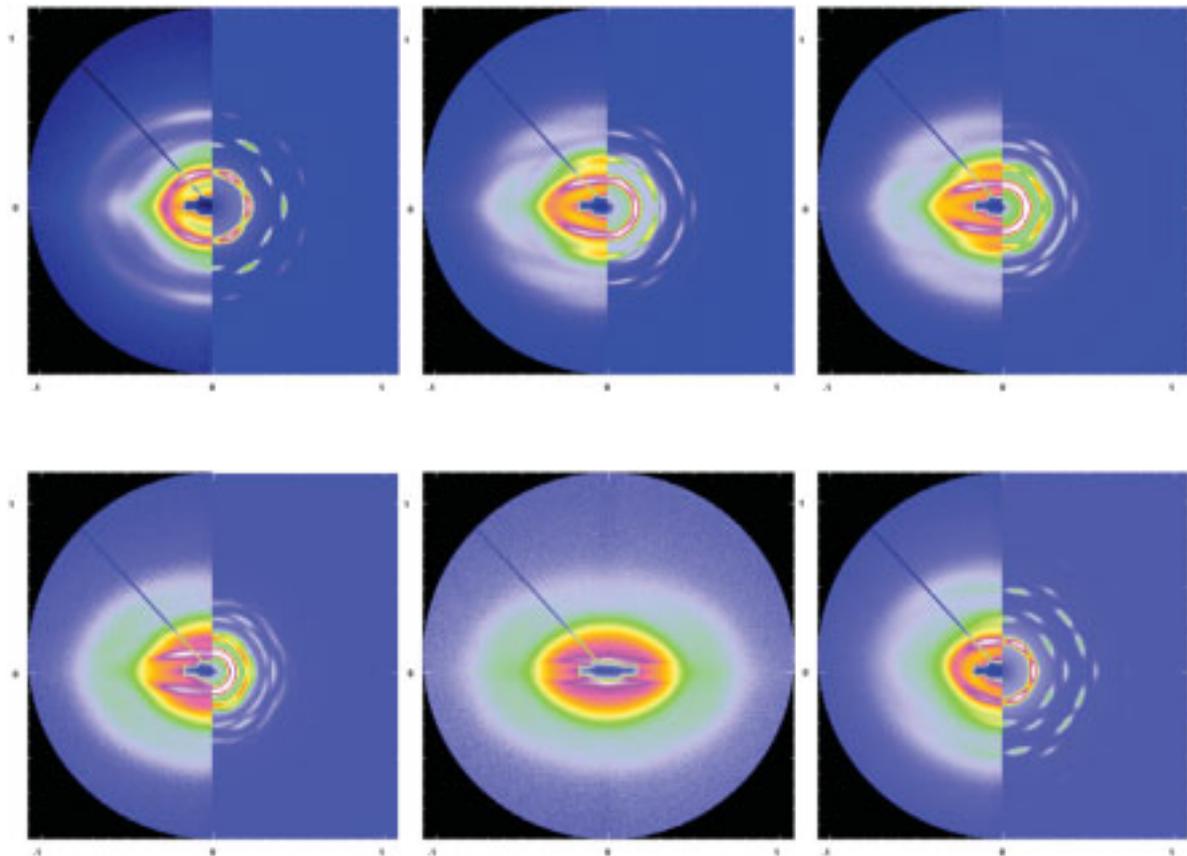


Abbildung 4.3-21: Darstellung der seitlichen Streckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAII. Der Röntgenstrahl trifft den Film in der x-Achse. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.36, 1.61, 1.99, 2.24, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten die entsprechenden Simulation abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 16.0 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAII erwies sich als sehr elastisch und wurde während der Streuexperimente um das 1.5-fache gedehnt. Eine weitere Dehnung des Films führte zu keinen Veränderungen im Streubild. Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, zeigt die seitliche Ansicht die Zylinder frontal von vorne. Im Streubild ist dementsprechend die hexagonale Ansicht der Zylinder (001-Ebene) zu erwarten. Die Streubilder in Abbildung 4.3-21 bestätigen die Erwartungen. Die Ansicht war jedoch verzerrt, was bedeutete, dass die hexagonale Anordnung der Reflexe in Richtung Primärstrahlfänger gestaucht war. Daher tauchten nicht alle Reflexe an den für sie vorgesehenen Plätzen auf, wie die Simulationen der Streubilder zeigten. Die Reflexe auf dem Äquator waren auf den gemessenen Streubildern kaum vorhanden. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, dass ein verzerrtes hexagonales Gitter

vorlag. Hierfür kann auf der einen Seite der Herstellungsprozess verantwortlich sein oder aber das leichte Dehnen der Probe beim Einspannen in die Streckapparatur, so dass der Polymerfilm schon zu Beginn der Messungen unter Spannung stand. Trotz der Verzerrung stimmten die Simulationen annähernd mit den gemessenen Streubildern überein und es liesen sich sinnvolle Werte für die Einheitszelle a und den Radius R ermitteln (Tabelle 4.3-3).

| SBS_KAII Seitlich | Elementarzelle a | Radius R | Abweichung des Radius | rad. Domäne |
|----------------------|-----------------------|---------------|--------------------------|----------------|
| λ | [nm] | [nm] | σ_R | [nm] |
| 1.00 | 35.0 | 12.3 | 0.18 | 280 |
| 1.11 | 37.5 | 11.5 | 0.18 | 250 |
| 1.36 | 43.0 | 12.0 | 0.18 | 250 |
| 1.61 | 52.0 | 13.0 | 0.18 | 250 |
| 2.00 | 62.0 | 14.5 | 0.18 | 250 |
| 2.11 | 80.0 | 16.0 | 0.18 | 250 |
| 2.24/2.50 | - | - | - | - |
| 1.00 _{rück} | 40.0 | 12.0 | 0.18 | 280 |

Tabelle 4.3-3: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der seitliche Streckung des SBS_KAII Films.

Wie erwartet nahm die Einheitszelle mit zunehmender Dehnung zu, die Zylinder wurden auseinander gezogen. Der Radius der Zylinder war dabei mit 12.3 nm etwas größer als der der Zylinder im Polymerfilm SBS_KAI. Mit zunehmender Streckung wurde der Radius hier ebenfalls größer. Sowohl die Einheitszelle als auch der Radius stiegen annähernd linear mit der Dehnung an (Abbildung 4.3-22). Das lineare Verhalten zeigte, dass es sich um eine affine Deformation handelte.

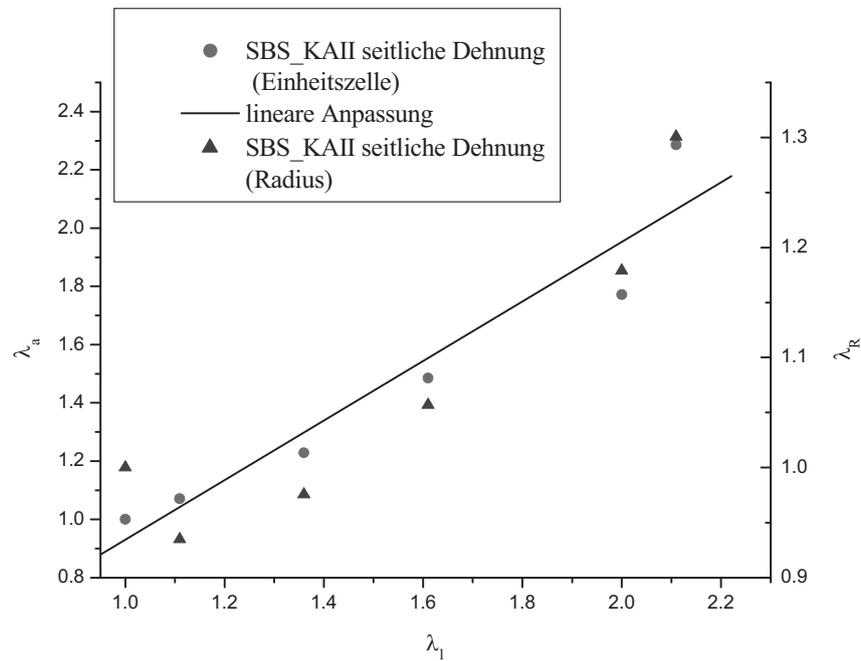


Abbildung 4.3-22: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a und Radienverhältnisses λ_R gegen das Dehnungsverhältnis λ_1 der seitlichen Streckung von SBS_KAII. Es konnte eine identische, lineare Anpassung für beide Kurven dargestellt werden.

Um die Verzerrungen in der hexagonalen Anordnung weiter zu analysieren, wurden zusätzlich zu den Simulationen in Abbildung 4.3-21 weitere Modellrechnungen durchgeführt. In Abbildung 4.3-23 ist den simulierten Bildern ein hexagonal verzerrtes Gitter (innenzentriert rechteckig) zugrunde gelegt worden, in dem sich die Einheitszelle aus zwei verschiedenen Größen a und b zusammensetzte.

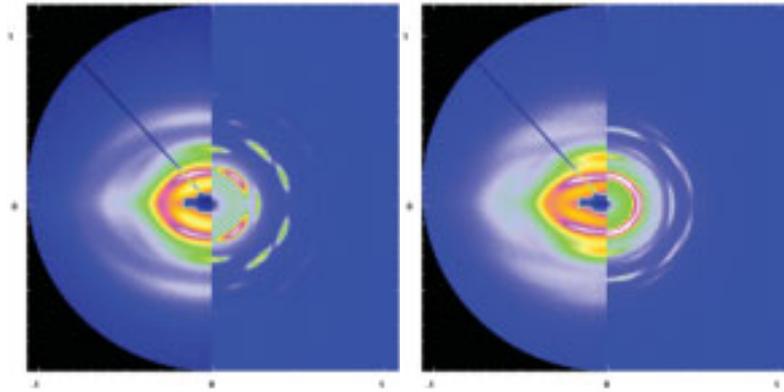


Abbildung 4.3-23: Darstellung der seitlichen Streckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAII. Der Röntgenstrahl trifft den Film in der x-Achse. Es sind die Dehnungsverhältnisse $\lambda = 1.11$ (links) und 1.36 (rechts) gezeigt und jeweils die gemessenen (links) und die simulierten Streubilder (rechts) gegenübergestellt. Dabei wurde für die Simulation das Modell einer verzerrten Elementarzelle verwendet.

Wie die Simulationen zeigen, konnten die Reflexe oberhalb und unterhalb des Primärstrahls gut dargestellt werden. Es waren jedoch nicht alle Reflexe an den in der Simulation berechneten Stellen anzutreffen. Die erwarteten Reflexe auf dem Äquator sind in den gemessenen Streubildern verzerrt dargestellt, oder bei höheren Dehnungsverhältnissen gar nicht mehr, die Simulation zeigt sie jedoch deutlich, wie auch die Modellrechnungen zuvor (Abbildung 4.3-23). Die Intensitäten der Streubilder stimmen annähernd überein. Für die verzerrte Elementarzelle (RecCyl) ergab sich bei einem Dehnungsverhältnis von $\lambda = 1.11$ für a ein Wert von 39 nm und für b 45.5 nm. Für die unverzerrte, hexagonale Simulation (HexCyl) wurde ein Wert von 37.5 nm ermittelt. Die Reflexe um den Meridian waren dementsprechend leicht zu kleineren q-Werten verschoben (entspricht der Größe a im verzerrten Gitter). Bei dem Dehnungsverhältnis von $\lambda = 1.36$ war a 43.5 nm groß. Ein zuverlässiger Wert für die Länge von b konnte über die Modellrechnungen allerdings nicht erhalten werden, da die verzerrten Reflexe auf dem Äquator der Streubilder nicht berechnet werden konnten. Es wurde daher ein konstanter Wert für die Größe von b in der Tabelle 4.3-4 angegeben. Erwartungsgemäß müsste sich der Werte für b jedoch verkleinern und sich damit die Reflexe auf dem Äquator zu größeren q-Werten hin verschieben (Abbildung 4.3-24). Die Streubilder der höheren Dehnungsverhältnisse waren in diesem Fall nur schwierig zu simulieren.

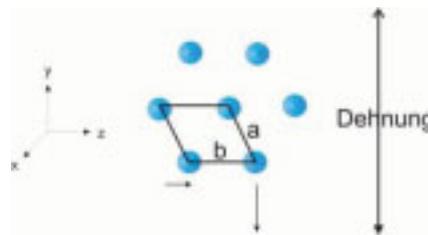


Abbildung 4.3-24: Schematische Darstellung der seitlichen Dehnung der hexagonal angeordneten Einheitszelle.

In einer weiteren Modellrechnung wurde ebenfalls für die Simulation das verzerrte, hexagonale Gitter (innenzentriert rechteckig, RecCyl) zugrunde gelegt. Anstatt der bisher gewählten Gaußverteilung für die Form der Reflexe wurde hierbei eine anisotrope Gaußverteilung für die Form der Reflexe gewählt. Hierbei konnten drei Werte für die Domäne, für alle drei Raumrichtungen, festgelegt werden.

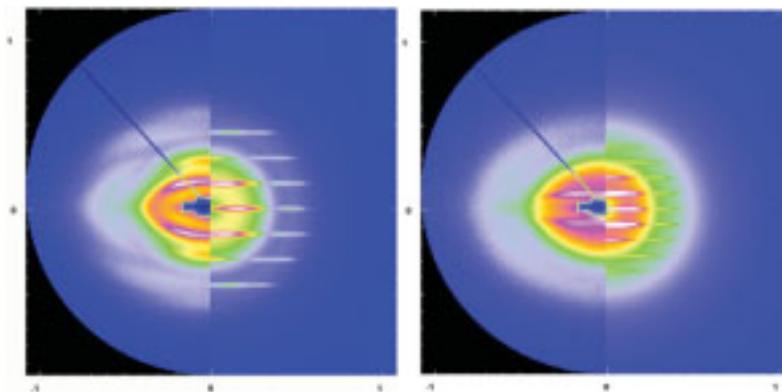


Abbildung 4.3-25: Darstellung der Dehnungsverhältnisse $\lambda = 1.36$ (links) und $\lambda = 2.11$ (rechts) der seitlichen Dehnung des SBS_KAII Films. Auf der linken Seite ist das gemessene Streubild, auf der rechten Seite die Simulation für ein verzerrtes, hexagonales Gitter mit anisotroper Gaußverteilung als Form der Reflexe abgebildet.

Wie die Simulation (Abbildung 4.3-25) für das Dehnungsverhältnis von $\lambda = 1.36$ zeigt, können die Reflexe, auch die der höheren Ordnungen, gut dargestellt werden. Lediglich die Krümmung der Reflexe konnte nicht simuliert werden. Für die Domain 1, 2 und 3 wurden die Werte von 350 nm, 40 nm und 50 nm angegeben, die Elementarzelle hatte einen Wert von 42 nm für a und 55 nm für b. Durch die verzerrte Simulation mit anisotroper Gaußverteilung

für die Form der Reflexe konnten die gemessenen Streubilder, vor allem die der höheren Dehnungsverhältnisse, besser ausgewertet werden. Auch in diesem Fall wurde für den Wert von b der Elementarzelle, aufgrund der verzerrten und schwachen Reflexe auf dem Äquator, ein konstanter Wert angenommen. Bei allen drei Modellrechnungen wurden vergleichbare Werte für die Einheitszelle und den Radius ermittelt (Tabelle 4.3-4).

| SBS_KAII Seitlich | Gitter | Reflexform | Elementarzelle a / b [nm] | Radius R [nm] | Domäne 1/2/3 [nm] |
|----------------------|--------|------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------|
| λ | | | | | |
| 1.00 | HexCyl | Gauß | 35.0 | 12.3 | 280 |
| 1.11 | HexCyl | Gauß | 37.5 | 11.5 | 250 |
| 1.36 | HexCyl | Gauß | 43.0 | 12.0 | 250 |
| 2.11 | HexCyl | Gauß | 80.0 | 16.0 | 250 |
| 1.11 | RecCyl | Gauß | 39.0 / 45.5 | 14.0 | 280 |
| 1.36 | RecCyl | Gauß | 43.5 / 67.0 | 12.5 | 280 |
| 1.36 | RecCyl | Anis. Gauß | 42.0 / 55.0 | 11.0 | 350 / 40 / 50 |
| 2.11 | RecCyl | Anis. Gauß | 68.0 / 78.0 | 15.0 | 450 / 40 / 50 |
| 1.00 _{rück} | HexCyl | Gauß | 40.0 | 12.0 | 280 |

Tabelle 4.3-4: Die Tabelle gibt die Parameter der Modellrechnungen der Streubilder für die seitliche Streckung des Polymerfilms SBS_KAII an. Es sind sowohl die Daten der hexagonalen Simulation, als auch die der verzerrten, hexagonalen Simulationen dargestellt.

In der folgenden Abbildung sind drei Projektionen der Zylindermizellen während der seitlichen Streckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

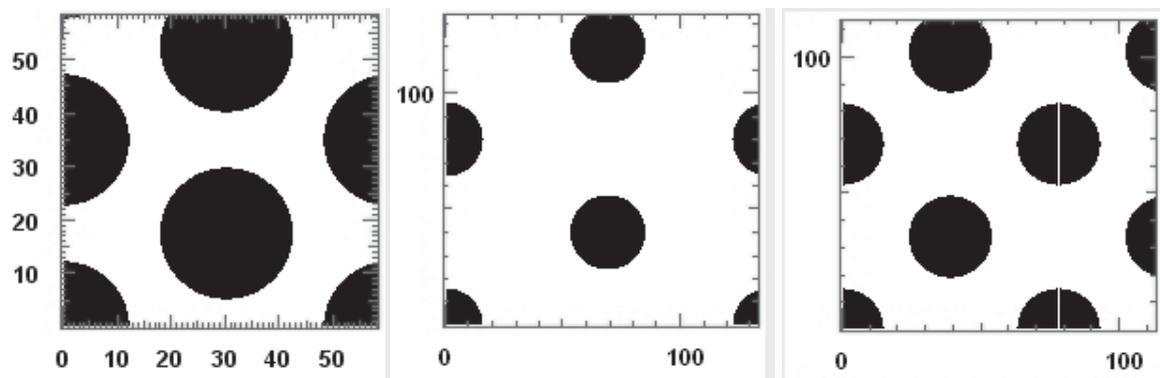


Abbildung 4.3-26: Darstellung der Zylinder-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von links nach rechts: $\lambda = 1.00, 2.11, 2.11$ (verzerrt). Die Skalierung ist in Nanometer. Die Projektion im rechten Bild stellt die hexagonal, verzerrte Gitteranordnung der Zylinder dar.

In den Projektionen kann deutlich erkannt werden, dass die Einheitszelle der Zylinder mit zunehmender Dehnung größer wird, ebenso wie der Durchmesser der Zylinder. Dieses bestätigt die Ergebnisse der Modellrechnungen. Die verzerrte, hexagonale Gitteranordnung ist im rechten Bild dargestellt, die Abstände a und b innerhalb der Einheitszelle sind dabei unterschiedlich groß.

Die Abbildung 4.3-27 stellt die Spannungs-Dehnungskurve für die seitliche Streckung des Polymerfilm SBS_KAII dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Mit eingetragen wurden exemplarisch Streubilder bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen.

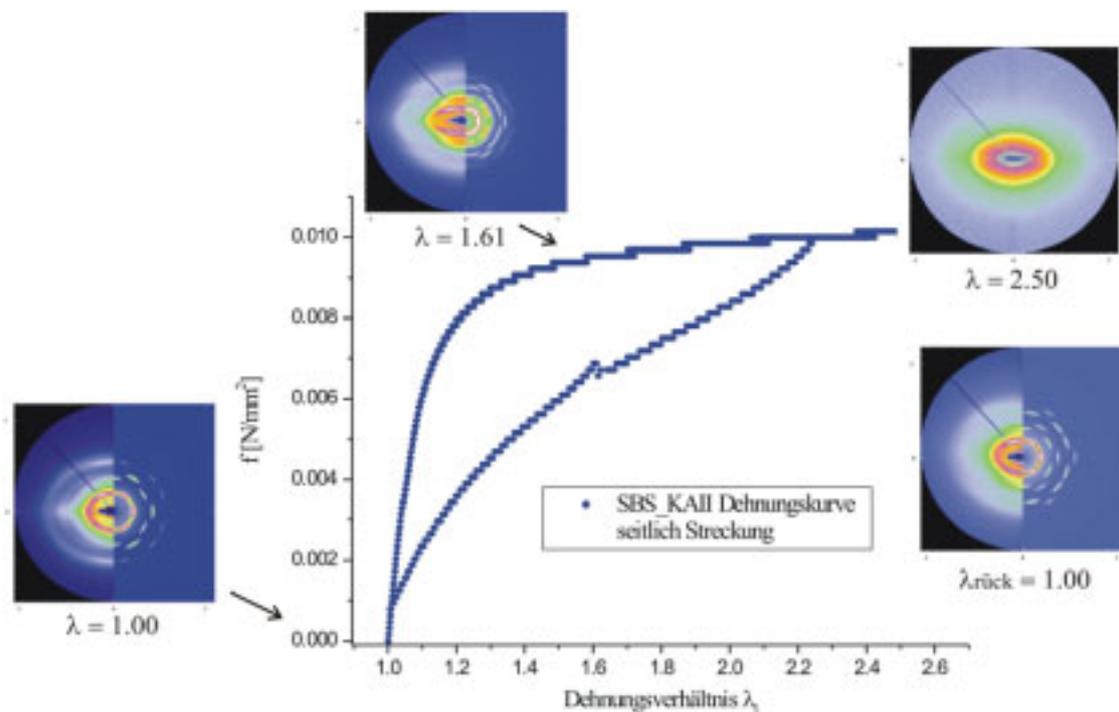


Abbildung 4.3-27: Die Spannungs-Dehnungskurve der seitlichen Streckung des Polymerfilms SBS_KAII. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Die Dehnungskurve der seitlichen Streckung verlief entsprechend der Dehnungskurve der Querstreckung des Films, jedoch mit einer geringeren Zugspannung (analog zu Abbildung 4.3-8). Auch hier war ein schwacher Anstieg im Anfangsbereich des Zug-Dehnungsdiagramms ohne erkennbare Streckgrenze zu sehen. Dieser schwache Anstieg entsprach einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutadien-Matrix, welche gedehnt

wurde. Im Bereich von $\lambda = 1 - 1.5$ lag ideales gummi-elastisches Zug-Dehnungsverhalten vor, welches fließend in den Bereich der viskoelastischen, plastischen Verformung überging. Bei höheren Dehnungsverhältnissen wurde ein Plateau erreicht, wo die weitere Verstreckung des Polymerfilms ohne merkliche Zunahme der Zugspannung ablief. Bemerkenswert hierbei war der große affine Dehnungsbereich, in dem die lateralen Zylinderabstände vergrößert wurden. Sichtbar war dieses an der kontinuierlichen Verschiebung der Reflexe auf dem Meridian in Richtung Primärstrahl in den Streubildern. Ab einem Dehnungsverhältnis von $\lambda > 2.0$ zeigte der Film plastisches Verhalten, die laterale Korrelationen der Zylinder senkrecht zur Zugrichtung gingen zunehmend verloren, die Reflexe im Streubild verschwanden. Darüber hinaus ist die Entspannung des Films mit dargestellt im Zug-Dehnungsdiagramm. Die Dehnung des Polymerfilms SBS_KAII verlief dabei reversibel und die Länge des Films war wie zu Beginn der Messung. Ebenfalls reversibel verlief die Verstreckung in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen. Die reversible Verstreckung bis zu hoher Zugspannung war aufgrund der Vernetzung über die Polystyrol-Domänen möglich.

4.3.3 Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Triblockcopolymerfilm - SIS_KAI

Neben den SBS Polymerfilmen wurde ein Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Triblockcopolymerfilm SIS_KAI untersucht. Hierbei handelt es sich um ein ebenfalls häufig verwendetes thermoplastisches Elastomer mit Polyisopren anstatt Polybutadien als Matrix.

Der Film wurde aus einer 50.0 gew.-%igen Lösung aus dem Polymer SIS D (Tabelle 6.1-1, Kapitel 6.1) in Toluol hergestellt. Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SIS_KAI Film war transparent, homogen verarbeitet sowie elastisch und wurde hinsichtlich seiner Dehnung untersucht. Während des Streckprozesses wurden in-situ SAXS-Untersuchungen durchgeführt. Der Film wurde in Quer-Richtung entlang der y-Achse mit einer Geschwindigkeit von 0.3 mm/min gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 14 mm und die Breite 6 mm, insgesamt wurde der Film um 30 mm gedehnt ($\lambda = 3.14$). Für die Dehnung in Längs-Richtung entlang der x-Achse galt die gleiche Geschwindigkeit, die Länge der eingespannten Probe war 13.5 mm, die Breite 7.5 mm. Der Film wurde insgesamt um 20 mm ($\lambda = 2.47$) gestreckt. Die

Bruchgrenzen des SIS_KAI Polymerfilms lagen für beide Streckungen im gleichen Größenbereiche, wie die des SBS_KAI Films.

In Abbildung 4.3-28 sind exemplarisch einige zweidimensionale Streubilder der orientierten Probe mit den dazugehörigen Simulationen dargestellt.

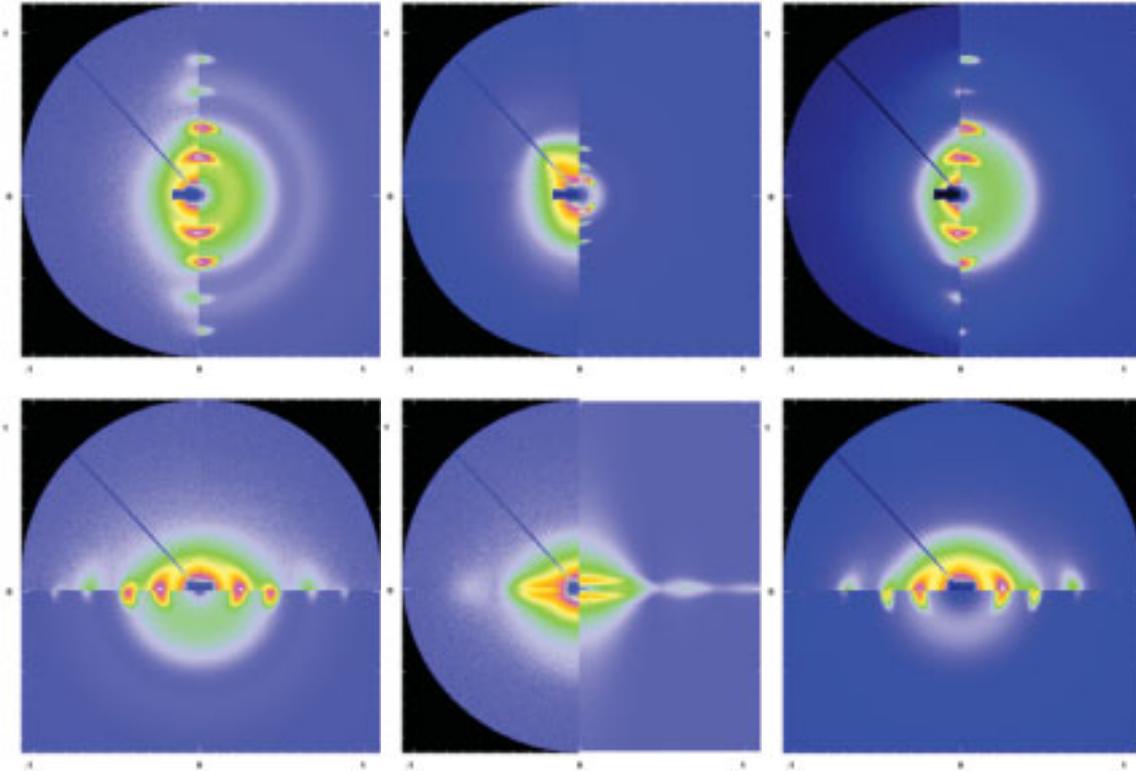


Abbildung 4.3-28: Oben: Darstellung der Querstreckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SIS_KAI. Es sind die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 3.14, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist das gemessene Streubild, auf der rechten die Simulation abgebildet. Unten: Darstellung der Längsstreckung entlang der x-Achse des Polymerfilms SIS_KAI. Es sind die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 2.47, 1.00_{rück}. Beim mittleren Streubild ist auf der linken Bildhälfte das gemessene Streubild, auf der rechten die Simulation abgebildet. Die anderen beiden Bilder zeigen in der unteren Bildhälfte die Simulation.

Über die an den Streubildern angepassten Simulationen konnten hexagonal angeordnete Zylindermizellen (010-Ebene) in den Proben bestimmt werden. Die Streubilder zeigten, analog zum Polymerfilm SBS_KAI, scharfe Reflexe. Hierbei waren ebenfalls deutliche Reflexe höherer Ordnung zu erkennen, es lag somit eine gute Fernordnung im Polymerfilm vor. Auch die Orientierung der Zylinder in Walzrichtung im SIS_KAI Film war sehr gut. Es

lagen auch hier scharfe, kaum verbreiterte Reflexe vor. Das Dehnungsverhalten sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung (Abbildung 4.3-33) entsprach dem des SBS_KAI und SBS_KAII Film. Die Reflexe auf dem Meridian wanderten im Zuge der Querstreckung des Films zu kleineren q-Werten. Die Elementarzelle a nahm von 30 nm ($\lambda = 1.00$) auf 67 nm ($\lambda = 3.14$) zu und auch der Radius stieg von 8 nm auf 20 nm. Dieser Anstieg des Radius war deutlich größer als bei den vorherigen SBS-Filmen. Die Zylinder im SIS_KAI Film wurden anscheinend schneller deformiert bzw. gestreckt. Die Reflexe auf dem Äquator verschwanden im Zuge der Längsstreckung und es kam zur Ausbildung der ‘‘Doppeldecker‘‘-Reflexe, die schon bei den Polymerfilmen SBS_KAI und SBS_KAII beobachtet werden konnten. Auch hier kam es zum Verlust der lateralen Zylinder-Korrelationen und damit zum Verlust der Reflexe auf dem Äquator der Streubilder. Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter der Zylinder für die Quer- und Längsstreckung sind in Tabelle 4.3-5 und Tabelle 4.3-6 dargestellt. Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter konnten durch Modellrechnungen der vertikalen Schnitte, welche durch den Meridian bzw. Äquator der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, bestätigt werden. Das Streubild ganz rechts in Abbildung 4.3-28 zeigt den Polymerfilm SIS_KAI, der wieder auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief nahezu vollständig reversibel, da die Streubilder vor und nach der Messung und damit auch die Größe der Elementarzelle und des Radius fast identisch waren. Die Intensität der Reflexe, vor allem die der höheren Ordnungen, hat dagegen abgenommen, was darauf hinweist, dass die Fernordnung nach der Dehnung weniger gut war. Die Simulation der Intensitäten der Reflexe war nicht exakt möglich, wie in den kombinierten Bildern ersichtlich wird. Die Orientierung der Zylinder im Film dagegen ist kaum schlechter als zu Beginn. Die Reflexe waren nicht wesentlich verbreitert.

| SIS_KAI Quer | Elementarzelle a [nm] | Radius R [nm] | Abweichung des Radius σ_R | rad. Domäne [nm] | Länge [nm] |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------|--|------------------------|---------------|
| λ | | | | | |
| 1.00 | 30 | 8.0 | 0.10 | 170 | 80 |
| 1.21 | 36 | 9.0 | 0.10 | 170 | 80 |
| 1.48 | 44 | 10.0 | 0.10 | 200 | 80 |
| 2.02 | 60 | 16.0 | 0.15 | 280 | 85 |
| 2.55 | 65 | 18.0 | 0.15 | 320 | 90 |
| 3.14 | 67 | 20.0 | 0.10 | 350 | 90 |
| 1.00 _{rück} | 30 | 7.8 | 0.15 | 170 | 80 |

Tabelle 4.3-5: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Querstreckung (010-Ebene) des SIS_KAI Films.

In Abbildung 4.3-29 ist der Anstieg der Elementarzelle a des Polymerfilms mit zunehmender Querdehnung (Tabelle 4.3-5), als sigmoidaler Verlauf des Einheitszellenverhältnisses λ_a in Abhängigkeit von der Dehnung λ_l dargestellt.

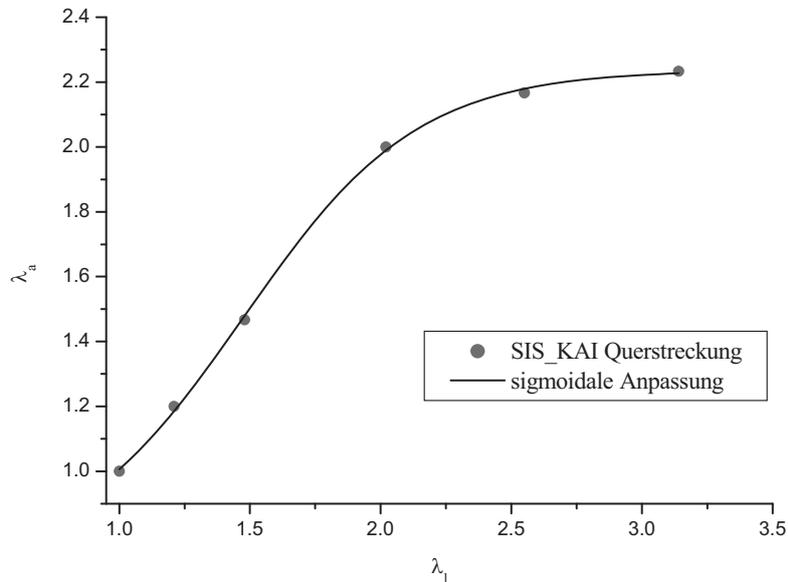


Abbildung 4.3-29: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Querstreckung von SIS_KAI. Es konnte ein sigmoidaler Kurvenverlauf angepasst werden.

Der Radius R der Zylinder nahm wie bei den Proben zuvor mit zunehmender Querdehnung des Films linear zu (Abbildung 4.3-30). Es handelt sich um eine affine Deformation.

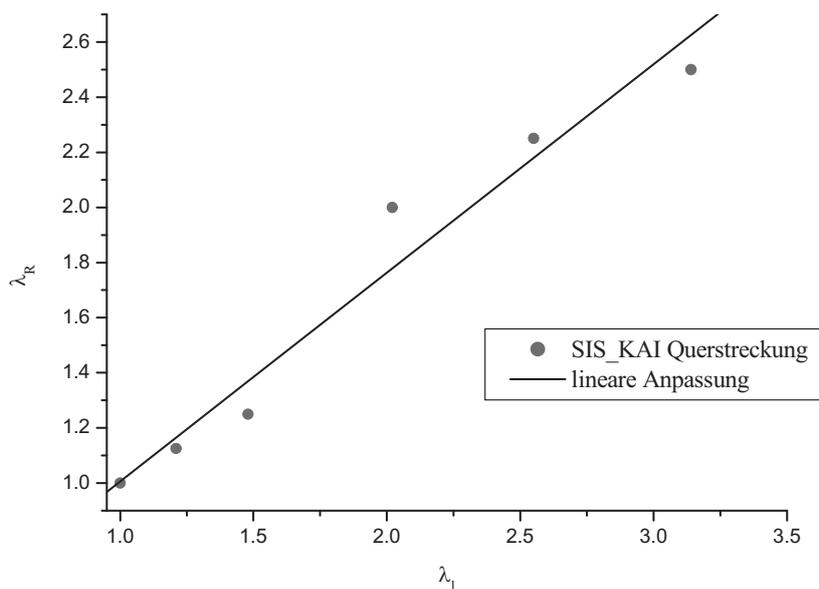


Abbildung 4.3-30: Darstellung des Radienverhältnisses λ_R gegen das Dehnungsverhältnis λ_l der Querstreckung von SIS_KAI. Es konnte eine lineare Ausgleichsgerade angepasst werden.

Bei der Längsstreckung des Polymerfilms in y-Richtung nahm die Größe der Elementarzelle a mit zunehmender Dehnung (Tabelle 4.3-6) von 28.0 nm auf 24.0 nm (bei $\lambda = 2.47$) geringfügig ab. Der sigmoidale Kurvenverlauf des Einheitszellenverhältnisses λ_a in Abhängigkeit von der Dehnung λ_l ist in Abbildung 4.3-31 dargestellt. Die Größe des Radius R änderte sich dagegen kaum während der Längsstreckung.

| SIS_KAI Längs | Elementarzelle a | Radius R | Abweichung des Radius σ_R | rad. Domäne | Länge |
|----------------------|---------------------|-------------|--|----------------|-------|
| λ | [nm] | [nm] | | [nm] | [nm] |
| 1.00 | 28 | 7.8 | 0.10 | 110 | 100 |
| 1.13 | 28 | 7.8 | 0.18 | 140 | 120 |
| 1.33 | 26 | 8.0 | 0.12 | 140 | 120 |
| 1.66 | 25 | 8.0 | 0.06 | 150 | 120 |
| 2.00 | 24 | 8.0 | 0.04 | 160 | 120 |
| 2.47 | 24 | 8.5 | 0.06 | 150 | 110 |
| 1.00 _{rück} | 27 | 7.8 | 0.10 | 130 | - |

Tabelle 4.3-6: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Längsstreckung (010-Ebene) des SIS_KAI Films.

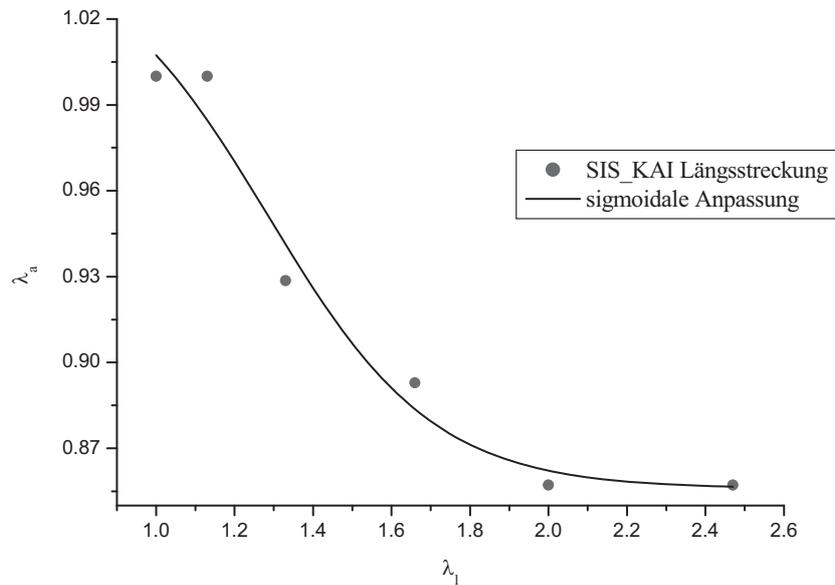


Abbildung 4.3-31: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a gegen das Dehnungsverhältnis λ_1 der Längsstreckung von SIS_KAI. Es konnte ein sigmoidaler Kurvenverlauf angepasst werden.

Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Werte für die Länge der PS-Zylinder im Polymerfilm waren sowohl für die Quer- als auch die Längsstreckung annähernd gleich. Im Gegensatz zur Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAI ließen sich die Zylinder kaum in ihrer Länge dehnen, wie die konstante Länge aus den Simulationen zeigt (Tabelle 4.3-6). Der Grund hierfür könnte der höhere Matrix-Anteil (Polyisopren) in der Probe sein, so dass die Zylinder stärker auseinander gezogen werden können, ohne dass sie deformieren. Die Matrix-Ketten, die die Zylinder untereinander verbinden, sind vermutlich länger und können stärker gedehnt werden. Dieses hatte jedoch nur Auswirkungen auf die Längsstreckung. Die Querstreckung des SIS_KAI Film zeigte im Gegensatz zum SBS_KAI eine schnelle Zunahme der Radiengröße und damit eine zügige Deformation der Zylinder in ihrer Breite. Eventuell waren auch die Polyisoprenketten durch den Walzprozess in die Vorzugsrichtung orientiert worden und stabilisierten so die Zylinder in der Längsdehnung.

Zusätzlich zur Quer- und Längsdehnung wurde auch der SIS_KAI Film seitlich entlang der y-Achse gedehnt. Der Röntgenstrahl traf entlang der x-Achse auf den Film. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 15 mm und die Breite 3 mm. Der Filme wurde mit einer

Geschwindigkeit von 0.2 mm/min um 20 mm gedehnt. Die Abbildung 4.3-32 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

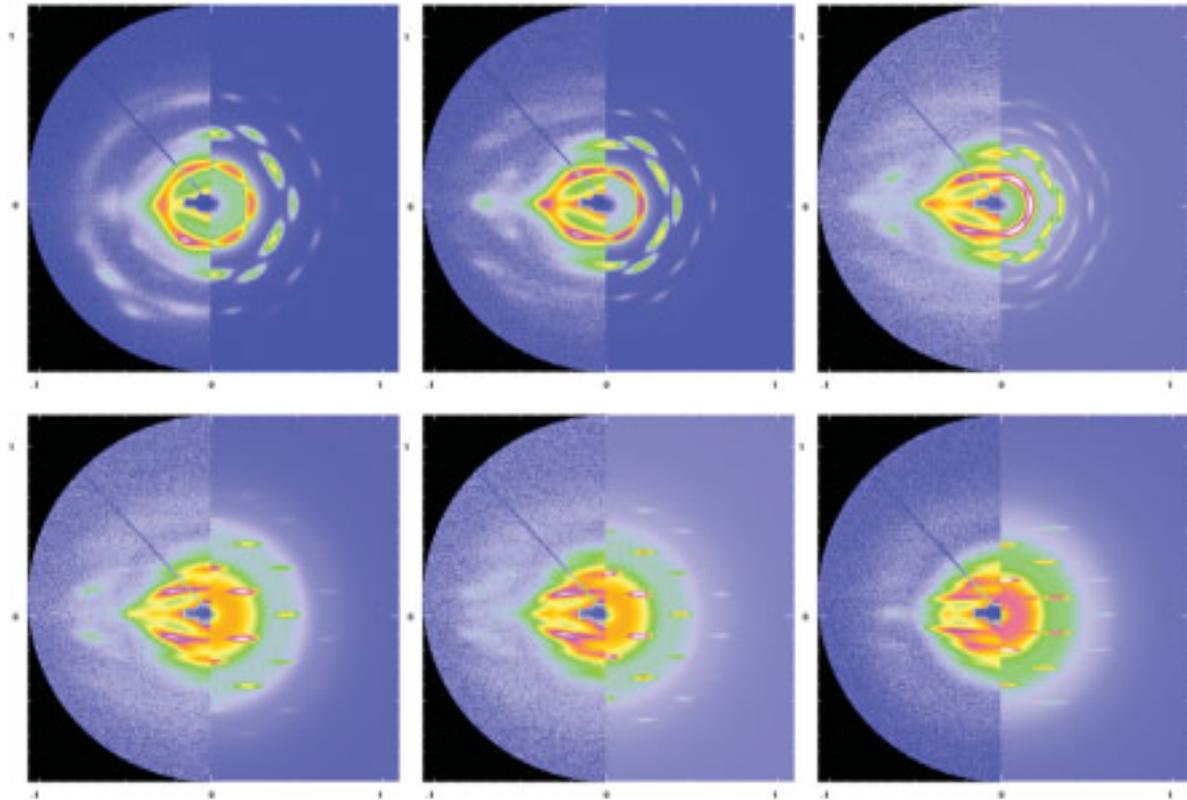


Abbildung 4.3-32: Darstellung der seitlichen Streckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SIS_KAI. Der Röntgenstrahl trifft den Film in der x-Achse. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.18, 1.38, 1.58, 1.78, 2.18. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten jeweils die Simulation abgebildet. Den unteren drei Bildern wurde ein verzerrtes, hexagonales Gitter in den Modellrechnungen zugrunde gelegt.

Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, zeigt die seitliche Ansicht die Zylinder frontal von vorne. In den Streubildern ist dementsprechend die hexagonale Ansicht der Zylinder (001-Ebene) zu sehen. Die Reflexe waren leicht verbreitert, was vermutlich auf die nicht exakte, senkrechte Ausrichtung des Röntgenstrahls auf die Probe zurückzuführen war. Dennoch waren die einzelnen Reflexe, auch die der höheren Ordnungen, deutlich im Streubild zu erkennen. Die höheren Ordnungen wiesen auf eine gute Fernordnung im Polymerfilm hin.

Durch Modellrechnungen konnten auch hier die gemessenen Streubilder gut beschrieben werden, wie in Abbildung 4.3-32 gezeigt ist. Lediglich die Intensitäten der Reflexe konnten

nicht exakt angepasst werden. Den oberen drei Simulationen wurden hexagonale Gitter zugrunde gelegt, während bei größeren Dehnungsverhältnissen (die unteren drei Bilder) ein verzerrtes, hexagonales Gitter (innenzentriert rechteckig, RecCyl) mit anisotroper Gaußverteilung als Reflexform angenommen wurde. Wie erwartet nahm die Größe der Einheitszelle a mit steigender Dehnung von 30 nm auf 67 nm (Tabelle 4.3-7), analog zum SBS_KAII Film zu. Die Größe für den Wert b nahm mit steigender Streckung ab, wie in Abbildung 4.3-24 schematisch dargestellt.

| SIS_KAI Seitlich | Gitter | Reflexform | Elementarzelle a / b | Radius R | Domäne 1/2/3 |
|----------------------|--------|------------|-------------------------|-------------|-----------------|
| λ | | | [nm] | [nm] | [nm] |
| 1.00 | HexCyl | Gauß | 30 | 13.3 | 170 |
| 1.18 | HexCyl | Gauß | 35 | 14.5 | 220 |
| 1.38 | HexCyl | Gauß | 42 | 15.5 | 220 |
| 1.58 | RecCyl | Anis. Gauß | 45 / 28 | 12.0 | 300 / 60 / 70 |
| 1.78 | RecCyl | Anis. Gauß | 51 / 28 | 13.0 | 400 / 80 / 60 |
| 2.18 | RecCyl | Anis. Gauß | 61 / 20 | 15.0 | 500 / 48 / 80 |
| 2.32 | RecCyl | Anis. Gauß | 67 / 20 | 15.0 | 500 / 50 / 80 |
| 1.00 _{rück} | HexCyl | Gauß | 33 | 14.5 | 170 |

Tabelle 4.3-7: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der seitlichen Streckung des SIS_KAI Films.

Auch der Radius R der Zylinder nahm mit steigender Dehnung zu, wie schon bei der Querstreckung des Polymerfilms gesehen werden konnte.

Die Abbildung 4.3-33 stellt die Spannungs-Dehnungskurven für die Streckung des Polymerfilms SIS_KAI dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Der Verlauf der Dehnungskurven war analog zu den Kurven des SBS_KAII Polymerfilm. Die Dehnung in y-Richtung benötigte auch hier weniger Kraft als die Längsdehnung (in x-Richtung). Allerdings musste insgesamt zur Dehnung des SIS-Film eine geringere Kraft aufgebracht werden als für den SBS-Film. Dieses lässt sich durch den geringeren Polystyrol-Anteil im SIS I Triblockcopolymer erklären, der nur 22 gew.-% beträgt und nicht 30 gew.-% wie im SBS I. Darüber hinaus wurde die Entspannung gemessen. Die Hysterese-Dehnungskurven der Quer- und seitlichen Streckung waren im Gegensatz zur Kurve der Längsdehnung sehr schmal und zeigten nur einen

schwachen Anstieg zu Beginn. Dieses entsprach einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutydien-Matrix. Die Kurve der Längsdehnung zeigte dagegen einen steilen Anstieg entsprechend einem höheren E-Modul sowie einen guten Übergang zum Fließbereich. Der stärkere Anstieg der Zug-Dehnungskurve war mit einer größeren plastischen Verformung der Probe im weiteren Verlauf einhergehend. Demzufolge war die Hystereseurve breiter und ging wie im Fall der Längsdehnung nicht auf die Ausgangslänge zurück.

Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen über die gesamte Dehnung nahezu reversibel. Äußerlich war der Film nach der Dehnung leicht weißlich verfärbt.

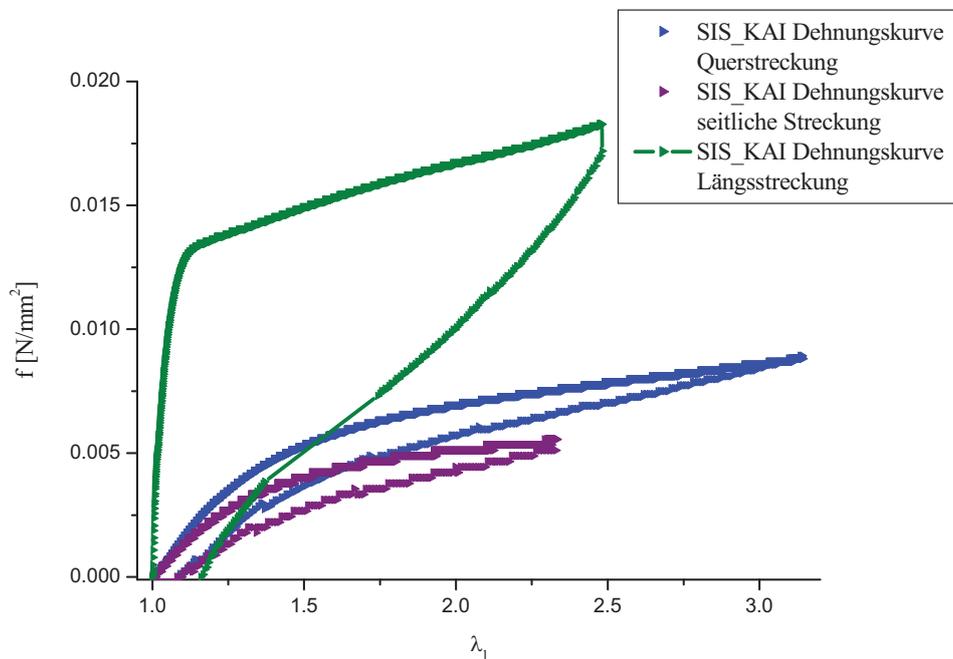


Abbildung 4.3-33: Die Spannungs-Dehnungskurven des Polymerfilms SIS_KAI für die Quer-, Längs- und seitliche Streckung.

Die Untersuchungen des SIS_KAI Film bestätigten die Szenarien, die für die SBS Filme erhalten wurden. Das beobachtete Verhalten ist somit charakteristisch für die thermoplastischen Elastomere mit Zylinderstrukturen.

4.4 Triblockcopolymerfilme mit lamellaren Strukturen

Durch das Zumischen (Blenden) mit Polystyrol Homopolymer sollte ursprünglich eine Vergrößerung des Durchmessers der PS-Zylinder bewirkt werden, um eine mechanische Verstärkung der Filme zu erreichen. Jedoch konnten nur in bestimmten Bereichen der zugemischten Menge orientierte Filme hergestellt werden. Dieses war dann der Fall, wenn ein Übergang von der hexagonalen Zylinderphase zur lamellaren Phase stattgefunden hatte. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen dementsprechend das Dehnungsverhalten einer lamellaren Phase, die durch Zumischen von Polystyrol zu SBS erhalten wurde.

4.4.1 SBS-hPS Triblockcopolymer-Blendfilm - SBS_KAIII

Die Abbildung 4.4-1 zeigt das aufgenommene Streubild des SBS_KAIII Triblockcopolymerfilms. Der Film wurde aus einer 36.0 gew.-%igen Lösung des Polymer SBS I und dem Homopolymer PS_I in Toluol hergestellt (Tabelle 6.1-1 und Tabelle 6.1-2, Kapitel 6.1). Dem Triblockcopolymer waren 15 gew.-% des Homopolymer PS_I zugefügt. Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SBS_KAIII Film war transparent, homogen verarbeitet und elastisch, jedoch steifer als die reinen SBS_KA Filme.

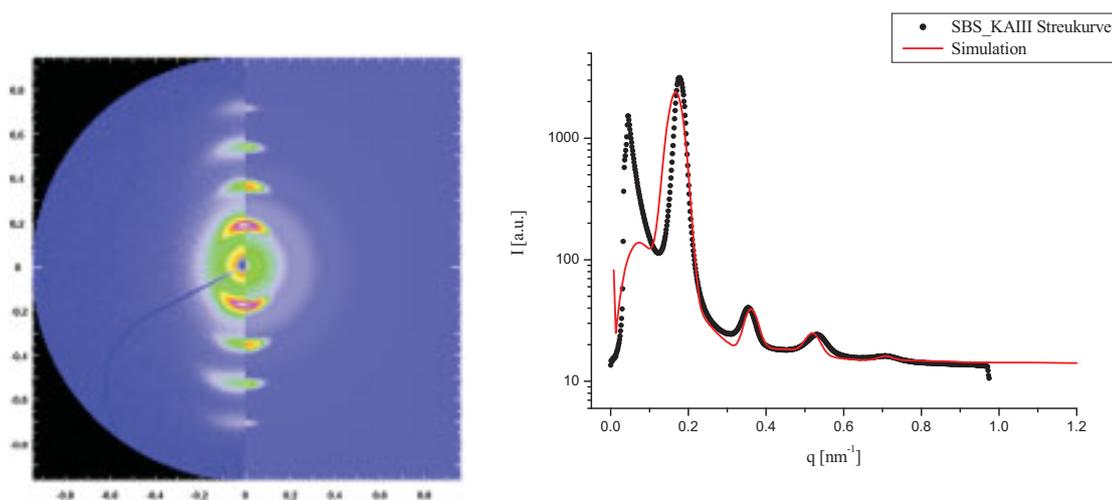


Abbildung 4.4-1: Links: Streubild des SBS_KAIII Film. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Der Film ist in Quer-Richtung eingespannt. Auf der linken Seite ist das gemessene Streubild, auf der rechten Seite die dazugehörige Simulation dargestellt. Rechts: Sektoriell gemittelte Streukurve zum linken Bild mit theoretisch, angepasster Kurve.

In dem Streubild in Abbildung 4.4-1 lässt sich eine ausgeprägte Anisotropie der darin enthaltenen Strukturen erkennen und es weist gut aufgelöste Reflexe auch höherer Ordnung auf. Diese Reflexe höherer Ordnung deuten darauf hin, dass die Strukturierung und damit die Fernordnung in der Probe gut ausgeprägt sind. Die gute Orientierung der Strukturen wird durch die sehr wohldefinierten, scharfen Reflexe gezeigt.

Zu dem gemessenen Streubild wurde über Modellrechnungen ein theoretisches Bild sowie eine theoretische Streukurve simuliert (Abbildung 4.4-1). Aus den Informationen der Simulationen konnten lamellare Strukturen (001-Ebene) in der Probe definiert werden. Die Lamellen wurden als Scheiben definiert und hatten einen Radius R von 40 nm, mit einer Standardabweichung σ_R von 0.07, eine Einheitszelle a von 35 nm und eine Schichtdicke d von 42 nm. Damit waren die simulierten Scheiben annähernd so hoch wie breit. Die radiale Domänengröße trug 240 nm, die azimutale Domänengröße 75 nm. In der Modellrechnung ließ sich allerdings nicht das gemessene Intensitätsverhältnis der Reflexe simulieren. Dieses lässt sich auf ein vereinfachtes Modell der Strukturen bei der Simulation zurückführen und konnte auch in den folgenden Streubildern beobachtet werden. Die Ausrichtung der Lamellen wurde durch den Roll-Casting-Prozess bei der Herstellung der Filme erreicht. Es ergab sich eine hohe, einheitliche Orientierung in Walzrichtung. Die Lamellen waren „senkrecht“ im Film orientiert (Abbildung 4.2-2).

Im nächsten Schritt wurde der Polymerfilm SBS_KAIII wie in den Versuchen davor gedehnt (Zugversuch, Kapitel 2.3.5). Während des Streckprozesses wurden auch hier in-situ SAXS-Untersuchungen durchgeführt, um die Veränderung der Strukturen im Film mit zunehmender Dehnung zu beobachten. Außerdem wurde die Kraft, die zur Streckung benötigt wurde, gemessen und aus den hieraus erhaltenen Daten eine Spannungs-Dehnungskurve erstellt. Die Dehnung erfolgt mit der Streckapparatur vom HASYLAB/DESY (Kapitel 7.2.4).

Zunächst wurde der Film in Quer-Richtung entlang der y -Achse wie in Kapitel 4.2 beschrieben gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 10 mm und die Breite 7.5 mm. Der Filme wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min um 50 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-2 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

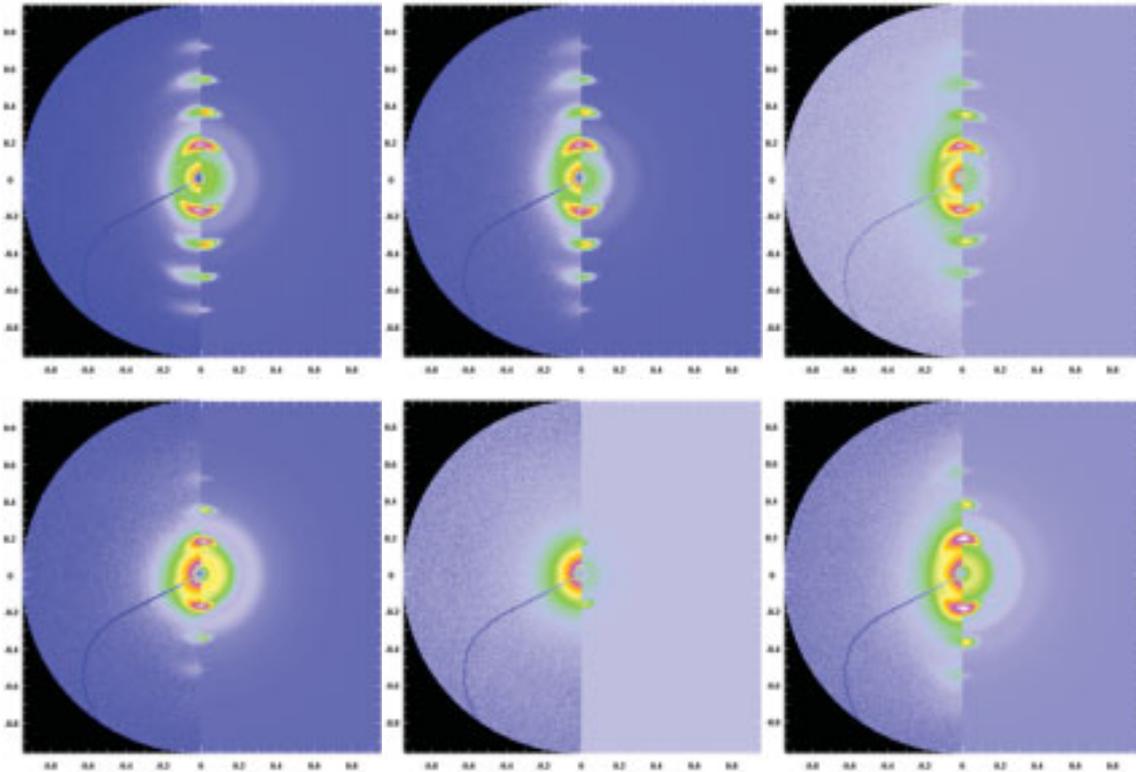


Abbildung 4.4-2: Darstellung der Querstreckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAIII. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 6.00, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten jeweils die dazugehörige Simulation abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 10 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAIII erwies sich als sehr elastisch und konnte während der Streuexperimente ohne Bruch bis auf das 5-fache gedehnt werden. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag über $\lambda = 9.00$. Dieses entsprach einer Dehnung über das 8-fache der ursprünglichen Länge. Der Film wurde jedoch nicht bis zum Bruch gestreckt. Die über die Modellrechnungen erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.4-1 angegeben.

| SBS_KAIII | Dicke d | Radius R | Elementarzelle a | rad. Domäne | Abweichung des Radius |
|----------------------|------------|-------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| λ | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | σ_R |
| 1.00 | 42 | 40 | 35.0 | 240 | 0.07 |
| 1.50 | 42 | 40 | 36.0 | 200 | 0.07 |
| 2.00 | 42 | 40 | 35.0 | 200 | 0.07 |
| 2.40 | 42 | 40 | 36.0 | 200 | 0.07 |
| 3.00 | 44 | 40 | 36.5 | 190 | 0.05 |
| 4.00 | 42 | 38 | 36.5 | 230 | 0.18 |
| 5.00 | 44 | 38 | 37.0 | 200 | 0.17 |
| 6.00 | 46 | 38 | 38.0 | 200 | 0.20 |
| 1.00 _{rück} | 44 | 40 | 33.0 | 180 | 0.13 |

Tabelle 4.4-1: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Querstreckung des SBS_KAIII Films.

Aus den Informationen der Simulation konnten erwartungsgemäß lamellare Strukturen (001-Ebene) in der Probe bestimmt werden. Durch die Streckung des Films wurde die Elementarzelle a jedoch nicht größer, was auch die Position der Reflexe in den Streubildern bestätigen, da diese mit zunehmender Dehnung nicht zu kleineren q -Werten verschoben wurden. Auch die Schichtdicke d und der Radius R der simulierten Scheiben änderte sich durch die Streckung nur wenig. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Lamellen im Film in kompakten Domänen senkrecht angeordnet vorliegen (Abbildung 4.4-9), wird durch die Streckung lediglich die Matrix zwischen den Lamellen-Stacks gedehnt und der Abstand zwischen den Domänen größer, jedoch nicht der Abstand und damit die Einheitszelle a der Lamellen bzw. Scheiben innerhalb der Domänen. Dementsprechend behielten die Reflexe der Streubilder ihre Positionen bei und verloren lediglich mit zunehmender Dehnung an Intensität. Die Intensität der Reflexe höherer Ordnung nahm bei stärkerer Dehnung ab und die Ordnung in den Domänen der Lamellen ging zunehmend verloren. Zu einer Verbreiterung der Reflexe kam es nicht, was zur Folge hatte, dass die Orientierung der Lamellen erhalten blieb. Bei sehr hohen Dehnungsverhältnissen waren keine Reflexe mehr in den Streubildern zu sehen, sondern nur noch eine amorphe Matrix. Es kommt zum Verlust der senkrechten Lamellen-Korrelationen und damit zum Verlust der Reflexe auf dem Meridian. Demzufolge rissen bei zu hoher Belastung die Domänen bzw. auch die Lamellen selber auseinander. Der annähernd konstante Verlauf des Einheitszellenverhältnisses λ_a in Abhängigkeit von der Dehnung λ_l ist in Abbildung 4.4-3 dargestellt.

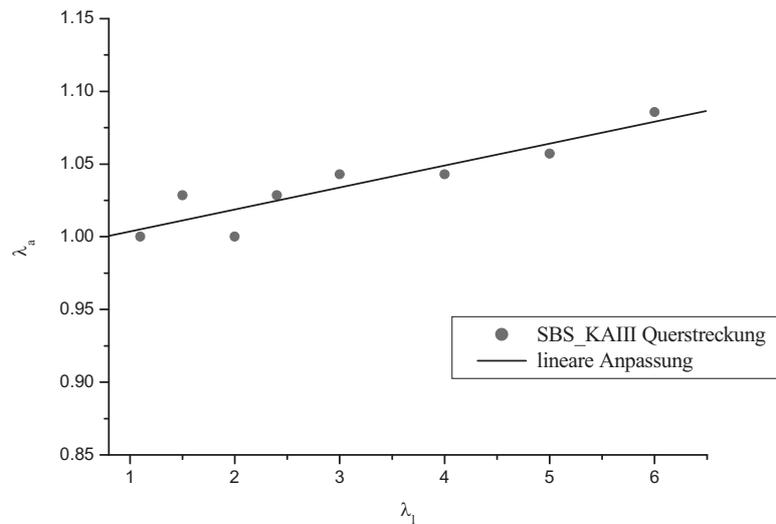


Abbildung 4.4-3: Darstellung des Einheitszellenverhältnisses λ_a gegen das Dehnungsverhältnis λ_1 der Querstreckung von SBS_KAIII. Es konnte ein linearer Kurvenverlauf angepasst werden.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-2 zeigt den Polymerfilm SBS_KAIII, der auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief nahezu reversibel. Das Streubild zeigte qualitativ die ursprünglichen Reflexe wie zu Beginn der Messung. Die Größe der Elementarzelle sowie der Radius und die Dicke hatten sich im Vergleich zur Ausgangsprobe durch den Dehnungsprozess kaum verändert. Lediglich die Intensität der Reflexe, vor allem der höheren Ordnungen, hat geringfügig abgenommen. Die Lamellen-Stacks lagen wie zu Beginn des Streckprozesses im Film vor, wobei die Ordnung der Scheiben etwas angenommen hat. Die Orientierung der Lamellen im Stapel war dagegen gut, da die Reflexe im Streubild nicht merklich verbreitert waren.

Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter wurden durch Modellrechnungen der vertikalen Schnitte, welche durch den Meridian der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, belegt. Die simulierten Kurven der Schnitte ergaben annähernd die gleichen Parameter, wie die aus den simulierten Bildern. In der Abbildung 4.4-4 sind vertikale Schnitte aus Streubildern der Querdehnung und deren Simulationen dargestellt. Die Simulationen stimmten gut mit den Schnitten übereinstimmen. Dabei änderte sich die Reflexbreite während der Dehnung kaum und die gute Strukturierung der Zylinder blieb erhalten. Lediglich die Intensität der Reflexe nahm mit zunehmender Dehnung stetig ab.

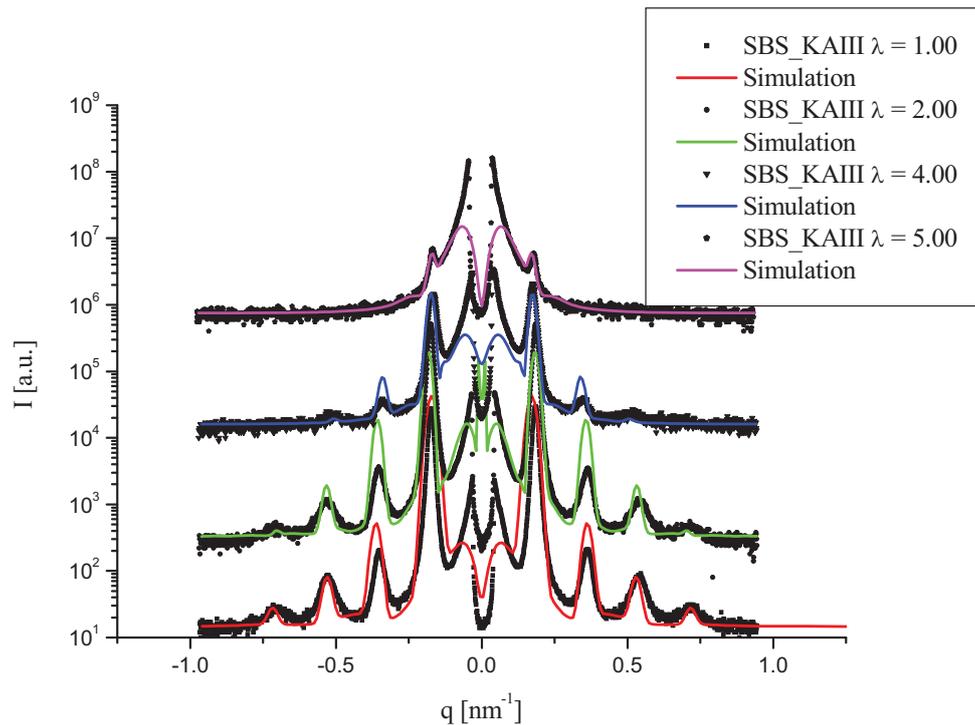


Abbildung 4.4-4: Darstellung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII. Die Dehnungsverhältnisse der entsprechenden Bilder bzw. Schnitte sind in der Legende angegeben. Die jeweils dazugehörigen simulierten Kurven sind mit eingezeichnet.

In der folgenden Abbildung sind zwei Projektionen der Lamellen während der Querstreckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

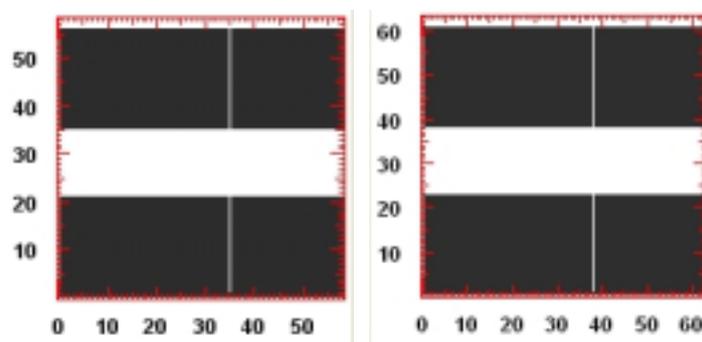


Abbildung 4.4-5: Darstellung der Lamellen-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von $\lambda = 1.00$ (links) und $\lambda = 6.00$ (rechts). Die Skalierung ist in Nanometer.

Die Projektionen zeigen sehr deutlich, dass sich mit zunehmender Dehnung die Einheitszelle (Abstand der Lamellen) sowie die Schichtdicke der Lamellen kaum verändern. Der Polymerfilm SBS_KAIII wurde in der Modellrechnung entlang der y-Achse auseinander gezogen, was wenig Einfluss auf die lamellaren Strukturen hatte.

Die Abbildung 4.4-6 stellt die Spannungs-Dehnungskurve mit exemplarischen Streubildern für die Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Die Spannungs-Hysteresekurven für die einzelnen Dehnungsverhältnisse sind in Abbildung 4.4-7 dargestellt.

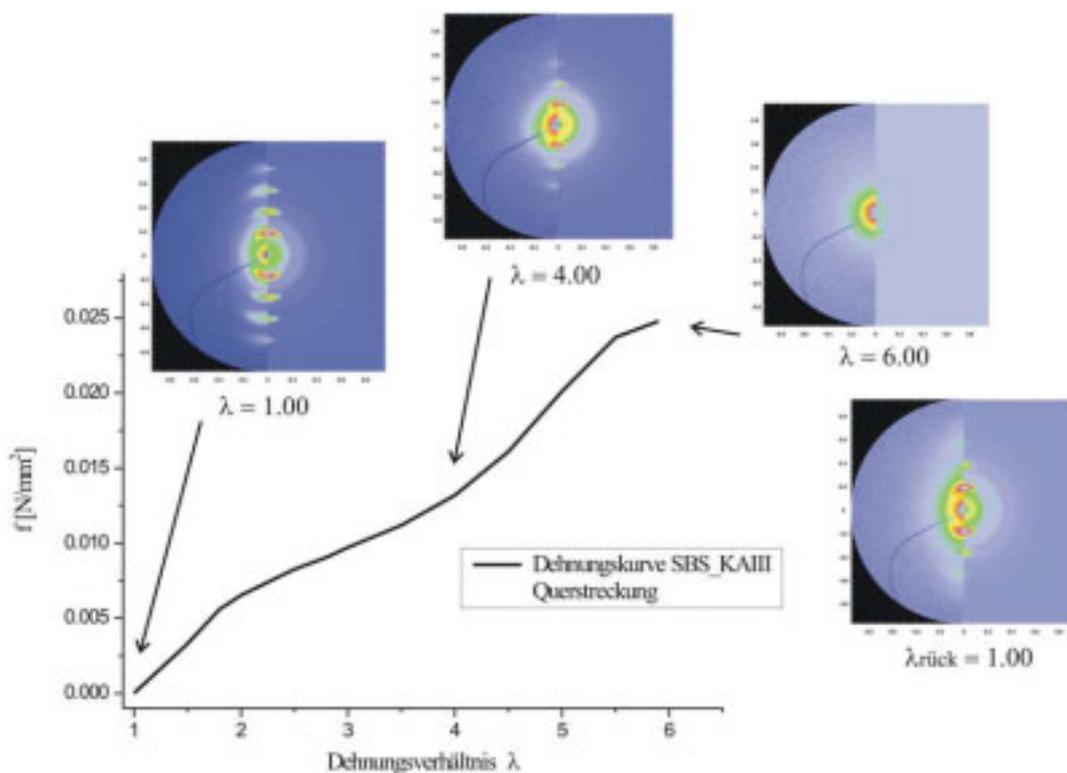


Abbildung 4.4-6: Die Spannungs-Dehnungskurve der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Die Spannungs-Dehnungskurve zeigte einen schwachen Anstieg der Zugspannung mit zunehmender Dehnung. Dieses entspricht wiederum einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutadien-Matrix. Zwischen einem Dehnungsverhalten von $\lambda = 1,00 - 4,00$ zeigte sich ein gummi-elastisches Zug-Dehnungsverhalten. Es war keine affine Deformation zu erkennen,

die Lamellenabstände blieben erhalten, was sich an den Reflexen auf dem Meridian zeigte. Diese veränderten ihre Positionen mit zunehmender Dehnung in den Streubildern nicht. Es kam vermutlich zu einem Vorbeigleiten der Lamellen-Stacks aneinander. Bei einem Dehnungsverhältnis von $\lambda = 4.00$ kam es zu einer erneuten Modulerhöhung und zum Verlust der Positionskorrelation der Lamellen. Die Reflexe auf dem Meridian verschwanden im Streubild.

Die benötigte Kraft zur Streckung des SBS_KAIII Films entsprach jedoch annähernd der für den SBS_KAI Film in Querrichtung. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Lamellenstrukturen über die gesamte dargestellte Dehnung weitestgehend reversibel.

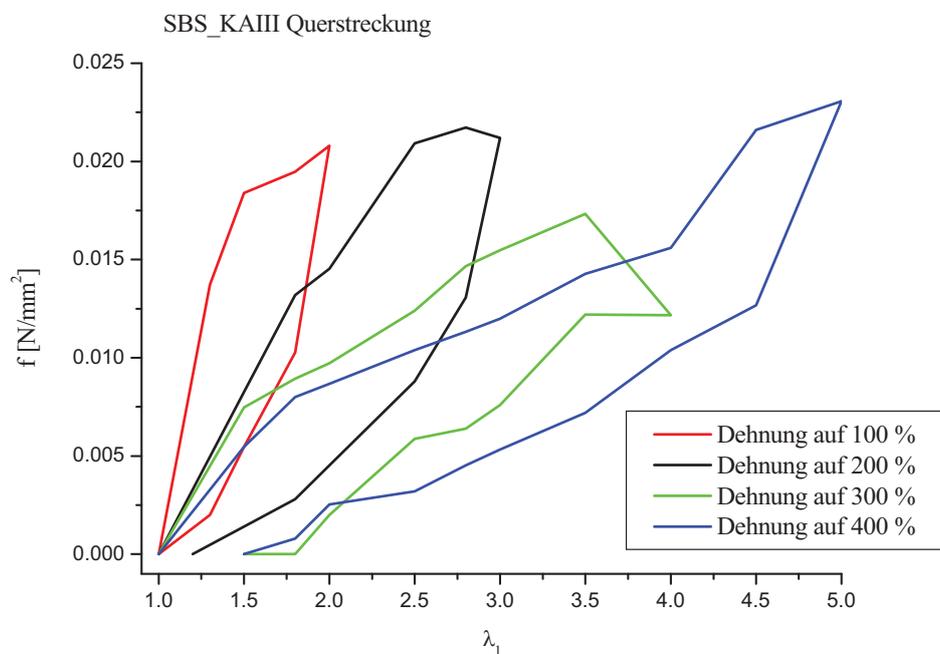


Abbildung 4.4-7: Die Spannungs-Dehnungskurven der Querstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII. Der Film wurde jeweils auf die entsprechende Länge gedehnt und anschließend entspannt, danach erfolgte die erneute Dehnung.

Die in Abbildung 4.4-7 dargestellten Spannungs-Hysteresekurven verlaufen ähnlich wie die der Querstreckung des SBS_KAII Film. Bei höheren Dehnungen ging der Polymerfilm nicht wieder auf die Ausgangslänge zurück, sondern blieb um einige Millimeter gedehnt. Außerdem ist der Polymerfilm äußerlich leicht weißlich verfärbt.

Der Polymerfilm SBS_KAIII wurde ebenfalls in Längs-Richtung entlang der x-Achse gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 10 mm und die Breite 7 mm. Der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 1.0 mm/min um 10 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-8 zeigt die während des Streckprozesses aufgenommenen Streubilder.

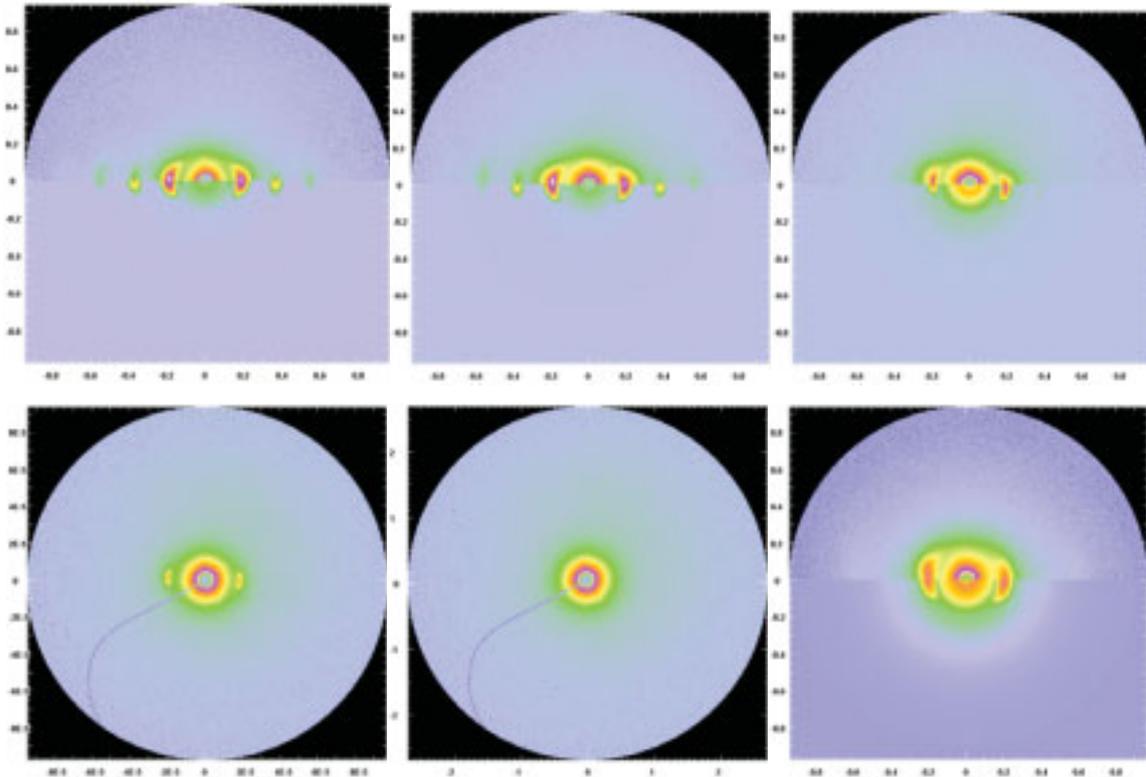


Abbildung 4.4-8: Darstellung der Längsstreckung entlang der x-Achse des Polymerfilms SBS_KAIII. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.30, 1.50, 1.70, 2.00, 1.00_{rück}. Für $\lambda = 1.00, 1.30, 1.50$ und 1.00_{rück} sind in der oberen Bildhälfte jeweils die gemessenen und in der unteren die entsprechenden simulierten Streubilder abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 10 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAIII wurde während des Streuexperiments auf das Doppelte gedehnt. Nach der Dehnung des Films um 10 mm wurden keine weiteren Streubilder aufgenommen, da keine Reflexe mehr zu sehen waren. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag bei einer Dehnung um das 5-fache ($\lambda = 6.00$). Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.4-2 dargestellt.

Aus den Informationen der Simulation der Streubilder konnten wie zu erwarten lamellare Strukturen (001-Ebene) in der Probe ausgemacht werden. Die Streubilder zeigten, wie bei der Querstreckung des SBS_KAIII Films, gut aufgelöste Reflexe auch höherer Ordnung.

| SBS KAIII | Dicke d | Radius R | Elementarzelle a | rad. Domäne | Abweichung des Radius |
|----------------------|------------|-------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| λ | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | σ_R |
| 1.00 | 42.0 | 45 | 33.5 | 150 | 0.07 |
| 1.30 | 41.0 | 43 | 32.5 | 160 | 0.07 |
| 1.50 | 41.0 | 43 | 32.5 | 180 | 0.18 |
| 1.70 | 41.0 | 43 | 32.5 | 190 | 0.20 |
| 2.00 | - | - | - | - | - |
| 1.00 _{rück} | 42.0 | 50 | 30.0 | 120 | 0.18 |

Tabelle 4.4-2: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Längsstreckung des SBS_KAIII Films.

Die Größe der Elementarzelle a nahm auch hier mit zunehmender Dehnung des Films nicht zu. Die Reflexe der Streubilder behielten ihre Positionen bei und verloren lediglich bei hohen Dehnungsverhältnissen an Intensität. Die Fernordnung der lamellaren Domänen ging demzufolge erst bei höheren Dehnungsverhältnissen verloren, die Reflexe der höheren Ordnungen verschwinden in den Streubildern. Zu einer Verbreiterung der Reflexe in den Streubildern kam es nicht, die Größe der radialen Domäne nahm sogar leicht zu, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass die Orientierung im Film erhalten blieb. Die Lamellen wurden im Polymerfilm in Längs-Richtung auseinander gezogen, wobei es erwartungsgemäß zu einer Vergrößerung der Elementarzelle sowie der Dicke d der Lamellen kommen sollte (Abbildung 4.4-9). Die Größe blieb jedoch konstant, was die Vermutung der sich bildenden Lamellendomänen unterstrich. Die einzelnen Domänen an Lamellen blieben weitgehend unverändert bzw. gedehnt, lediglich die Domänen untereinander wurden auseinander gezogen. Würden sich die Abstände der einzelnen Lamellen zueinander ändern, müsste dieses in den Streubildern zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren q-Werten führen. Dieses ist nicht der Fall, da die Abstände der Lamellen innerhalb der Domänen erhalten blieben.

Die beiden Bilder unten links in Abbildung 4.4-8 wurden nicht simuliert, da sie kaum noch Informationen für die Berechnung eines simulierten Streubildes enthielten.

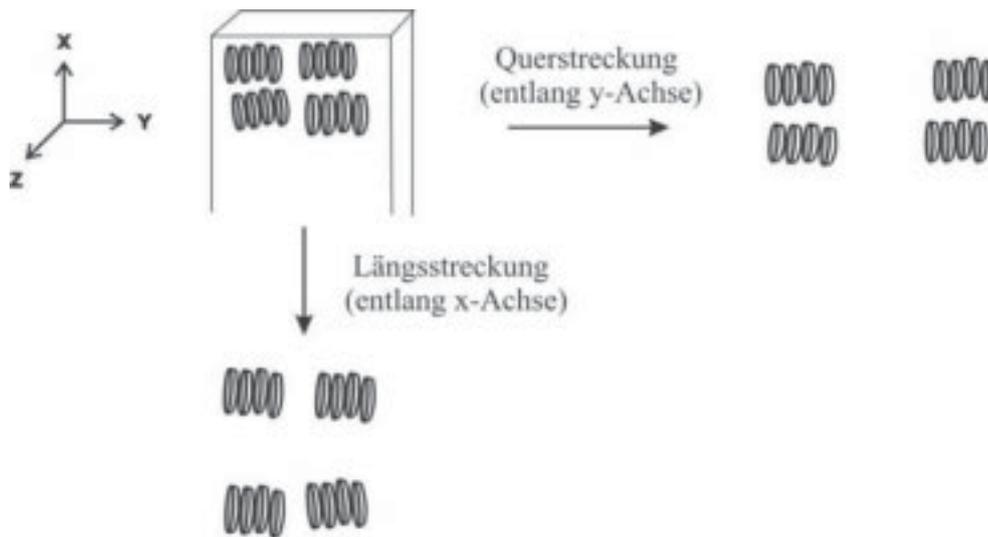


Abbildung 4.4-9: Schematische Darstellung der Quer- und Längsstreckung der Lamellenstapel bzw. der Lamellendomänen.

Bei sehr hohen Dehnungsverhältnissen waren keine Reflexe mehr in den Streubildern zu sehen, vermutlich rissen die Lamellen-Stacks bei zu hoher Belastung auseinander. Hierbei geht die Korrelation der Lamellen untereinander verloren und dementsprechend wird nur noch die amorphe Matrix vom Strahl erfasst.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-8 zeigt den Polymerfilm SBS_KAIII, der auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief deutlich weniger reversibel, als die der vorangegangenen Polymerfilme. Das Streubild zeigte den inneren Reflex wie zu Beginn der Messung, die der höheren Ordnungen waren allerdings nicht mehr zu erkennen. Die Fernordnung im Film hat deutlich abgenommen und die Domänen haben sich nur lückenhaft zurückgebildet. Die Orientierung der simulierten Scheiben im Film war schlechter, da der Reflex deutlich verbreitert war. Die Größe der Elementarzelle sowie der Radius und die Dicke haben sich im Vergleich zur Ausgangsprobe durch den Dehnungsprozess jedoch kaum verändert.

Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter wurden durch Modellrechnungen der horizontalen Schnitte, welche durch den Äquator der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, bestätigt. Die simulierten Kurven der Schnitte ergaben die gleichen Parameter, wie die aus den simulierten Streubildern.

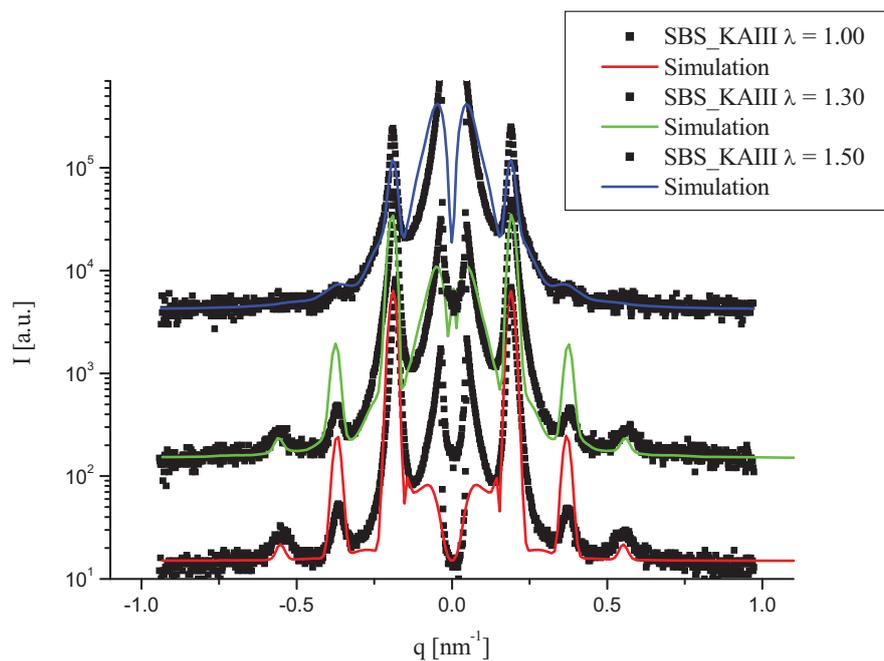


Abbildung 4.4-10: Darstellung der horizontalen Schnitte durch die Streubilder der Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII. Die Dehnungsverhältnisse der entsprechenden Bilder bzw. Schnitte sind in der Legende angegeben. Die jeweiligen simulierten Kurven sind mit eingezeichnet.

In der Abbildung 4.4-10 sind die horizontalen Schnitte aus Streubildern der Längsdehnung und deren Simulationen dargestellt. Dabei ließen sich mit guter Genauigkeit theoretisch berechnete Kurven an die gemessenen Streukurven anpassen. Die Breite der Reflexe änderte sich wie zuvor beobachtet während der Dehnung nur wenig, da die Struktur der Lamellen in den Domänen erhalten blieb. Lediglich die Intensität der Reflexe nahm mit zunehmender Dehnung stetig ab, wobei es schwierig war, die Intensitäten exakt zu simulieren.

In der folgenden Abbildung sind zwei Projektionen der Lamellen während der Querstreckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

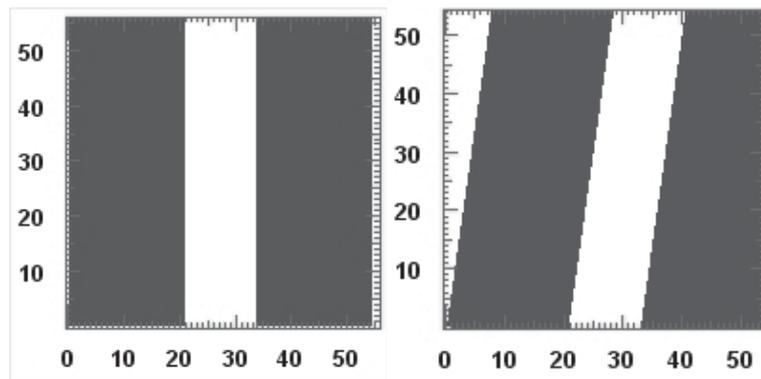


Abbildung 4.4-11: Darstellung der Lamellen-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von $\lambda = 1.00$ (links) und $\lambda = 1.50$ (rechts). Die Skalierung ist in Nanometer.

Die Projektionen zeigen sehr deutlich, dass sich mit zunehmender Dehnung die Einheitszelle (Abstand der Lamellen) sowie die Dicke der Lamellen kaum veränderten. Der Polymerfilm SBS_KAIII wurde entlang der x-Achse auseinander gezogen. Die Projektion der Lamellen bei $\lambda = 1.50$ war leicht gedreht, entsprechend den Reflexen auf dem Streubild, die ebenfalls durch den Streckprozess leicht aus der äquatorialen Achse gedreht worden sind.

Die Abbildung 4.4-12 stellt die Spannungs-Dehnungskurve für die Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm^2] aufgetragen. Mit eingetragen wurden exemplarisch Streubilder bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen.

Die dargestellte Dehnungskurve der Längsstreckung des SBS_KAIII Films zeigt analog zum SIS_KAI Film und im Gegensatz zur Querstreckung, einen starken Anstieg im Anfangsbereich im Zugdehnungsdiagramm, eine angedeutete Streckgrenze bei $\lambda = 1.10$ sowie einen konstanten Fließbereich.

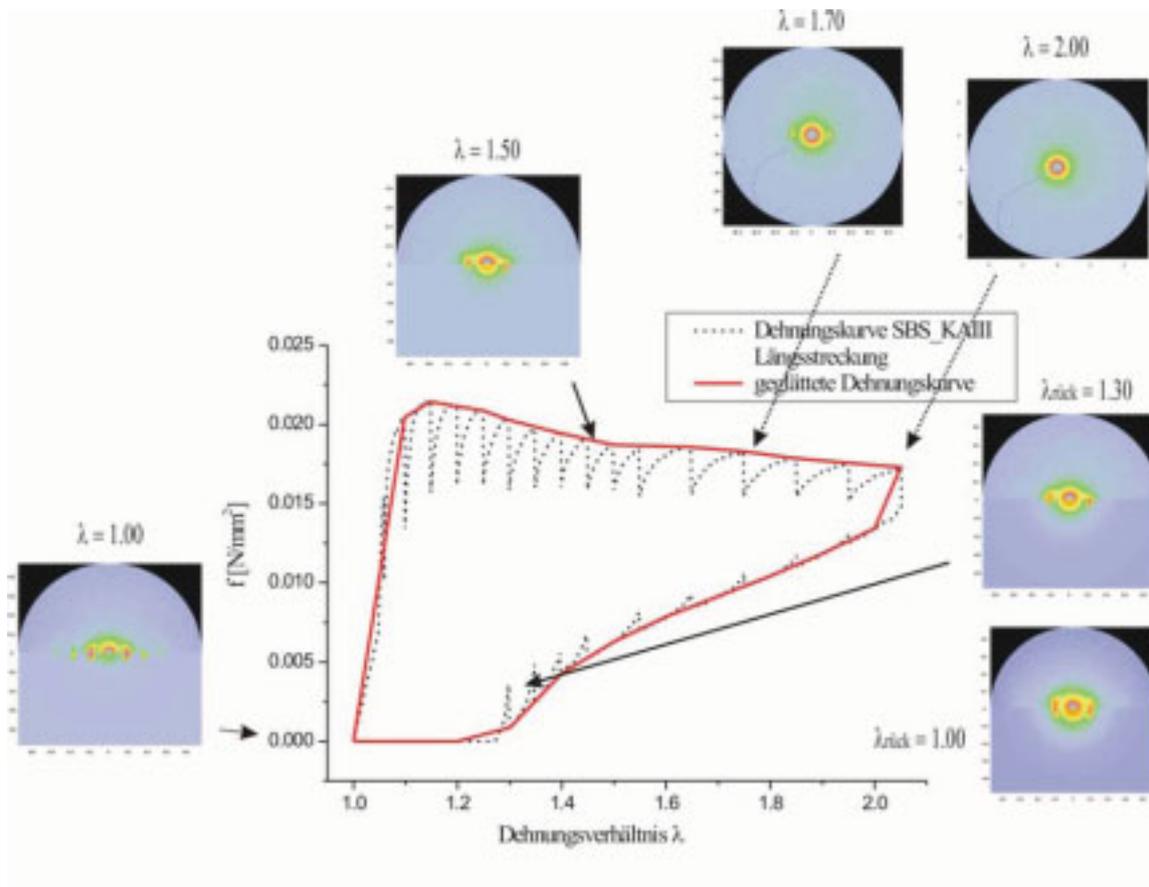


Abbildung 4.4-12: Die Spannungs-Dehnungskurve, mit geglätteter Kurve (rot), der Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAIII. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Der starke Anstieg zu Beginn entsprach einem hohen E-Modul entsprechend der Polystyrol-Lamellen und ging in den langen Bereich der viskoelastischen, plastischen Verformung über. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Kunststoff ohne Zugspannungserhöhung verstreckt, die Zugspannung nahm gering ab. Dieses Verhalten wurde von der Polybutadien-Matrix bestimmt. Es lag kein affines Dehnungsverhalten vor, die Lamellenabstände in den Filmen blieben gleich. Die Reflexe auf dem Äquator in den Streubildern behielten ihre Positionen bei. Ab einem Dehnungsverhältnis von $\lambda > 1,5$ kam es zum Zerreißen der Lamellendomänen sowie der Lamellen selber und damit zum Verlust der Lamellen-Korrelation. Die Reflexe in den Streubildern verschwanden. Es lag eine makroskopische plastische Verformung vor. Die aufzubringende Kraft für die Streckung entsprach der für die Streckung der Zylinderstrukturen des SBS_KAI Films. Der unregelmäßige Verlauf der ursprünglichen Dehnungskurve entstand durch die Entspannung des Films, da für die Aufnahme des Streubildes der Film jeweils fünf Minuten nicht gedehnt worden ist und wurde durch eine

Kurve über die Maxima geglättet. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Lamellenstrukturen über die gesamte dargestellte Dehnung weitestgehend reversibel. Der Film ging jedoch nicht vollständig auf seine ursprüngliche Länge zurück, sondern war leicht irreversible verformt.

Zusätzlich zur Quer- und Längsdehnung wurde der SBS_KAIV Film, der die gleiche Zusammensetzung wie der SBS_KAIII Film hatte, seitlich entlang der y-Achse (Kapitel 4.2) gedehnt. Der Röntgenstrahl traf dabei entlang der x-Achse auf den Film. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 15 mm und die Breite 4 mm. Der Filme wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.2 mm/min um 20 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-13 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

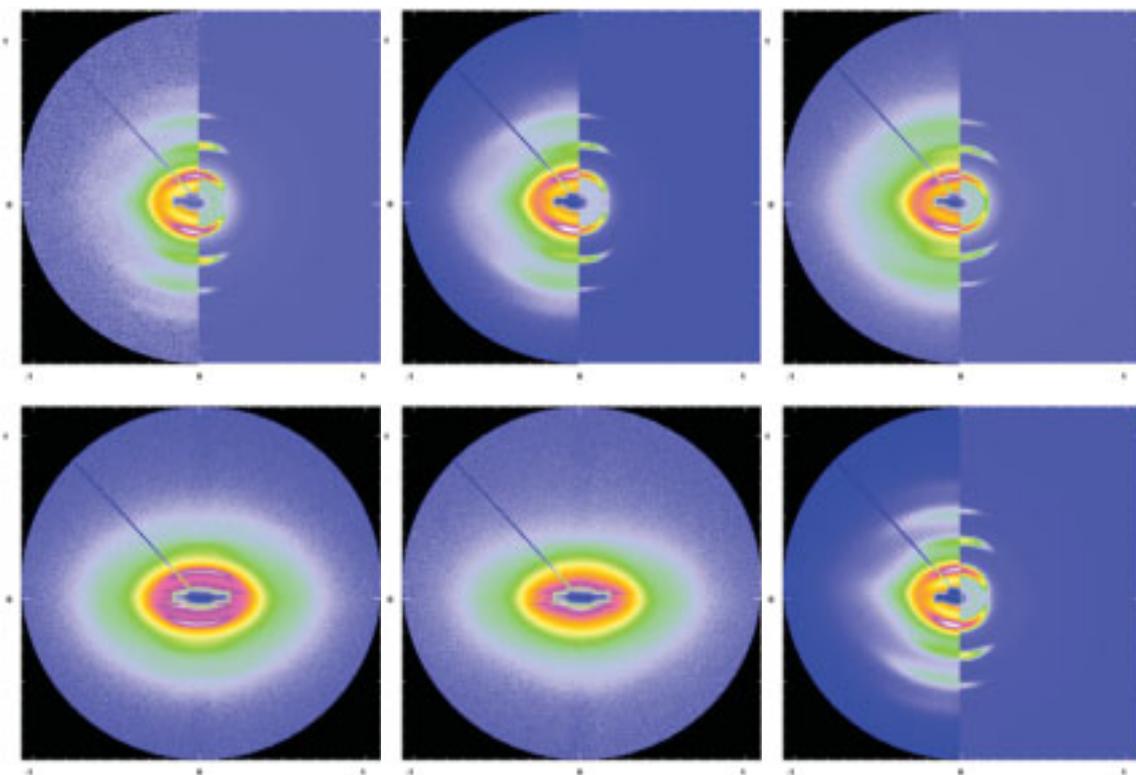


Abbildung 4.4-13: Darstellung der seitlichen Streckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAIV. Der Röntgenstrahl trifft den Film in der x-Achse. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.38, 1.98, 2.08, 2.33, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten die dazugehörige Simulation abgebildet. Für $\lambda = 2.08, 2.33$ sind die Originalstreubilder dargestellt.

Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, zeigt die seitliche Ansicht des Polymerfilms SBS_KAIV die gleichen Reflexe wie die Ansicht entlang der z-Achse. Diese Aufnahmen unterstreichen die Vermutung, dass es sich um „senkrecht“ orientierte lamellare Strukturen und keine Zylinder im Film handelt. Andernfalls müsste hier die hexagonale Anordnung der Zylinder, wie in Abbildung 4.3-21 beobachtet werden können. Die Reflexe auf den Streubildern waren leicht verbreitert, was vermutlich an der nicht exakt senkrechten Ausrichtung des Röntgenstrahls auf die Probe zurückzuführen war. Dennoch waren die einzelnen Reflexe, auch die der höheren Ordnungen, deutlich im Streubild zu erkennen. Die höheren Ordnungen wiesen dabei auf eine gute Fernordnung im Polymerfilm hin. Durch Modellrechnungen konnten die gemessenen Streubilder gut durch Lamellen (010-Ebene) beschrieben werden, wie in Abbildung 4.4-13 gezeigt ist. Lediglich die Intensitäten der Reflexe konnten nicht exakt angepasst werden. Wie erwartet blieb die Größe der Einheitszelle a annähernd konstant und nahm analog zur Quer- und Längsstreckung vom SBS_KAIII Film mit steigender Dehnung nur gering von 35.5 nm auf 38.0 nm zu. Auch der Radius von 24 nm und die Dicke der simulierten Scheibe von 27 nm änderten ihre Größe während des Streckprozesses nicht.

Auch bei der seitlichen Dehnung zeigte sich das gummi-elastische Zug-Dehnungsverhalten zu Beginn der Dehnungskurve sowie keine affine Deformation entsprechend der Querdehnung. Die Lamellen-Stacks glitten aneinander vorbei. Bei höheren Dehnungsverhältnissen kam es wieder zum Verlust der Lamellen-Korrelation und zur makroskopischen Verformung. Bei starker Dehnung waren in den Streubildern auf dem Meridian keine Reflexe mehr zu sehen ($\lambda > 2.00$).

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-13 zeigt den Polymerfilm SBS_KAIV, der wieder auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief nahezu vollständig reversibel. Das Streubild zeigte die Reflexe wie zu Beginn der Messung, was darauf hindeutete, dass die Fernordnung im Film erhalten geblieben war. Auch die Orientierung der Scheiben im Film lag noch vor, die Reflexe waren nur wenig verbreitert. Die Größe der Elementarzelle sowie der Radius und die Dicke hatten sich im Vergleich zur Ausgangsprobe durch den Dehnungsprozess nicht verändert.

4.4.1.1 Weitere SBS-hPS Triblockcopolymer-Blendfilme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Polymer-Blendfilme aus SBS bzw. SIS und Polystyrol hergestellt und vermessen. Die Güte der sich ausbildenden Lamellenstrukturen in den Polymerfilmen war stark abhängig von der zugegebenen Menge an Homopolymer sowie von der Molmasse des Homopolymers. In Abbildung 4.4-14 ist das Streubild (links) des Polymer-Blendfilm aus SBS I und 15 gew.-% des Homopolymer PS_I (36 gew.-%ige Lösung in Toluol) dargestellt. Mittels Roll-Casting wurde der Polymerfilm hergestellt.

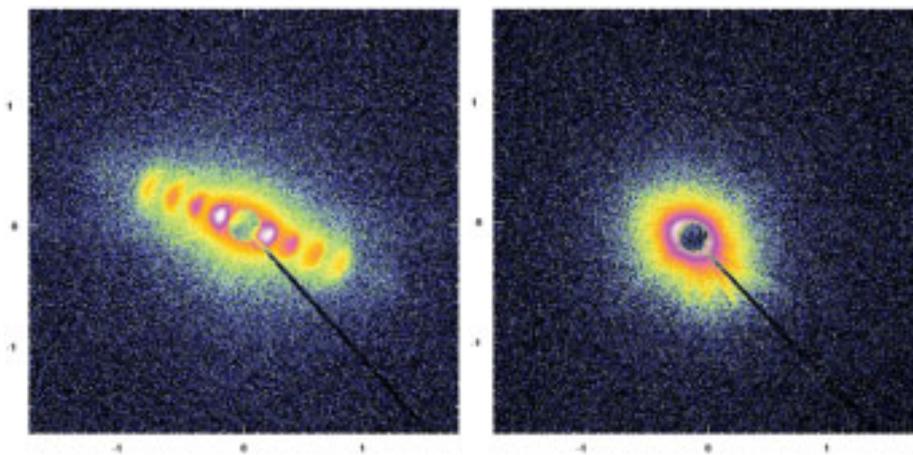


Abbildung 4.4-14: Rechts: Streubild eines SBS-hPS Films mit 15 gew.-% PS_I Homopolymer. Links: Streubild eines SBS-hPS Films mit 20 gew.-% PS_I Homopolymer. Der Röntgenstrahl trifft die Filme in der z-Achse. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Das Streubild sieht analog zu den Bildern des Polymerfilms SBS_KAIII aus. Es lag eine lamellare Struktur vor, die in eine Vorzugsrichtung orientiert war. Die Einheitszelle betrug 30 nm, der Radius der Lamellen 45 nm und die Dicke der Lamellen war 36 nm groß.

Je höher der Homopolymeranteil wurde, desto schlechter waren die Ordnung sowie die Orientierung der Lamellen im Film. In Abbildung 4.4-14 (rechts) ist das Streubild eines SBS-hPS Polymerfilms mit einem Homopolymeranteil von 20 gew.-% dargestellt. In diesem sind keine Reflexe mehr zuerkennen, da sich vermutlich aufgrund des zu hohen PS-Anteils in der Lösung keine geordneten lamellaren bzw. andere Strukturen mehr ausbilden. Für den Polymerfilm mit 25 gew.-% Homopolymer ergab sich das analoge Streubild. Demzufolge verhinderten höhere Zugaben als 15 gew.-% an PS_I Homopolymer eine Ausbildung der lamellaren Strukturen in den SBS-Filmen. Von ihrer äußeren Erscheinung waren die

Polymerfilme mit zunehmendem Homopolymeranteil wie zu erwarten fester, steifer und unelastischer.

Neben dem Homopolymer PS_I wurde auch das PS_SF (Tabelle 6.1-2, Kapitel 6.1) mit einer kleineren Molmasse für die Herstellung der Polymer-Blendfilme verwendet. Das entsprechende Streubild ist in Abbildung 4.4-15 (links) dargestellt und zeigt deutlich weniger Reflexe als das vergleichbare Streubild des SBS-hPS Films mit dem PS_I Homopolymer. Der Homopolymeranteil an PS_SF betrug hier ebenfalls 15 gew.-%, die Lamellenstrukturen im Film waren jedoch deutlich schlechter geordnet. Bei einer Zugabe von 20 gew.-% PS_SF ergab sich das analoge Streubild (Abbildung 4.4-15 - rechts) wie bei der Zugabe von PS_I Homopolymer. Die Strukturen im Film waren nicht mehr geordnet. Daraus lässt sich schließen, dass die Molmasse des zugegebenen Homopolymers entscheidend für die Ordnung und die anschließend Orientierung der Strukturen im Film war. Die Molmasse des Homopolymers sollte ähnlich der des Strukturen ausbildenden Blockes sein, in diesem Fall des Polystyrolblocks.

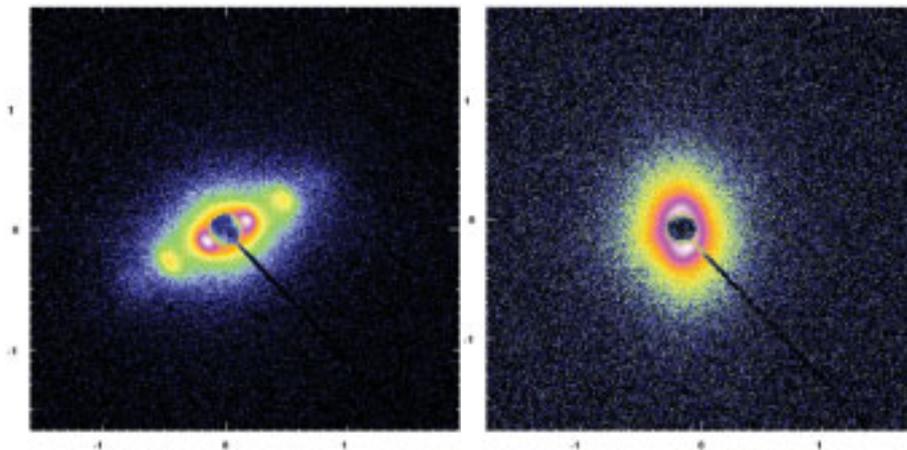


Abbildung 4.4-15: Rechts: Streubild eines SBS-hPS Films mit 15 gew.-% PS_SF Homopolymer. Links: Streubild eines SBS-hPS Films mit 20 gew.-% PS_SF Homopolymer. Der Röntgenstrahl trifft die Filme in der z-Achse. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Aus dem SIS I konnten ebenfalls gut geordnete Polymer-Blendfilme mit einem 15 gew.-%igen Anteil an Homopolymer (PS_I) hergestellt werden. Auch in diesem Fall lagen lamellare Strukturen im Polymerfilm vor (Abbildung 4.4-16), die eine Einheitszelle von 37 nm, einen Radius von 55 nm und eine Dicke von 44 nm hatten.

Die Strukturen waren sehr gut orientiert, wie die punktförmigen Reflexe zeigen.

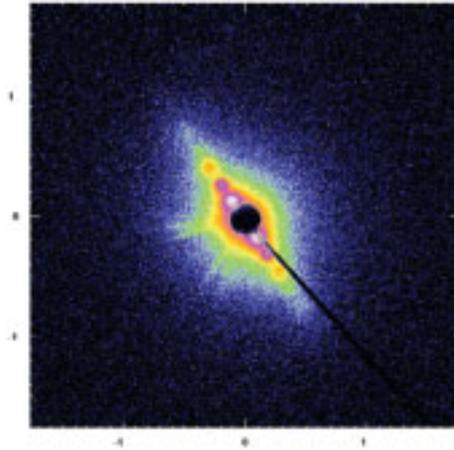


Abbildung 4.4-16: Streubild eines SIS-hPS Films mit 15 gew.-% PS_I Homopolymer. Der Röntgenstrahl trifft die Filme in der z-Achse. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Alle experimentellen Details der durchgeführten Versuche zu den Polymer-Blendfilmen sind im Anhang 7.1 aufgeführt.

4.4.2 Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerfilm - SBS_KAV

Zur Überprüfung der Ergebnisse des lamellaren SBS-hPS Blends wurden SBS Filme mit höheren Polystyrolanteilen hergestellt, die ebenfalls lamellare SBS-Systeme ausbildeten.

Ein aufgenommenes Streubild des SBS_KAV Polymerfilm wird in Abbildung 4.4-17 dargestellt. Der Film wurde aus einer 40.0 gew.-%igen Lösung des Polymer SBS D in Toluol hergestellt (Tabelle 6.1-1, Kapitel 6.1). Die Lösung wurde mittels Roll-Casting bei 80 rpm zu einem Polymerfilm verarbeitet. Der entstandene SBS_KAV Film war transparent, homogen verarbeitet und im Vergleich zu den in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 beschriebenen SBS-Filmen relativ steif.

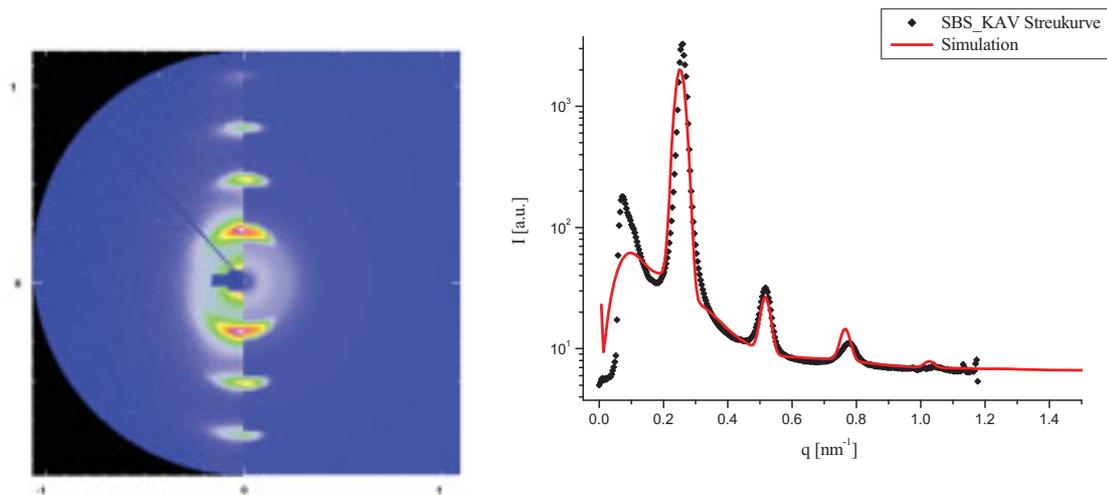


Abbildung 4.4-17: Links: Streubild des SBS_KAV Film. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Der Film ist in Quer-Richtung eingespannt. Auf der linken Bildhälfte ist das gemessene Streubild, auf der rechten die dazugehörige Simulation dargestellt. Rechts: Die sektoriell gemittelte Streukurve zum linken Bild mit theoretisch, angepasster Kurve.

Im Streubild in Abbildung 4.4-17 lässt sich eine ausgeprägte Anisotropie der darin enthaltenen Strukturen erkennen, mit gut aufgelösten Reflexe auch höherer Ordnung. Diese Reflexe höherer Ordnung deuten darauf hin, dass die Strukturierung und damit die Fernordnung in der Probe gut ausgeprägt war. Darüber hinaus lag eine gute Vorzugsorientierung der Strukturen im Film vor, wie an den sehr definierten, scharfen Reflexen im Streubild gesehen werden kann.

Zu dem gemessenen Streubild wurde über Modellrechnungen ein theoretisches Bild sowie eine theoretische Streukurve simuliert (Abbildung 4.4-17, rechts). Aus diesen Berechnungen der Simulationen konnten lamellare Strukturen (001-Ebene) in der Probe ermittelt werden. Die Lamellen hatten einen Radius R von 25 nm, eine Einheitszelle a von 24 nm und eine Dicke von 20 nm. Die radiale Domänengröße betrug 180 nm, die azimutale Domänengröße 55 nm. Wie schon in den vorherigen Simulationen gesehen, ließ sich auch hier das Intensitätsverhältnis mit den Modellrechnungen nicht vollständig simulieren. Die Ausrichtung der Lamellen wurde durch den Roll-Casting-Prozess bei der Herstellung der Filme erreicht. Es ergab sich eine hohe, einheitliche Orientierung in Walzrichtung. Die Lamellen waren ebenfalls „senkrecht“ im Film orientiert (Abbildung 4.2-2).

Ein Vergleich der lamellaren Strukturen des SBS_KAV Films mit denen des SBS_KAIII Films ergab, dass die vorliegenden Lamellen ungefähr halb so groß wie die des SBS_KAIII Films waren. Jedoch waren auch hier die Breite und die Höhe der simulierten Scheiben ähnlich groß.

Zunächst wurde der Film in Quer-Richtung entlang der y-Achse wie in Kapitel 4.2 geschrieben gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 16 mm und die Breite 5 mm. Der Filme wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min um 26 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-18 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

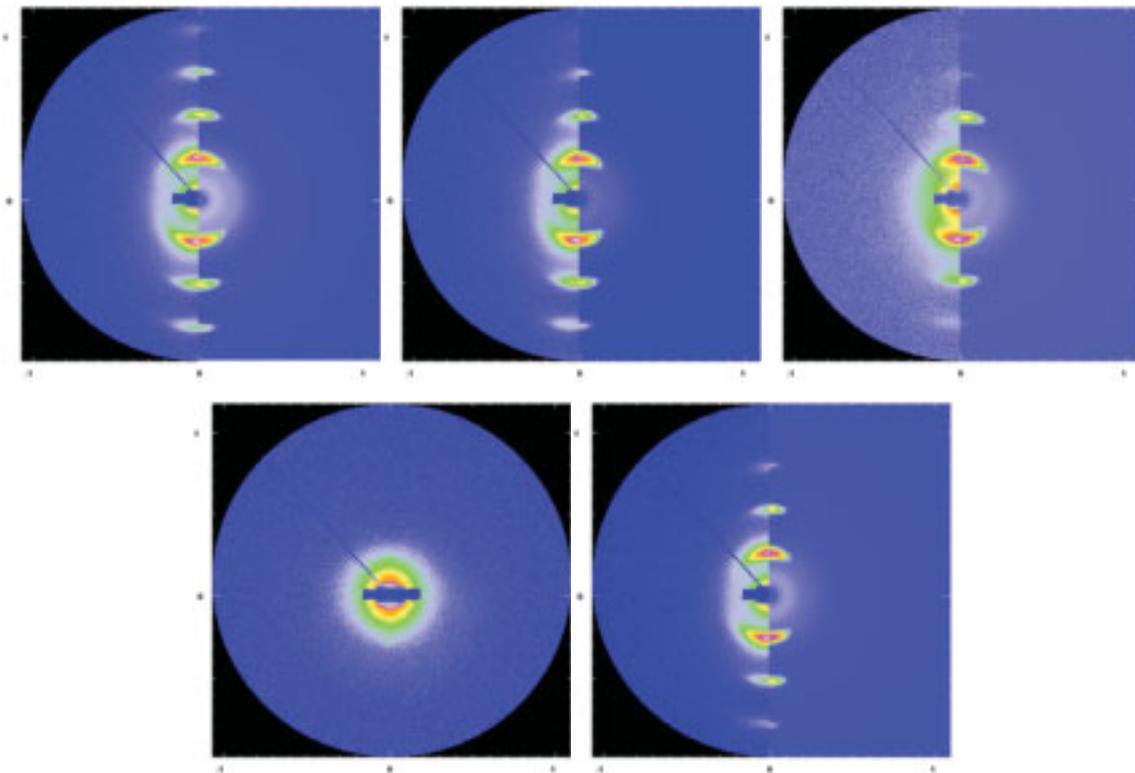


Abbildung 4.4-18: Darstellung der Querstreckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAV. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.56, 1.75, 2.13, 1.00_{rück}. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das gemessene Streubild, auf der rechten Bildhälfte die entsprechende Simulation abgebildet (Ausnahme Bild unten links – Originalstreubild). Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 16 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAV wurde während der Streuexperimente etwa auf das 1.5-fache gedehnt. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag annähernd bei einer Dehnung um das 7-fache ($\lambda = 7.88$). Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.4-3 dargestellt. Ab einem Dehnungsverhältnissen von $\lambda > 2.13$ waren keine Reflexe mehr in den Streubildern zu erkennen, dementsprechend sind auch keine Simulationen durchgeführt worden.

| SBS_KAV | Dicke d | Radius R | Elementarzelle a | rad. Domäne | Abweichung des Radius |
|----------------------|------------|-------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| λ | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | σ_R |
| 1.00 | 20.0 | 25 | 24.0 | 180 | 0.10 |
| 1.56 | 19.0 | 25 | 24.3 | 170 | 0.10 |
| 1.75 | 18.0 | 25 | 25.0 | 170 | 0.12 |
| 2.13 | - | - | - | - | - |
| 2.63 | - | - | - | - | - |
| 1.00 _{rück} | 18.0 | 22 | 23.8 | 200 | 0.12 |

Tabelle 4.4-3: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Querstreckung des SBS_KAV Films.

Die Größe der Elementarzelle a sowie der Schichtdicke d und des Radius R der Lamellen nahmen mit zunehmender Dehnung des Films nur wenig zu. Der SBS_KAV Film verhielt sich bei der Querstreckung analog zum SBS_KAIII Film. Die Reflexe auf dem Meridian in den Streubildern behielten zunächst ihre Positionen bei, verloren lediglich mit zunehmender Dehnung an Intensität und verschwanden bei hoher Dehnung vollständig. Dementsprechend ging die Positionskorrelation der Lamellen verloren. Zu einer Verbreiterung der Reflexe kam es während der Dehnung nicht, so dass die Orientierung der lamellaren Strukturen erhalten blieb.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-18 zeigt den Polymerfilm SBS_KAV, der wieder auf seine Ausgangslänge gestaucht worden ist. Die Dehnung des Films verlief vollständig reversibel. Das Streubild zeigte die ursprünglichen Reflexe wie zu Beginn der Messung. Die Größe der Elementarzelle sowie der Radius und die Dicke hatten sich im Vergleich zur Ausgangsprobe durch den Dehnungsprozess kaum verändert. Die Intensität und Größe der Reflexe war ebenfalls nach dem Streckprozess fast unverändert.

Der Polymerfilm SBS_KAV wurde ebenfalls in Längs-Richtung entlang der x-Achse gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 15 mm und die Breite 5 mm. Der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.2 mm/min um 20 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-19 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

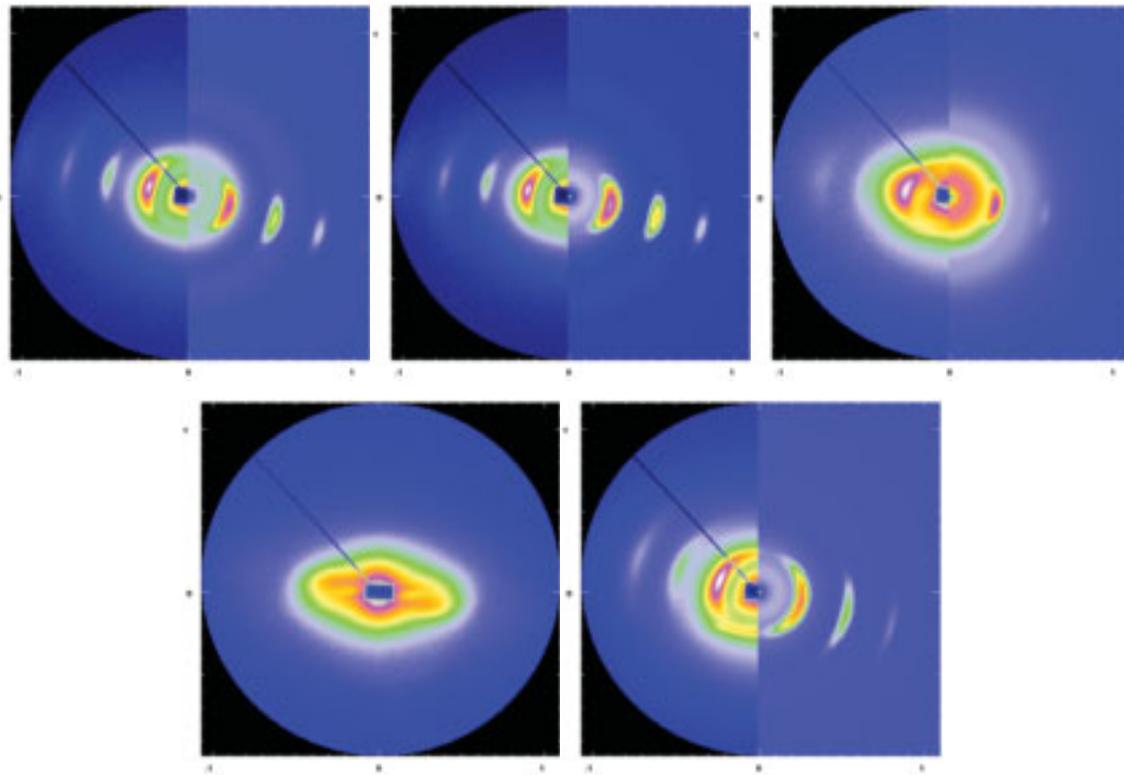


Abbildung 4.4-19: Darstellung der Längsstreckung entlang der x-Achse des Polymerfilms SBS_KAV. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.18, 1.58, 2.33, 1.00_{rück}. Für $\lambda = 1.00$, 1.18, 1.58 und 1.00_{rück} sind auf der linken Bildhälfte das gemessene Streubild, auf der rechten die entsprechende Simulation abgebildet. Auf dem letzten Bild ist der Film wieder auf seine Ursprungslänge von 15 mm gestaucht worden.

Der Polymerfilm SBS_KAV wurde während der Streuexperimente mehr als um das Doppelte ($\lambda = 2.33$) gedehnt. Die Bruchgrenze wurde nachträglich bestimmt und lag bei einer Dehnung um etwa das 6-fache ($\lambda = 7.20$). Die durch die Modellrechnungen erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.4-4 dargestellt. Bei den Dehnungsverhältnissen $\lambda = 2.33$ sind die ursprünglichen Reflexe im Streubild vollständig verschwunden und daher wurde dieses Bild nicht simuliert. Das Streubild bei $\lambda = 2.33$ in Abbildung 4.4-19 zeigt jedoch zwei neue, breite Streureflexe oberhalb und unterhalb des Meridian, vergleichbar zu den ‘‘Doppeldecker‘‘-Reflexen bei der

Längsstreckung der Zylinderstrukturen. Vermutlich rissen ab diesem Zeitpunkt nicht nur die Lamellendomänen auseinander, sondern auch die Lamellen selber. Die neuen Reflexe könnten durch den Formfaktor der vorliegenden Lamellenbruchstücke im Film hervorgerufen worden sein.

| SBS_KAV | Dicke d | Radius R | Elementarzelle a | rad. Domäne | Abweichung des Radius |
|----------------------|------------|-------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| λ | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | σ_R |
| 1.00 | 20 | 23 | 23 | 120 | 0.13 |
| 1.08 | 18 | 22 | 23 | 120 | 0.10 |
| 1.18 | 18 | 21 | 23 | 120 | 0.10 |
| 1.58 | 18 | 20 | 21 | 130 | 0.18 |
| 2.33 | - | - | - | - | - |
| 1.00 _{rück} | 18 | 20 | 23 | 140 | 0.10 |

Tabelle 4.4-4: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der Längsstreckung des SBS_KAV Films.

Die lamellaren Strukturen verhielten sich in ihrem Dehnungsverhalten in Längsrichtung analog zu dem im Polymerfilm SBS_KAIII. Die Größe der Einheitszelle a sowie der Radius R und die Lamellendicke d wurden mit zunehmender Dehnung nur unwesentlich kleiner. Die Reflexe der Streubilder behielten ihre Positionen bei und verloren lediglich mit zunehmender Dehnung an Intensität, solange bis sie völlig verschwunden waren. Auch hier kam es zum Verlust der Lamellen-Korrelation. Des Weiteren verbreiterten sich die Reflexe leicht, sodass sich die Orientierung der PS-Lamellen in eine Vorzugsrichtung verschlechterte.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-19 zeigt den Polymerfilm SBS_KAV, der wieder auf seine Ausgangslänge gestaucht worden war. Die Dehnung des Films verlief nahezu vollständig reversibel. Das Streubild zeigte die ursprünglichen Reflexe, auch die der höheren Ordnungen, gut. Es kam lediglich zu einer Verbreiterung der Reflexe, woraus folgt, dass die Orientierung der Lamellen in den Domänen etwas abgenommen hat. Aus den Streckexperimenten des SBS_KAIII Films und des SBS_KAV Films wurde deutlich, dass die Lamellendomänen nach der Querdehnung wieder besser in ihre Ausgangsstruktur zurückkehrten als nach der Längsstreckung.

Die aus den Simulationen der Streubilder erhaltenen Parameter, sowohl für die Längs- als auch die Querstreckung, wurden durch Modellrechnungen der horizontalen bzw. vertikalen Schnitte, welche durch den Äquator bzw. Meridian der entsprechenden Streubilder gelegt wurden, bestätigt.

In der Abbildung 4.4-20 sind drei Schnitte und deren Simulationen dargestellt. Die Simulationen stimmten dabei mit guter Genauigkeit mit den Schnitten der Streubilder überein.

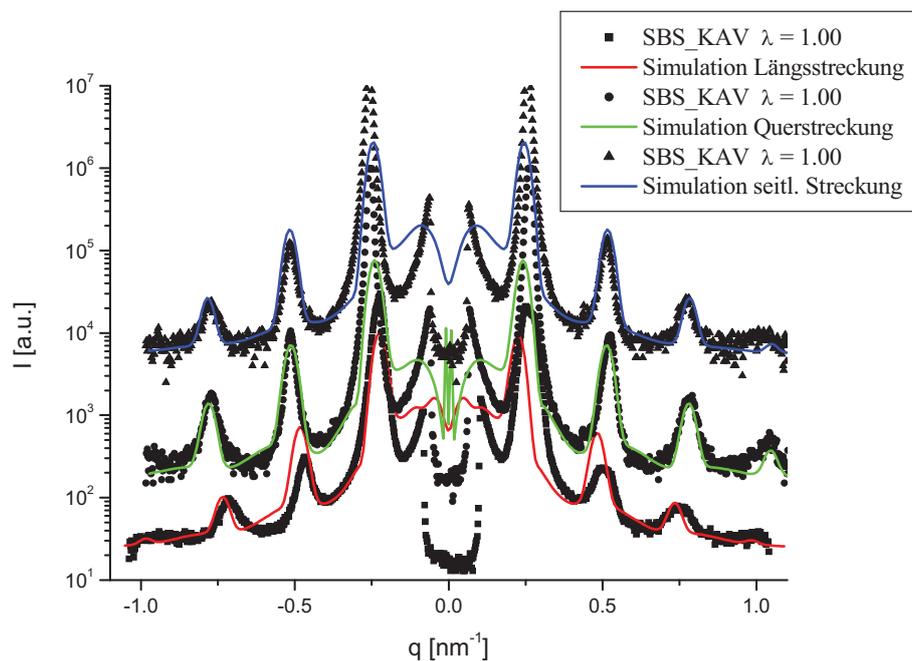


Abbildung 4.4-20: Darstellung der horizontalen und vertikalen Schnitte durch die Streubilder der Längs-, Quer- und seitlichen Streckung des Polymerfilms SBS_KAV. Die Dehnungsverhältnisse der entsprechenden Bilder bzw. Schnitte sind in der Legende angegeben. Die simulierten dazugehörigen Kurven sind mit eingezeichnet.

In der folgenden Abbildung sind zwei Projektionen der Lamellen zu Beginn der Quer- und Längsstreckung des Polymerfilms dargestellt. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe der SCATTER-Software errechnet.

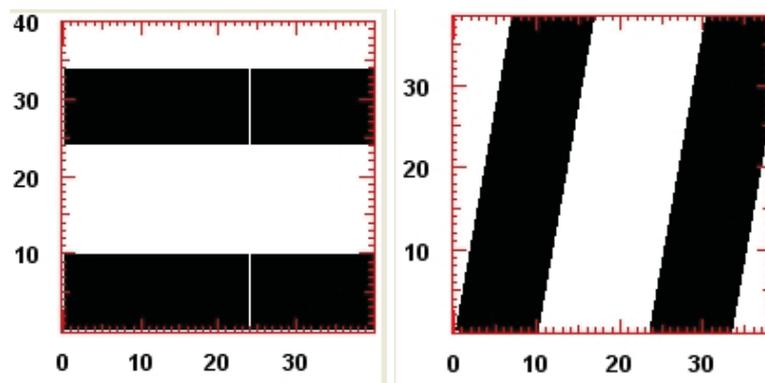


Abbildung 4.4-21: Darstellung der Lamellen-Projektionen bei den Dehnungsverhältnissen von $\lambda = 1.00$ (links) für die Quer-Richtung und $\lambda = 1.00$ (rechts) für die Längs-Richtung. Die Skalierung ist in Nanometer.

Die Abbildung 4.4-22 stellt die Spannungs-Dehnungskurven für die Quer- und Längsstreckung des Polymerfilms SBS_KAV da. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm^2] aufgetragen.

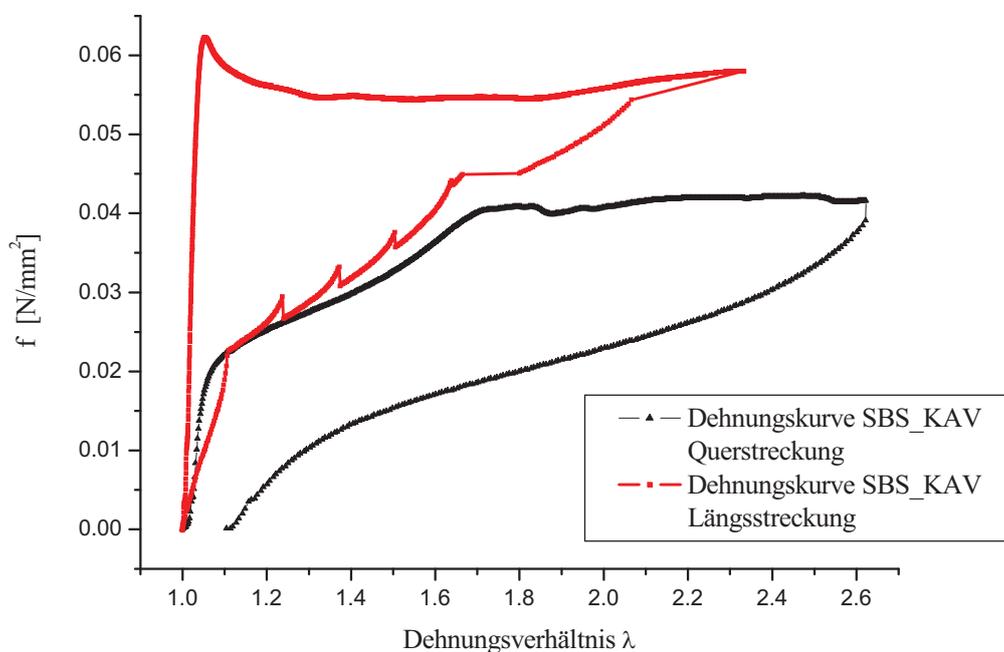


Abbildung 4.4-22: Die Spannungs-Dehnungskurven des Polymerfilms SBS_KAV für die Quer- und Längsstreckung.

Der Verlauf der Dehnungskurven war analog zu den vorherigen Dehnungskurven. Für die Längsdehnung war im Gegensatz zur Querdehnung in der Kurve ein starker Anstieg zu erkennen und eine sehr ausgeprägte Streckgrenze mit anschließendem Fließbereich, in dem die Zugspannung konstant blieb. Die Streckgrenze lag, wie bei den vorherigen Filmen, wieder bei etwa $\lambda = 1.10$ (Abbildung 4.4-12). Der steile Anstieg zu Beginn entsprach wiederum einem hohen E-Modul entsprechend der Polystyrol-Lamellen. Es liegt keine affine Deformation vor, die Reflexe in den Streubildern behielten ihre Positionen bei. In der Querdehnung ist ein schwacher Anstieg in der Zug-Dehnungskurve zu Beginn ersichtlich, was einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutadien-Matrix entsprach. Die Querdehnung benötigte dementsprechend weniger Kraft als die Längsdehnung. Wobei insgesamt zur Dehnung mehr als doppelt so viel Kraft aufgewendet werden musste, als für die vorangegangenen Filme. Durch den höheren Polystyrolanteil (43 gew.-%) im Polymerfilm ist dieser spröder und unelastischer geworden. Zur Streckung wurde dementsprechend eine höhere Kraft benötigt. Bei höheren Dehnungsverhältnissen gingen in beiden Richtungen die Lamellen-Korrelationen verloren.

Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Lamellen-Stacks über die gesamte, dargestellte Dehnung reversibel. Der Polymerfilm zeigte jedoch nach der Querstreckung äußerlich plastische Verformungserscheinungen, er ging nicht auf die Anfangslänge zurück und wies eine weißliche Trübung auf. Bei der Längsdehnung erreichte der Polymerfilm seine Ausgangslänge wieder.

Zusätzlich zur Quer- und Längsdehnung wurde der SBS_KAV Film seitlich entlang der y-Achse gedehnt. Der Röntgenstrahl traf entlang der x-Achse auf den Film. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 11 mm und die Breite 2 mm. Der Filme wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.2 mm/min um 12 mm gedehnt. Die Abbildung 4.4-23 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

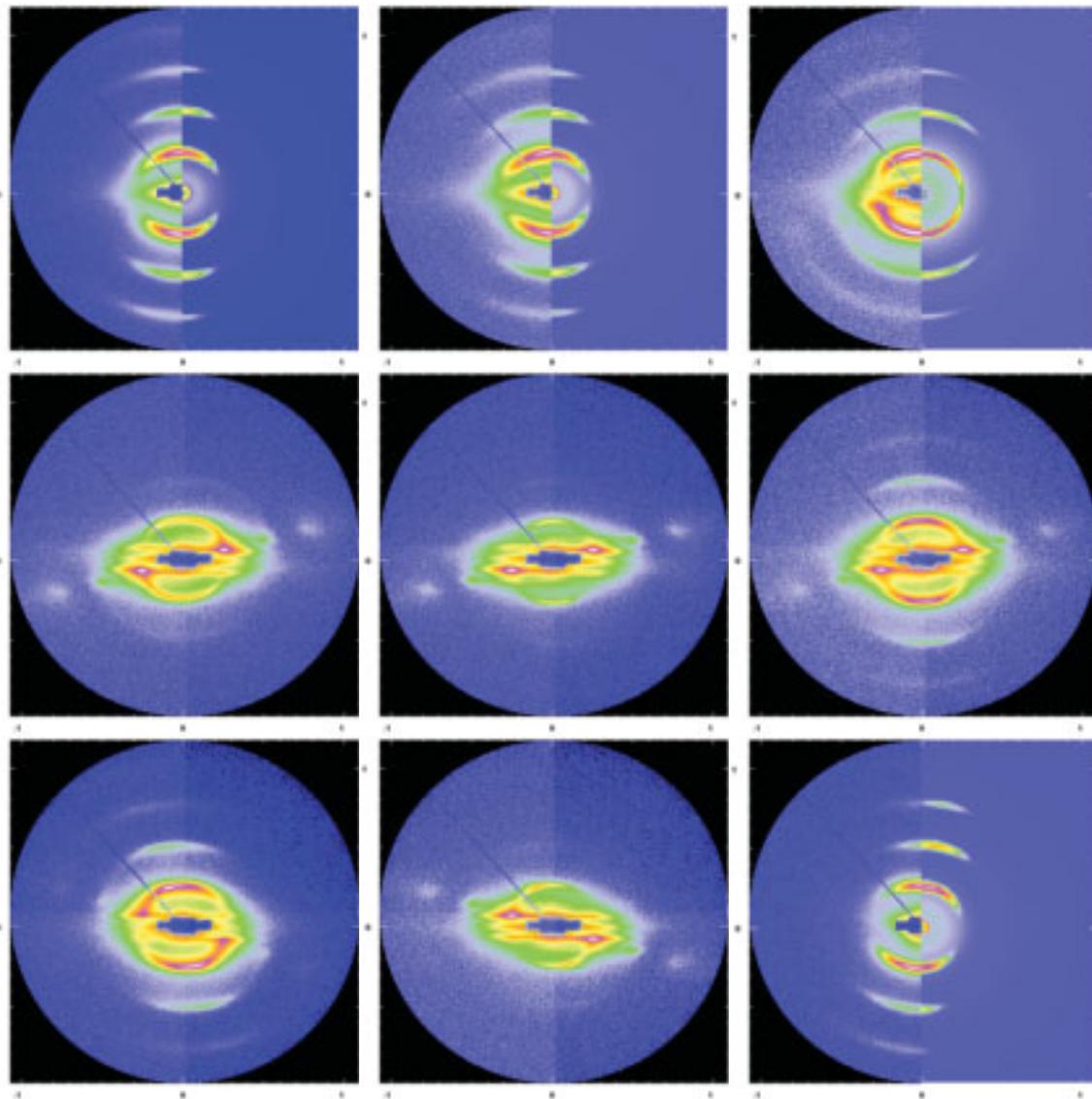


Abbildung 4.4-23: Darstellung der seitlichen Streckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_KAV. Der Röntgenstrahl trifft den Film in der x-Achse. Es sind der Reihe nach die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 1.17, 1.48, 1.59, 1.72, 1.81, 1.95, 2.10, $1.00_{\text{rück}}$. Für $\lambda = 1.00, 1.17, 1.48$ und $1.00_{\text{rück}}$ sind auf der linken Bildhälfte jeweils die gemessenen Streubilder, auf der rechten die dazugehörigen Simulationen abgebildet. Für alle anderen sind die Originalstreubilder gezeigt.

Wie in Abbildung 4.4-13 bereits dargestellt, zeigt die seitliche Ansicht des Polymerfilms SBS_KAV die gleichen Reflexe wie die Ansicht entlang der z-Achse. Diese Aufnahmen unterstrichen die Tatsache, dass es sich um „senkrecht“ orientierte lamellare Strukturen und keine Zylinder im Film handelte. Andernfalls müsste hier die hexagonale Anordnung der Zylinder, wie in Abbildung 4.3-21 zu sehen sein. Die Reflexe auf den Streubildern waren leicht verbreitert, was vermutlich an der nicht exakt senkrechten Ausrichtung des

Röntgenstrahls auf die Probe zurückzuführen war. Dennoch waren die einzelnen Reflexe, auch die der höheren Ordnungen, deutlich im Streubild zu erkennen. Die höheren Ordnungen wiesen dabei auf eine gute Fernordnung im Polymerfilm hin. Durch Modellrechnungen konnten die gemessenen Streubilder bei geringen Dehnungsverhältnissen gut durch Lamellen (010-Ebene) beschrieben werden, wie in Abbildung 4.4-23 (obere Reihe) gezeigt ist. Lediglich die Intensitäten der Reflexe konnten auch hier nicht exakt angepasst werden. Wie erwartet blieb die Größe der Einheitszelle a mit 24.5 nm fast konstant und stieg analog zur Quer- und Längsstreckung von SBS_KAV und zur seitlichen Streckung des SBS_KAIII Films mit zunehmender Dehnung nicht an. Auch der Radius mit 25 nm und die Dicke der simulierten Scheibe mit 19 nm änderten ihre Größe nicht während des Streckprozesses (siehe Tabelle 4.4-5). Im weiteren Verlauf verschwanden die Reflexe der höheren Ordnungen auf dem Meridian in den Streubildern. Im nicht-linearen Streckbereich, bei höheren Dehnungsverhältnissen, zeigte der Film ein neues Verhalten. Es bildeten sich neue Reflexe sehr dicht am Primärstrahlfänger aus. Diese Reflexe könnten vom Formfaktor der Lamellen in den zerreißen Domänen hervorgerufen werden. Der Abstand der Reflexe vom Primärstrahlfänger würde hierbei die Dicke der Scheiben angeben. Diese würde mit zunehmender Dehnung größer werden. Die Simulation der Reflexe ergab demnach einen Wert von 60 nm für die Dicke der Lamellen ($\lambda = 2.10$). Weiter bildeten sich scharfe Reflexe auf einer Linie zu beiden Seiten des Primärstrahlfängers aus, die aus der Äquatorebene herausgedreht waren. Vermutlich orientieren sich die nun lang gezogenen Lamellendomänen, dicht nebeneinander in Streckrichtung und ergaben ein den Zylindern ähnliches Streubild (nebeneinander liegende Zylinder). Hierbei waren die Lamellendomänen nach links und rechts aus der vertikalen Achse herausgedreht und ergaben die in den Streubildern sichtbaren Reflexe. Aufgrund von Inhomogenitäten im Film und daraus resultierenden unterschiedlich, angreifenden Kräften in der Probe, könnte sich die Ausrichtung aus der Vertikalen im Verlauf der Dehnung ändern ($\lambda_{\text{rück}} = 1.00$).

| SBS_KAV | Dicke d | Radius R | Elementarzelle a | rad. Domäne | Abweichung des Radius |
|----------------------|------------|-------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| λ | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | σ_R |
| 1.00 | 18 | 25 | 24.2 | 210 | 0.05 |
| 1.17 | 19 | 25 | 25.0 | 190 | 0.05 |
| 1.35 | 19 | 25 | 24.5 | 180 | 0.10 |
| 1.48 | 19 | 23 | 24.5 | 250 | 0.08 |
| 1.59 | - | - | - | - | - |
| 1.00 _{rück} | 18 | 25 | 24.2 | 220 | 0.05 |

Tabelle 4.4-5: Übersicht der über Modellrechnungen ermittelten Parameter bei der seitliche Streckung im linearen Bereich des SBS_KAV Films.

Das letzte Streubild in Abbildung 4.4-23 zeigt den Polymerfilm SBS_KAV, der wieder auf seine Ausgangslänge gestaucht worden war. Die Dehnung des Films verlief vollständig reversibel, da das Streubild die Reflexe wie zu Beginn der Messung zeigte. Die Anzahl und Form der Reflexe war gleich geblieben sowie die Parameter des simulierten Streubildes.

Die Abbildung 4.4-24 stellt die Spannungs-Dehnungskurven für die seitliche Streckung des Polymerfilms SBS_KAV dar. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm²] aufgetragen. Mit eingetragen sind exemplarische Streubilder bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen.

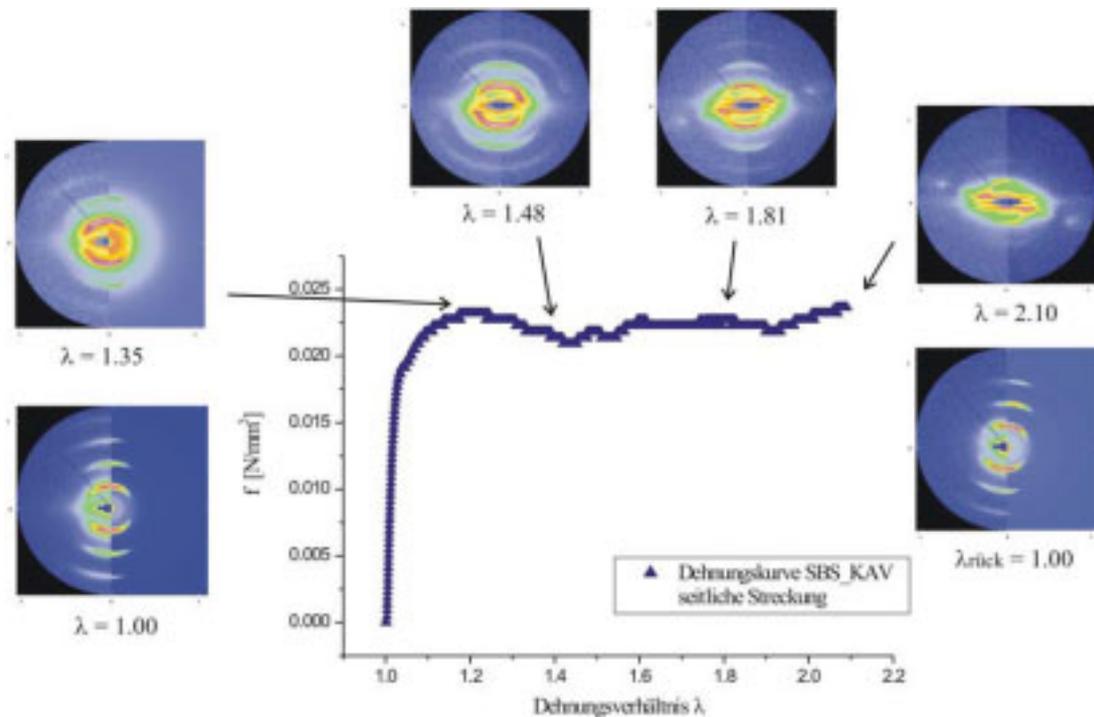


Abbildung 4.4-24: Die Spannungs-Dehnungskurve der seitlichen Streckung des Polymerfilms SBS_KAV. Zu einzelnen Datenpaaren sind die entsprechenden Streubilder gezeigt.

Die Dehnungskurve der seitlichen Streckung zeigt anders als die Dehnungskurve der seitlichen Dehnung vom SBS_KAII Film (Abbildung 4.3-27) einen steileren Anfangsbereich sowie eine Streckgrenze bei $\lambda = 1.2$ und einen ausgedehnten Fließbereich. Auch hier musste im Vergleich zu den vorherigen Filmen doppelt so viel Kraft zur Dehnung aufgewendet werden. Im Fließbereich wurde ein Plateau erreicht, bei dem die weitere Verstreckung des Polymerfilms ohne wesentliche Zunahme der Zugspannung ablief.

Im Streckbereich ab einem Dehnungsverhältnis von $\lambda = 2.00$, nach der Überschreitung der Streckgrenze, bildeten sich allmählich die länglichen Reflexe dicht am Primärstrahl aus sowie die Reflexe, die aus der Äquatorebene herausgedreht waren. Zu diesem Zeitpunkt begann das Zerreißen der Lamellen-Stacks und dementsprechend kam es zum Verlust der ursprünglichen Lamellen-Korrelationen. Die neuen Reflexe deuten jedoch auf sich neu ausbildende Korrelationen zwischen den reißenden Domänen hin. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden lamellaren Strukturen über die gesamte Dehnung reversibel. Das Verhalten des SBS_KAV Filme stimmte gut mit dem des SBS-hPS Polymerblendfilms überein.

4.5 Triblockcopolymerfilme mit neuen Strukturen

Neben der üblichen Herstellung der SBS und SIS Polymerfilme in Toluol wurden auch andere Lösungsmittel zur Filmherstellung im Rahmen dieser Arbeit überprüft. In der Tabelle im Anhang 7.1 sind die gewählten Lösungsmittel sowie die erhaltenen Strukturen im Film wiedergegeben.

In Abbildung 4.5-1 sind die Streubilder des Polymerfilm hergestellt aus SBS I in Cumol (36 gew.-%) dargestellt.

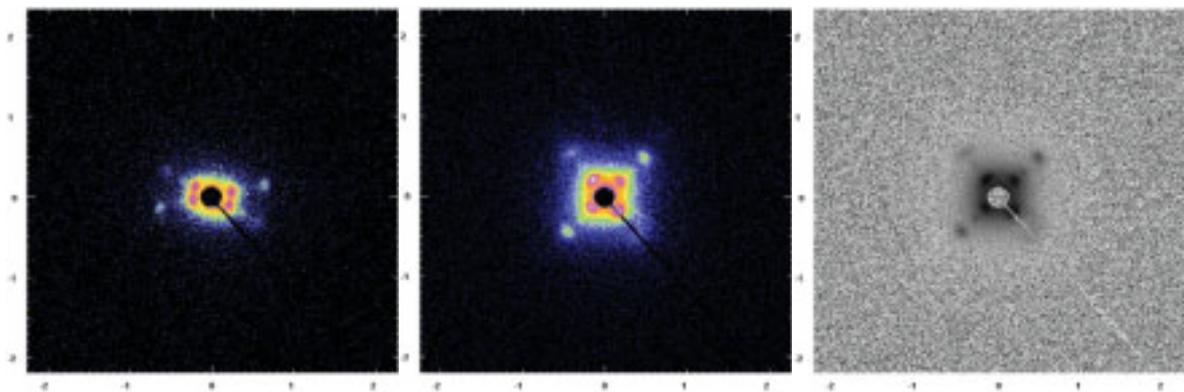


Abbildung 4.5-1: Streubilder des SBS-Film in Cumol (36 gew.-%). Der Röntgenstrahl trifft den Film in der z-Achse. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Die vorliegenden Strukturen erstreckten sich über den gesamten Polymerfilm. Die Streureflexe waren scharf und bildeten ein Quadrat aus. Im rechten Streubild war deutlich eine höhere Ordnung zusehen. Die Vermutung einer guten Fernordnung im Film lag damit Nahe. Die vorliegenden Strukturen konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht identifiziert bzw. die vorliegenden Streubilder nicht simuliert werden.

4.6 Nanokomposit-Filme

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Nanokomposit-Filme aus SBS I hergestellt. Das Ziel hierbei war, mit Polystyrol funktionalisierte Nanopartikel in die Zylinderstrukturen des Polymerfilms einzubringen. Hierfür wurden unterschiedliche FeO_x -PS-Partikel (Tabelle 6.1-3, Kapitel 6.1) verwendet, welche sich in ihrer Größe sowie der Länge der Polystyrol-Liganden unterschieden. Für die Nanokomposit-Filme wurden 30 gew.-%ige Lösungen aus SBS I in Toluol hergestellt, mit variierenden Mengen an Nanopartikeln vermischt und mittels Roll-Casting zum Polymerfilm verarbeitet.

In Abbildung 4.6-1 ist der Nanokomposit-Film SBS_NAI mit einem 10 gew.-%igen Anteil an FeO_x -PS-Partikeln (Giga03_1) dargestellt. Die kugelförmigen Partikel haben einen Radius von 2.78 nm und sind mit einem Polystyrol-Liganden mit einer Molmasse von $M = 9000 \text{ g/mol}$ funktionalisiert.

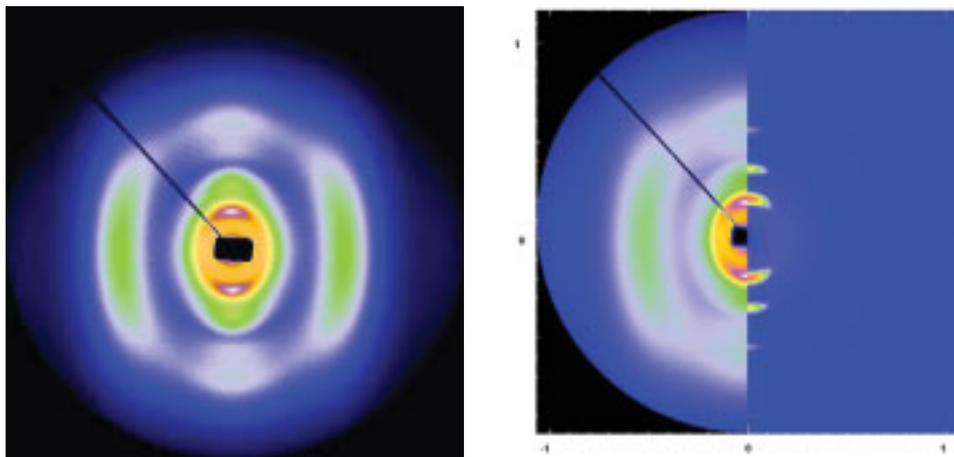


Abbildung 4.6-1: Streubild des SBS_NAI Film. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in $q \text{ [nm}^{-1}\text{]}$ von -1.1 bis 1.1 nm^{-1} (links). Der Film ist in Quer-Richtung eingespannt. Im rechten Bild ist auf der rechten Bildhälfte die Simulation abgebildet.

Das zweidimensionale Streubild zeigt gut aufgelöste Reflexe, auch höhere Ordnungen, auf dem Meridian. Diese Reflexe höherer Ordnung deuten darauf hin, dass die Fernordnung in der Probe ebenso gut ausgeprägt war wie bei den reinen SBS-Filmen in den vorherigen Kapiteln. Darüber hinaus waren die Reflexe auf dem Meridian nur wenig verbreitert. Es lag somit eine gute Vorzugsorientierung der Strukturen im Film vor. Aus den Informationen der Simulation

konnte das Vorliegen von hexagonal angeordneten Zylindermizellen (010-Ebene) in der Probe bestätigt werden. Die Polystyrol-Zylinder hatten einen Radius von 9.8 nm und eine Einheitszelle von 34.5 nm.

Die breiten Reflexe im Streubild parallel zum Meridian wurden von den FeO_x-PS-Partikeln hervorgerufen. Die Reflexe wiesen auf einen äquidistanten Abstand der Teilchen im Polymerfilm hin bzw. in den Zylindermizellen. Der Abstand der Reflexe vom Primärstrahl gab den Abstand der Teilchen zueinander wieder. Dieser konnte sehr einfach über die Daten der Streukurve berechnet werden. Mit der Formel $s = \frac{q}{2\pi}$ ergab sich mit dem q-Wert von 0.55 nm⁻¹ (Formfaktor der Nanopartikel - Abbildung 4.6-2) für $s = 0.0875$ nm⁻¹. Aus der Beziehung $d = \frac{1}{s}$ ergab sich für den Abstand_{Kern-Kern} d der Eisenoxid-Nanopartikel ein Wert von d = 11.43 nm. Wird nun der doppelte Radius (R_{Partikel} = 2.75 nm) der Partikel abgezogen ergibt sich ein Abstand zwischen den Eisenoxid-Nanopartikeln in den PS-Zylindern von etwa 6 nm (D₁).

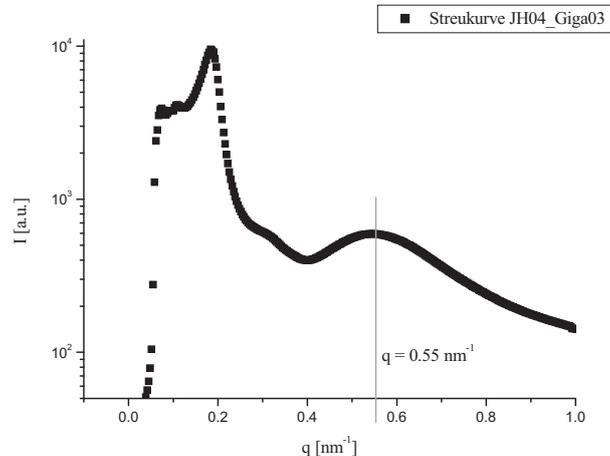


Abbildung 4.6-2: Streukurve des SBS_NAI Nanokomposit-Films. Der q-Wert des breiten Reflexes parallel zum Meridian im Streubild (Formfaktor-Nanopartikel) ist eingezeichnet.

Die Eisenoxid-Nanopartikel haben sich in äquidistanten Abständen von 6 nm in die PS-Zylinder eingelagert (Abbildung 4.6-3).

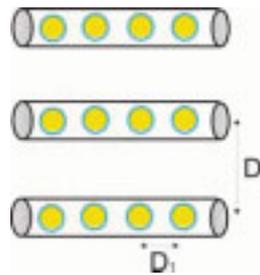


Abbildung 4.6-3: Schematische Darstellung der Anordnung der Eisenoxidpartikel in den PS-Zylindern des SBS_NAI Film. D_1 gibt den Abstand der Nanopartikel zueinander wieder (breiter Reflex), D_2 den Abstand der Zylinder zueinander (typischen Reflexe am Meridian, Einheitszelle).

Die Konzentration der zugegebenen Nanopartikel war bei der Einlagerung der Teilchen in die PS-Zylinder ein wichtiger Faktor. Die Abbildung 4.6-4 zeigt die Streubilder der Nanokomposit-Filme mit 7, 12 und 33 gew.-% an funktionalisierten Eisenoxid-Nanopartikeln (Giga03_1).

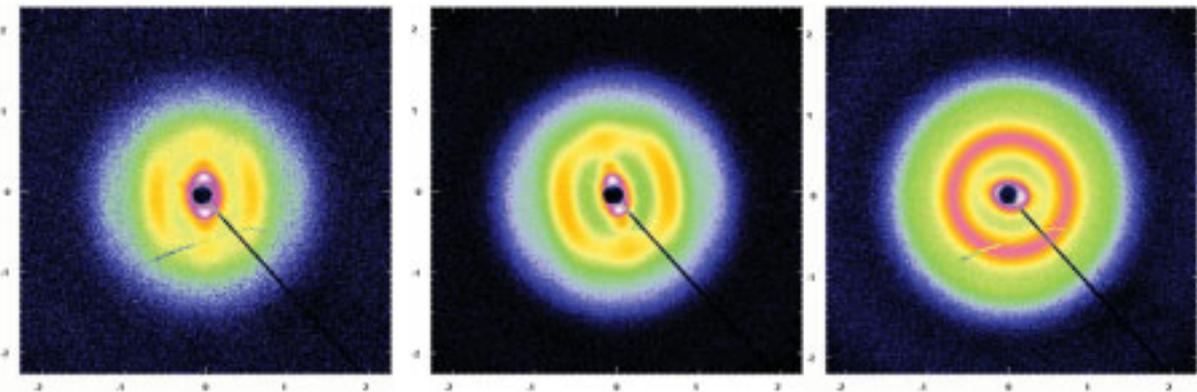


Abbildung 4.6-4: Streubilder der Nanokomposit-Filme aus SBS mit den Konzentrationen an PS-funktionalisierten Eisenoxid-Nanopartikeln (Giga03_1): 7 Gew.-% (links), 12 Gew.-% (mitte), 33 Gew.-% (rechts). Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Bei den Konzentrationen von 7 und 12 gew.-% der PS-funktionalisierten FeO_x -Partikel in den Nanokomposit-Filmen waren sowohl die Zylinderreflexe auf dem Meridian als auch die Reflexe der Nanopartikel parallel zum Meridian noch sichtbar. Bei höheren Konzentrationen brachen die Strukturen zusammen, es war lediglich ein Streuring in den Streubildern zu sehen. Die Nanopartikel haben vermutlich ein schlecht geordnetes Übergitter ausgebildet. Die

PS-Zylinderstrukturen in der Lösung waren zusammengebrochen, da sich durch die Zugabe der funktionalisierten Nanoteilchen der Polystyrol-Anteil im Film zu stark erhöht hat. Das Polystyrol lagt nun um die mit PS-funktionalisierten FeO_x -Partikel, welche das Gitter in der Polybutadien-Matrix ausbilden, herum.

Neben der Konzentration der Nanopartikel in der Polymerlösung war ebenfalls die Größe der Teilchen (Radius R) sowie die Molmasse der Polystyrol-Liganden entscheidend für die Einlagerung in die PS-Zylinder. Die Abbildung 4.6-5 zeigt das Streubild des Nanokomposit-Films SBS_NAII aus SBS I und 10 gew.-% Giga03_2 Nanopartikel, die einen deutlich kleineren PS-Liganden tragen als die Giga03_1 Partikel (Tabelle 6.1-3).

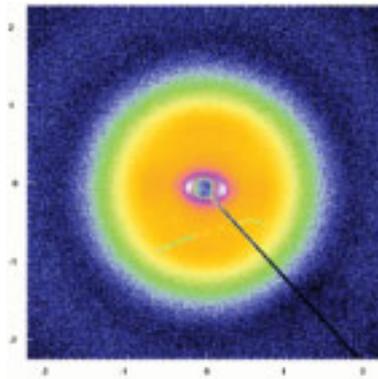


Abbildung 4.6-5: Streubild des Nanokomposit-Films SBS_NAII aus SBS mit 10 gew.-% an PS-funktionalisierten Eisenoxid-Nanopartikeln (Giga03_2). Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Im SBS_NAII Film waren die PS-funktionalisierten FeO_x -Nanopartikel vermutlich zu klein und konnten sich nicht dauerhaft in die PS-Zylindern einlagern. Die Polystyrol-Liganden der Partikel waren deutlich kleiner als bei dem SBS_NAI Film und somit hat der hydrodynamische Radius der Nanopartikel abgenommen. Da lediglich 10 gew.-% FeO_x -Teilchen zugefügt wurden, war der Polystyrol-Anteil der Lösung nicht zu stark erhöht, so dass die Zylinderstrukturen erhalten blieben. Die Nanopartikel lagen ungeordnet in der Matrix vor, es war kein Streuring eines sich bildenden Übergitters in dem Streubild (Abbildung 4.6-5) zu erkennen. Allerdings hat die Ordnung der Zylinder durch die Zugabe der Nanopartikel in den Film abgenommen. Es waren keine höheren Ordnungen mehr im Streubild zu sehen. Ganz außen im Streubild ist schwach die Oszillation des Formfaktors der Nanopartikel zu sehen.

Die Streubilder der Nanokomposit-Filme mit größeren Nanopartikeln (Giga05) zeigten ein analoges Verhalten wie die der Filme mit den Giga03_2 Teilchen. Bei Gewichtsanteilen um 10 % an Nanopartikeln im Komposit sieht das gemessene Streubild wie in Abbildung 4.6-5 aus. Die Teilchen waren vermutlich zu groß, um sich in die PS-Zylinder einzulagern und lagen ungeordnet in der Matrix vor. Bei höheren Konzentrationen, ab 20 gew.-% FeO_x-Partikel im Komposit, bildeten sich ebenfalls schlecht geordnete Übergitter der Nanopartikel aus, wobei hier die Zylinderstrukturen im Film langsam zusammenbrachen.

Des Weiteren wurde der SBS_NAI Nanokomposit-Film in Quer-Richtung entlang der y Achse wie in Kapitel 4.2 beschrieben gestreckt. Die Länge des eingespannten Prüfkörpers betrug 15 mm und die Breite 6.5 mm. Der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min um 15 mm gedehnt. Die Abbildung 4.6-6 zeigt exemplarisch einige während der Dehnung aufgenommene Streubilder.

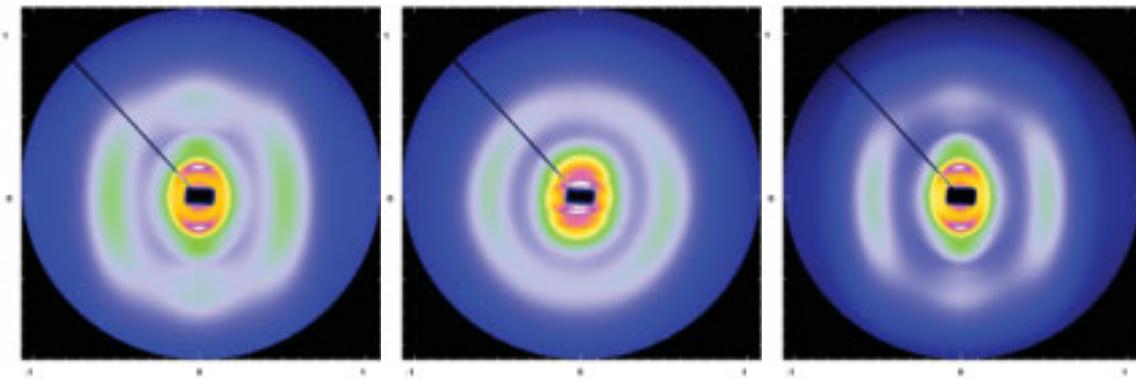


Abbildung 4.6-6: Darstellung der Querstreckung entlang der y-Achse des Polymerfilms SBS_NAI. Es sind die folgenden Dehnungsverhältnisse λ dargestellt: 1.00, 2.00, 1.00_{rück}. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Der Nanokomposit-Film wurde auf seine doppelte Länge gedehnt. Die Verschiebung der Reflexe auf dem Meridian zu kleineren q -Werten war deutlich erkennbar. Mit zunehmender Streckung des Films wurde analog zum SBS-KAI Film die Elementarzelle der Zylinder vergrößert. Die Reflexe der Nanopartikel parallel zum Meridian sollten erwartungsgemäß ihre Lage beibehalten, was im Streubild in der Mitte ($\lambda = 2.00$) deutlich zu sehen war. Die Lage der Reflexe blieb unverändert und damit der Abstand der Nanopartikel in den PS-Zylindern bei der Querstreckung, da der Durchmesser der PS-Zylinder ebenso wie der Radius nahezu konstant blieb (siehe Tabelle 4.3-1).

Die Abbildung 4.6-7 stellt die Spannungs-Dehnungskurve für die Querstreckung des Polymerfilms SBS_NAI da. Dabei ist das Dehnungsverhältnis λ_1 gegen die relative Zugspannung f [N/mm^2] aufgetragen.

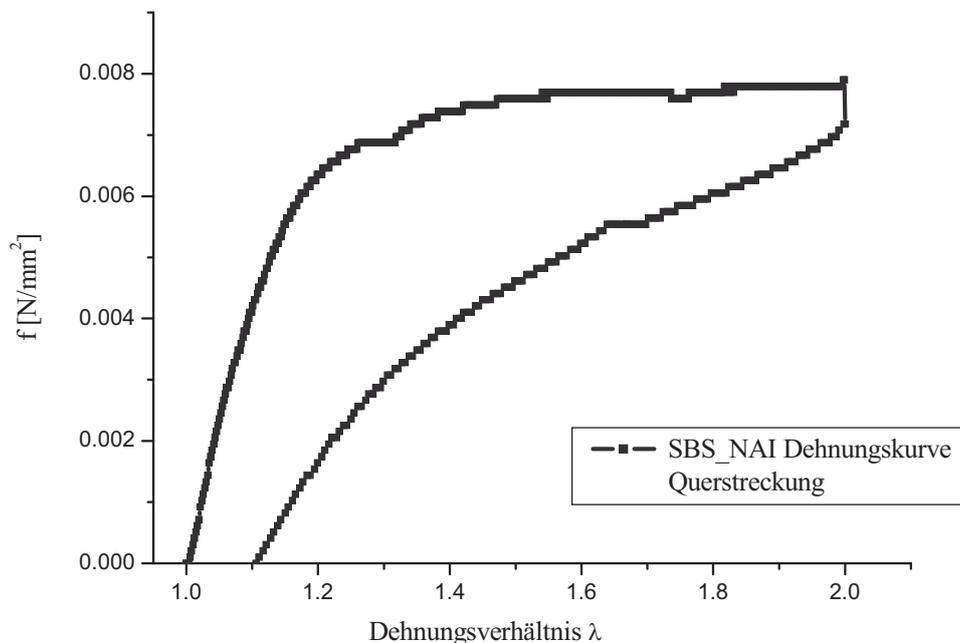


Abbildung 4.6-7: Die Spannungs-Dehnungskurve der Querstreckung des Polymerfilms SBS_NAI.

Der Verlauf der Hysterese-Dehnungskurve war analog zur Kurve des SBS_KAI Polymerfilms ohne Nanopartikel in den PS-Zylindern. Die Kurve der Querstreckung zeigte einen gleichmäßigen schwachen Anstieg, keine deutliche Streckgrenze, aber einen anschließenden konstanten Fließbereich. Der schwache Anstieg zu Beginn entsprach wieder einem kleinen E-Modul entsprechend der Polybutadien-Matrix. Die Dehnung in y-Richtung benötigte jedoch nur halb so viel Kraft, wie die des SBS_KAI Films. Die Kräfte stimmten mit der Querdehnung des SIS_KAI Films gut überein. Möglicherweise waren die Polystyrol-Zylinder durch die Einlagerung der Eisenoxid-Nanopartikel weniger stabil, trotz der Erhöhung des PS-Anteils im Film. Die Verstreckung des Films war in Bezug auf die im Film vorliegenden Zylinderstrukturen über die gesamte, dargestellte Dehnung reversibel. Äußerlich blieb der Film jedoch leicht gedehnt und ging nicht auf die Ausgangslänge zurück.

4.7 Senkrecht stehende Zylinder in Polymerfilmen

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde versucht, die Polystyrol-Zylinder in den SBS-Filmen senkrecht in z-Richtung zu orientieren. Es sollten Vorstufen für membranähnliche Systeme hergestellt werden. Hierbei standen die Zylinder in definierten Abständen parallel im Film, im Idealfall hexagonal angeordnet. Ob die stehenden PS-Zylinder den ganzen Film durchzogen oder nur an der Oberfläche senkrecht orientiert vorlagen konnte noch nicht geklärt werden.

Es wurden zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren für die Präparation solcher Polymerfilme angewendet. Zunächst wurde eine 20 gew.-%ige SBS I-Lösung in THF und Heptan angesetzt (SBS_MAI) und mittels Doctor-Blading ausgestrichen. Der Film wurde anschließend umgehend für 12 h in ein Wasserbad bei Raumtemperatur gelegt. Die entstandenen Filme waren homogen und transparent und wurden mittels SAXS, GISAXS (Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifenden Einfall) sowie AFM (Rasterkraft-Mikroskopie) untersucht.

In Abbildung 4.7-1 ist das Streubild sowie die daraus radial gemittelte Streukurve des getrockneten SBS_MAI Film, der wie oben beschrieben hergestellt wurde, dargestellt.

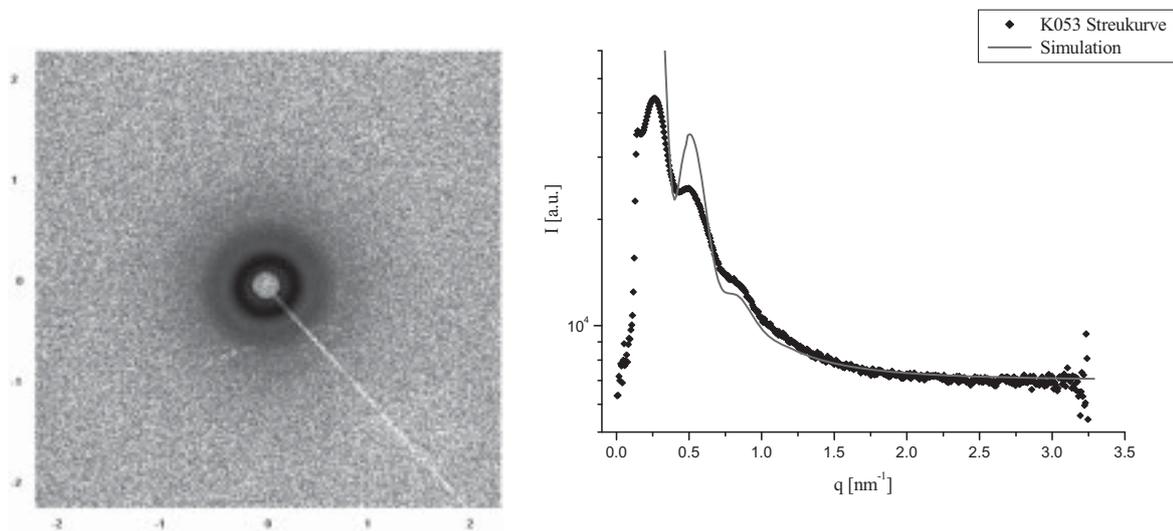


Abbildung 4.7-1: Links: Das gemessene Streubild des SBS_MAI Films. Der Röntgenstrahl trifft entlang der z-Achse auf den Film. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}]. Rechts: Sektoruell gemittelte Streukurve zum linken Bild mit theoretisch angepasster Kurve.

Die erwartete hexagonale Anordnung der Zylinder bei der frontalen Sicht auf die Zylinderköpfe war im Streubild nicht erkennbar. Aufgrund einer schlechten, nicht exakt senkrechten Orientierung der Zylinder in die Vorzugsrichtung (z-Richtung), verschmieren die Reflexe zu Streuungen. Die Zylinder sind jeweils um mehrere Grad aus der z-Achse gedreht. Auch die Streukurve konnte nicht optimal angepasst werden. In der dargestellten Simulation wurde eine hexagonale Anordnung der Zylinder angenommen, mit einem Abstand der Teilchen von 28.0 nm und einem Radius der Zylinder von 10.2 nm ($\sigma_R = 0.12$).

Zur Bestätigung der Annahme von senkrecht stehenden Zylindern im Polymerfilm SBS_MAI wurden GISAXS-Aufnahmen gemacht. In Abbildung 4.7-2 ist das GISAXS-Streubild des SBS_MAI Film dargestellt.

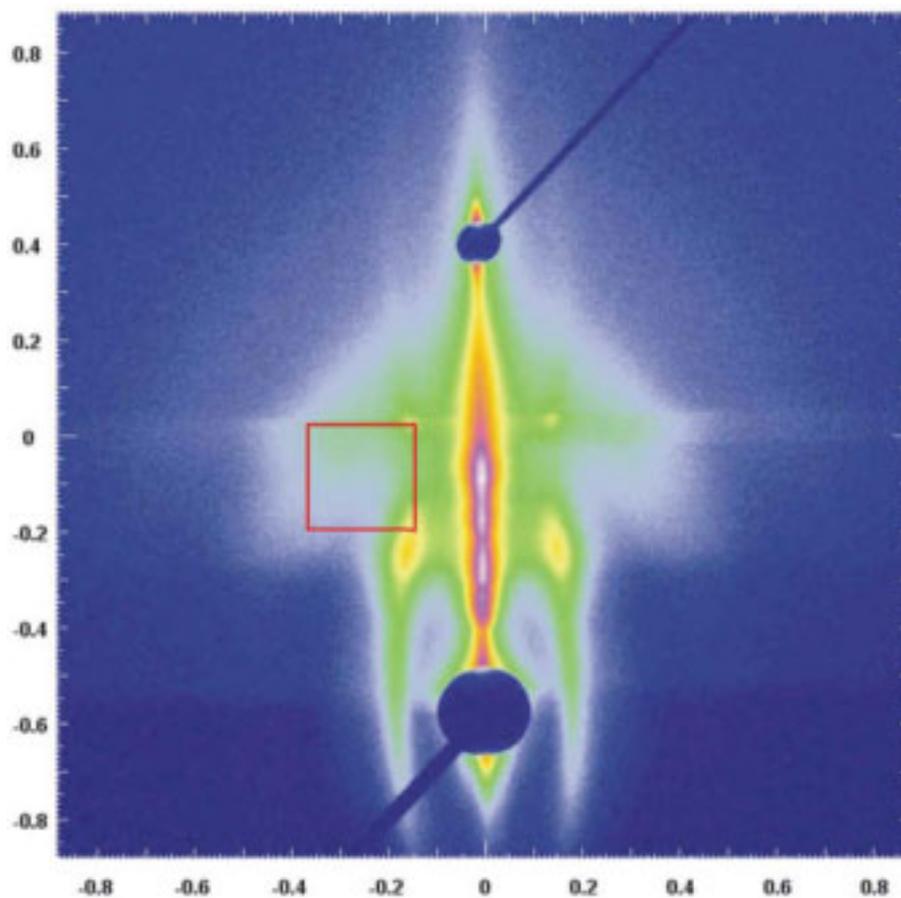


Abbildung 4.7-2: Darstellung des Streubildes des SBS_MAI Films aus dem GISAXS-Experiment. Die Skalierung ist in q [nm^{-1}].

Das Streubild zeigte deutliche Reflexe 1. Ordnung, wogegen die höhere Ordnung nur noch schwach ausgeprägt war. Es war jedoch zu erkennen, dass die Reflexe im gleichen Abstand zueinander, auf der gleichen horizontalen Ebene auftraten (roter Kasten, Abbildung 4.7-2). Dieses war ein eindeutiger Hinweis auf die im Film stehenden Zylinder. Kugelförmige Strukturen würden Reflexe der zweiten Ordnung hervorrufen, die nicht in der gleichen, horizontalen Ebene auftreten wie die der 1. Ordnung, sondern Reflexe die zwischen den beiden Ebenen der Reflexe 1. Ordnung liegen. Auf die qualitative Auswertung des GISAXS-Streubildes wurde sich in diesem Fall beschränkt. Der Polymerfilm SBS_MAI war relativ dick auf das Substrat aufgetragen worden, wodurch neben den GISAXS-Reflexen auch das Transmissionsstreubild am unteren Primärstrahlfänger des normalen SAXS-Experiments sichtbar wurde. Aufgrund der Überlagerung des Formfaktors einerseits von der Oberfläche (GISAXS) und andererseits von der Transmission (SAXS), kam es zur Krümmung und Verschiebung der GISAXS-Reflexe, was die Auswertung erschwert. Zur Bestimmung des Abstandes der Zylinder und dessen Radius wurde deswegen auf die GISAXS-Auswertung verzichtet und das SAXS-Streubild ausgewertet. Bei der Transmission wurden die Zylinder im Film seitlich getroffen, wodurch im Streubild die typischen, sichelförmigen Reflexe zu beiden Seiten des Primärstrahls zu sehen waren (Abbildung 4.7-2). Die Auswertung wurde auch durch den weniger diffusen Hintergrund als im GISAXS-Streubild erleichtert.

In der folgenden Abbildung 4.7-3 ist die durch sektorielle Mittelung des Transmissions-Streubildes am unteren Primärstrahlfänger erhaltene Streukurve dargestellt sowie die über Modellrechnungen erhaltene simulierte Streukurve des SBS_MAI Films.

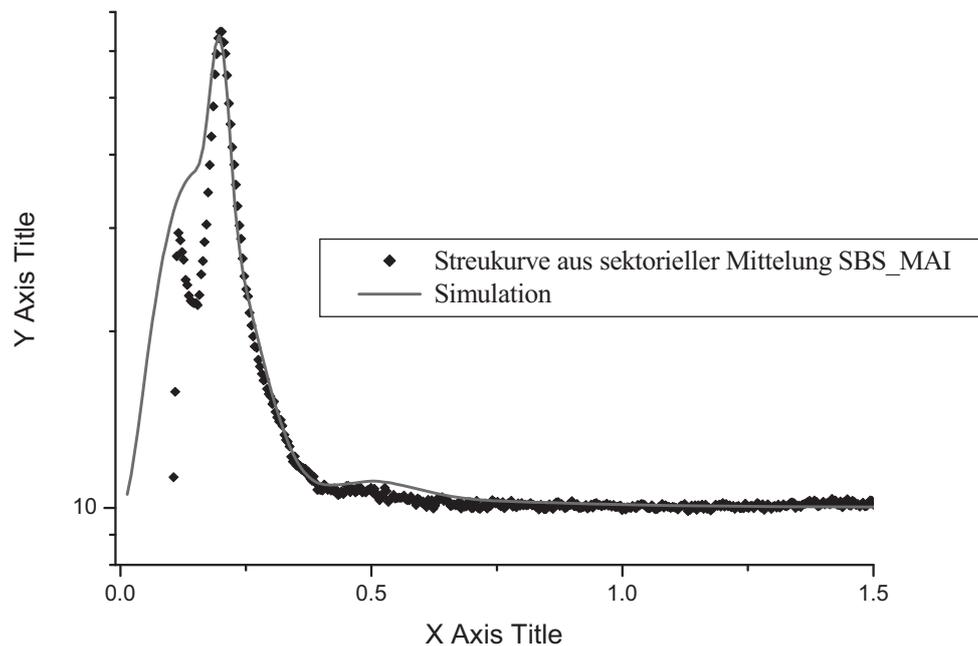


Abbildung 4.7-3: Darstellung der Streukurve aus der Transmissionsmessung des GISAXS-Experiments des SBS_MAI Films. In rot ist die durch Modellrechnungen simulierte Kurve dargestellt.

Die Streukurven des SBS_MAI Film zeigt einen Strukturreflex sowie eine leichte Oszillation des Formfaktor bei etwa $q = 0.50 \text{ nm}^{-1}$. Dieser ließ auf den Radius der Zylinder schließen und es ergab sich über die Modellrechnung ein Wert von 10.3 nm ($\sigma_R = 0.15$). Die hexagonale Anordnung, die der Simulation zugrunde gelegt wurde, ergab einen Teilchenabstand von 34 nm . Bestätigt wurde der Abstände der Zylinder im Polymerfilm durch die AFM-Aufnahme in Abbildung 4.7-4. Neben einigen Bereichen mit hexagonal angeordneten Zylindern (Beispiele - rote Kreise), sind ebenfalls Areale zu sehen in denen die Zylinder ungeordnet vorlagen. Die Ausrichtung der PS-Zylinder in z-Richtung im Film war jedoch erfolgreich.

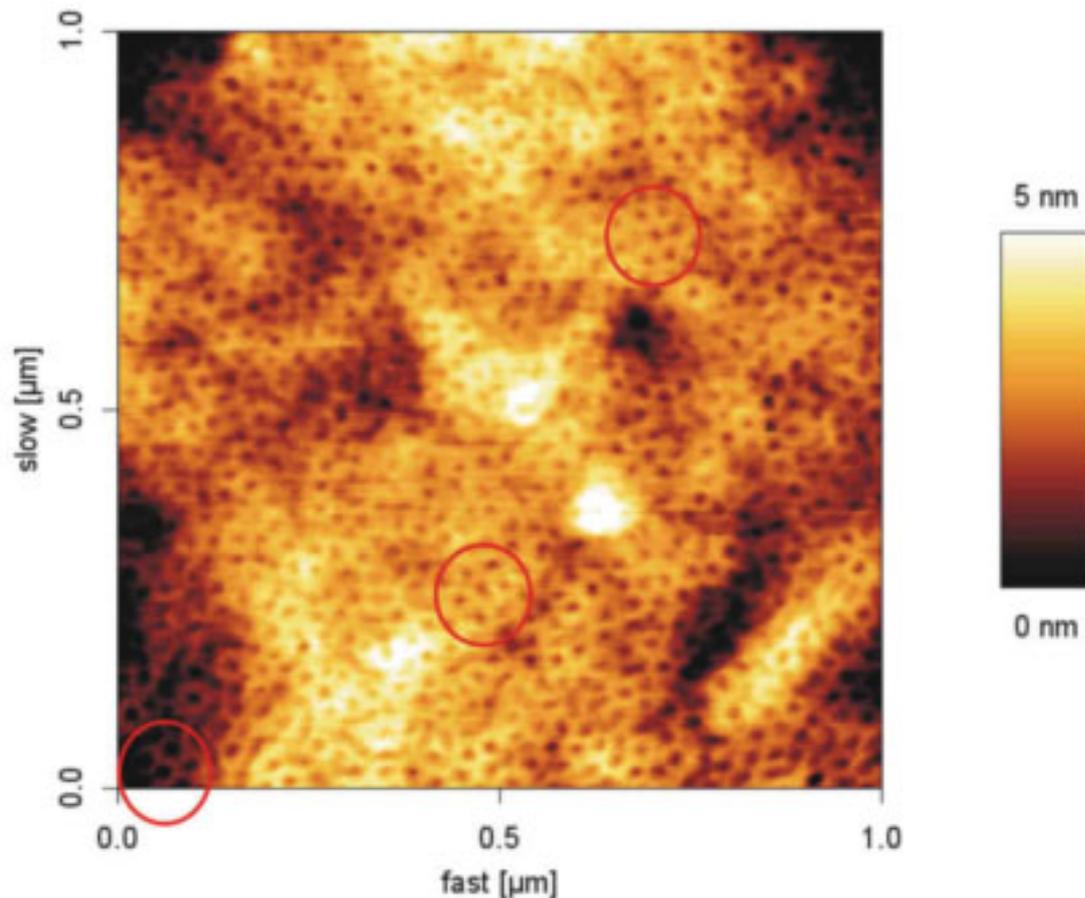


Abbildung 4.7-4: AFM-Aufnahme vom SBS_MAI Film mit Sicht auf die stehenden PS-Zylinder in der Polybutadien-Matrix.

Eine Auswertung der AFM-Aufnahme ergab für den Zylinderradius Werte von etwa 9 nm und für den Abstand_{Kern-Kern} der Zylinder zueinander von etwa 31 nm. In der lateralen Scan-Richtung kommt es bei AFM-Messungen häufig zu einem Abbildungsfehler durch die Spitze. Hierdurch werden Vertiefungen kleiner und Erhebungen größer dargestellt. Unter Berücksichtigung dieses auftretenden Fehlers, bestätigen die AFM-Aufnahmen die durch die GISAXS-Messungen erhaltenen Zahlenwerte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Polymerfilme mit höheren Anteilen an Polystyrol (25, 30 und 50 gew.-%) hergestellt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass bei Polymerkonzentrationen über 30 gew.-% keine stehenden Zylinder in den Polymerfilmen erreicht wurden.

Neben dem Polymeranteil im Film war ein weiterer entscheidender Faktor bei der Herstellung von senkrecht stehenden Zylindern im Polymerfilm die langsame Verdunstungsrate. Die Geschwindigkeit mit der das Lösungsmittel aus dem Film verdunstet scheint entscheidend für die Ausbildung der stehenden Zylinder zu sein.

In weiteren Versuchen wurde eine neue Methode zur Herstellung der stehenden Zylinder in den Polymerfilmen verfolgt. Die in Kapitel 4.6 hergestellten Nanokomposit-Filme wurden mit magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln angesetzt und mittels Doctor-Blading zum Film ausgestrichen. Der anschließende Trocknungsprozess der Filme wurde in einem starken Magnetfeld durchgeführt. Hierdurch sollten sich die mit den magnetischen Nanopartikeln gefüllten PS-Zylinder im Magnetfeld orientieren. Die Zylinder sollten sich aufgrund des Magnetfeldes ausrichten und parallel in z-Richtung im Polymerfilm stehen. In Tabelle 4.7-1 sind die Versuche dargestellt. Leider konnten keine stehenden Zylinder durch diese Methode erhalten werden.

| Polymer | Lösungs- mittel | Nano- partikel | Magnetfeld [Tesla] | Zeit [min] |
|---------|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------|
| SBS I | Toluol | Giga05 | 1.500 | 1 |
| SBS I | Toluol | Giga05 | 2.015 | 2 |
| SBS I | Toluol | Giga05 | 2.035 | 390 |
| SBS I | Toluol | Giga05 | 2.050 | 435 |
| SBS I | Toluol | Giga03 | 1.500 | 1 |
| SBS I | Toluol | Giga03 | 2.035 | 390 |
| SBS I | Toluol | Giga03 | 2.050 | 435 |

Tabelle 4.7-1: Daten der hergestellten Nanokomposite-Filme sowie die Länge des Trocknungsprozess und die Stärke des Magnetfeldes.

4.8 Kinetische Untersuchungen an Blockcopolymer-Mizellen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden erste Testmessungen zur Bildungskinetik von Blockcopolymer-Mizellen durchgeführt. Dabei wurden die Lösungen der Blockcopolymeren in THF sehr schnell mittels einer stopped-flow-Apparatur mit Wasser gemischt und die daraufhin einsetzende Mizellenbildung mittels zeitaufgelöster Synchrotron-Röntgenkleinwinkelstreuung am ESRF in Grenoble untersucht. Es zeigte sich, dass die Mizellenbildung in der Regel innerhalb von wenigen Millisekunden abgeschlossen war, so dass die Bildungskinetik selbst unter Verwendung von hochintensiven Synchronstrahlungsquellen experimentell nicht zugänglich war. In besonderen Fällen, häufig bei höheren Konzentrationen, wurde aber beobachtet, dass die Mizellenbildung sehr langsam verläuft und sehr gut mit Hilfe dieser Methode untersucht werden kann. Für die Fälle sollen nachfolgend stellvertretend einige Messreihen vorgestellt werden.

Untersucht wurde das Blockcopolymer PI-PEO 23.1 hinsichtlich der Bildungskinetik von Mizellen beim Mischen der Polymerlösung in THF mit einem weiteren Lösungsmittel mit Hilfe der stopped-flow-Apparatur. Die Polymerlösung bildete beim Mischen mit Wasser Kugelmizellen aus. Den gemessenen Streukurven wurden mit Hilfe von Modellrechnungen theoretische Streukurven angepasst. Den Berechnungen wurden Kugelmizellen mit einer Kern/Schale-Struktur zugrunde gelegt.

Entscheidend bei diesem Prozess war auf der einen Seite die Konzentration der Polymerlösung in THF, auf der anderen Seite das Verhältnis von Polymerlösung zu Wasser beim Mischen in der Apparatur. Es wurden verschiedene Verhältnisse von Polymerlösung zu Wasser untersucht. Die Bildung der Kugelmizellen konnte erst ab einem Verhältnis von 65:35 (Wasser/Polymerlösung) beobachtet werden. In Abbildung sind die entsprechenden Streukurven gezeigt. Es wurde eine 4 %-ige Polymerlösung des PI-PEO 23.1 in THF eingesetzt.

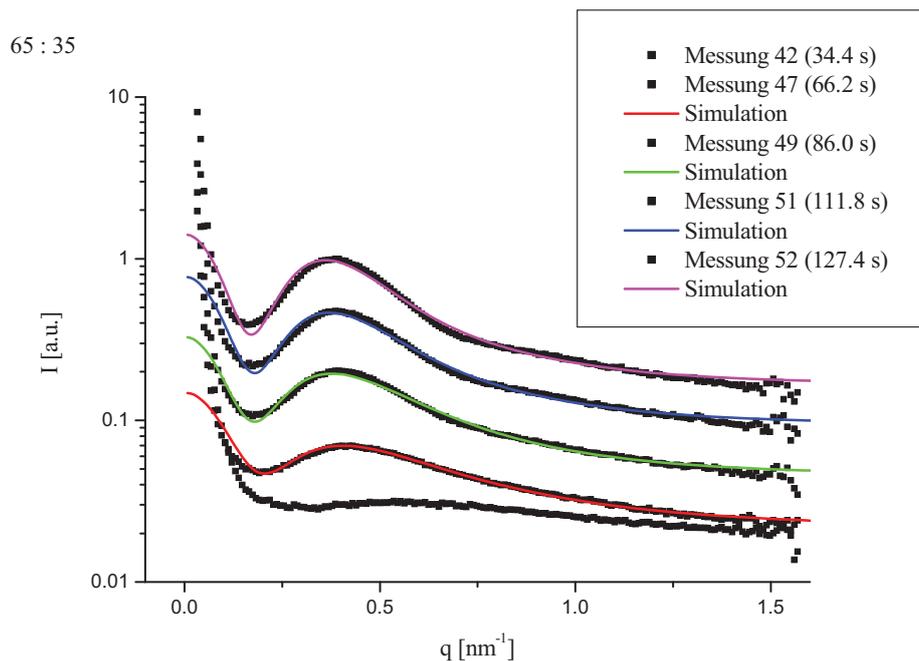


Abbildung 4.8-1: Darstellung der Streukurven sowie der Simulationen der Mizellenbildung des Polymer PI-PEO 23.1 in THF und Wasser. Die Streukurven sind zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Mischen der Lösungen im Verhältnis 65:35 (Wasser/Polymerlösung) aufgenommen worden.

Die Mizellenbildung in der Lösung begann etwa 34 Sekunden nach dem Vermischen. Dieses zeigte sich in den Streukurven durch die Ausbildung einer deutlichen Oszillation. Im weiteren Verlauf nahm die Größe der Kugelmizellen zu. Der Kernradius stieg von 7.7 nm nach 34 Sekunden auf 8.3 nm nach 127 Sekunden an. Dementsprechend nahm auch der äußere Radius von 10.6 nm auf 12.0 nm zu. Die Streukurven verschoben sich folglich mit der Zeit zu kleineren q -Werten, aufgrund der kleinen Änderung des Radius jedoch nur sehr gering.

Wurde das Verhältnis von Polymerlösung zu Wasser verkleinert (20:80), konnte die Bildung monodisperserer Mizellen beobachtet werden. In den Streukurven (Abb2) sind zwei Oszillationen zu erkennen. Es wurde ebenfalls eine 4 %-ige Lösung in THF angesetzt.

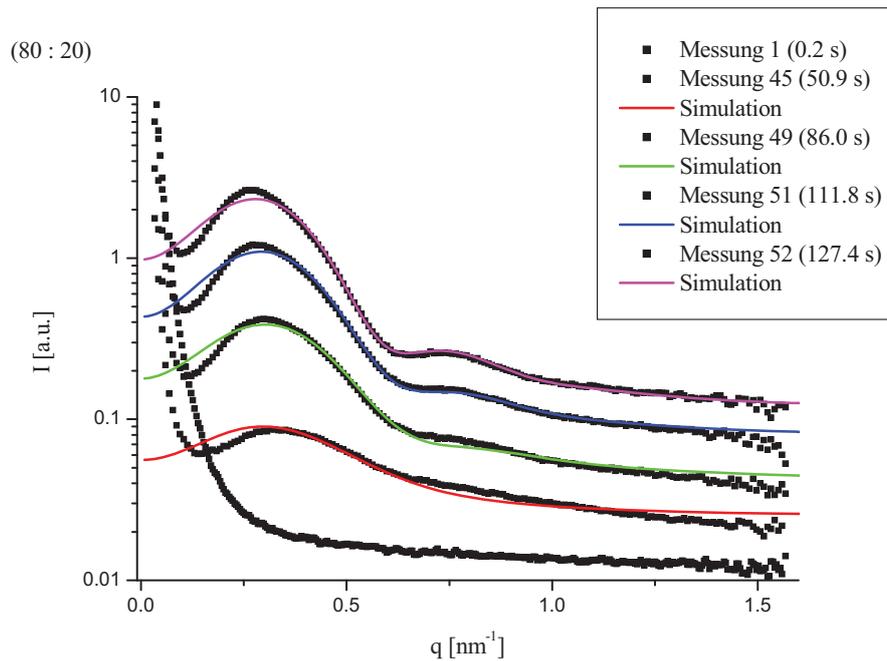


Abbildung 4.8-2: Darstellung der Streukurven sowie der Simulationen der Mizellenbildung des Polymer PI-PEO 23.1 in THF und Wasser. Die Streukurven sind zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Mischen der Lösungen im Verhältnis von 80:20 (Wasser/Polymerlösung) aufgenommen worden.

Die Mizellenbildung in der Lösung begann etwa 40 Sekunden nach dem Vermischen. Im weiteren Verlauf nahm die Größe der Kugelmizellen zu. Der Kernradius stieg von 7.4 nm nach 50 Sekunden auf 9.3 nm nach 127 Sekunden an. Dementsprechend nahm auch der äußere Radius von 8.4 nm auf 11.3 nm zu. Die Streukurven verschoben sich folglich mit der Zeit zu kleineren q -Werten, aufgrund der kleinen Änderung des Radius jedoch nur sehr gering.

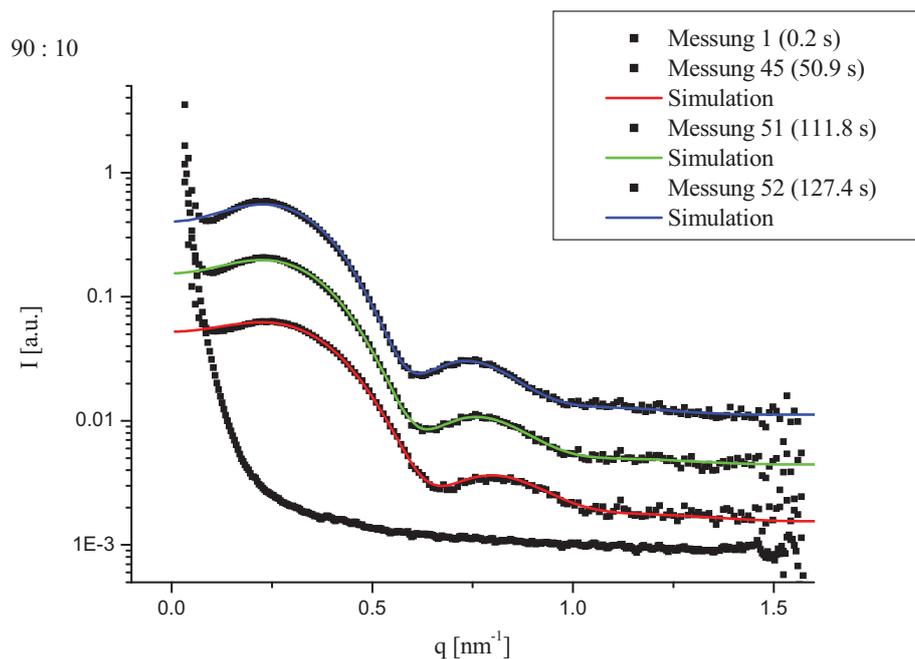


Abbildung 4.8-3: Darstellung der Streukurven sowie der Simulationen der Mizellenbildung des Polymer PI-PEO 23.1 in THF und Wasser. Die Streukurven sind zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Mischen der Lösungen im Verhältnis von 90:10 (Wasser/Polymerlösung) aufgenommen worden.

Bei einer weiteren Erhöhung des Wasseranteil (90:10) zur Polymerlösung waren noch deutlicher ausgeprägte Oszillationen in den Streukurven zu erkennen (Abb3). Die Mizellen bildeten sich etwa 50 Sekunden nach dem Mischen. Die über Modellrechnungen angepassten Streukurven ergaben für den Kernradius einen Wert von 7.2 nm nach 50 Sekunden und von 7.9 nm nach 127 Sekunden. Der äußere Radius stieg von 11.2 nm auf 12.5 nm an. Die Streukurven verschoben sich folglich mit der Zeit zu kleineren q -Werten, aufgrund der kleinen Änderung des Radius jedoch nur sehr gering. Auch bei diesem Mischungsverhältnis war ein Wachstum der Kugelmizellen im Laufe der Reaktionszeit zu beobachten.

Bei allen oben gezeigten Verhältnissen nahmen die Radien der Mizellen annähernd um die gleichen Größen zu. Hierbei war das Wachstum des äußeren Radius immer größer als der des Kerns.

Bei verdünnten Lösungen, beispielsweise einer 1 %-igen Lösung des Polymer PI-PEO 23.1 in THF, konnte keine Bildungskinetik der Mizellen beim Mischen mit Wasser in der stopped-flow-Apparatur beobachtet werden. Die sich ausbildenden Mizellen lagen sofort nach dem Mischen vor und veränderten ihre Größe im weiteren Verlauf der Reaktion nicht. In Abbildung 4.8-4 sind die entsprechenden Streukurven dargestellt bei einem Mischungsverhältnis von 80:20 (Wasser/Polymerlösung). Die Kurven zeigen in ihrem Verlauf kaum einen Unterschied.

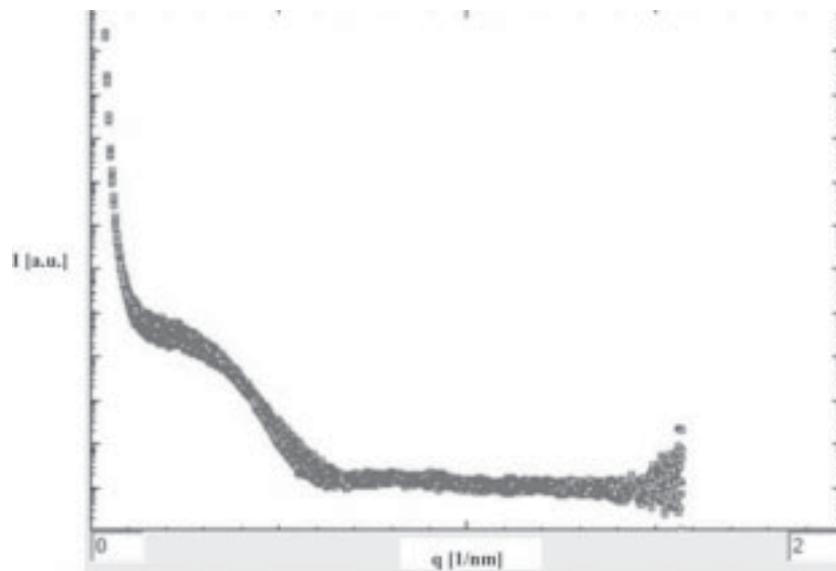


Abbildung 4.8-4: Darstellung der Streukurven der Mizellenbildung des Polymer PI-PEO 23.1 in THF und Wasser. Die Streukurven sind zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Mischen der Lösungen im Verhältnis von 80:20 (Wasser/Polymerlösung) aufgenommen worden.

Auch bei anderen Polymerlösungen, wie einer 4 %-igen Lösung des Polymer PI-PEO 20.3 oder P2VP-PEO 12 in THF konnte keine Bildungskinetik von Mizellen oder Vesikeln beobachtet werden. Die Bildung von Vesikel in den Lösungen verläuft vermutlich zu schnell ab, als dass diese mittels SAXS-Untersuchungen beobachtet werden könnten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden sehr elastische, hoch orientierte Triblockcopolymerfilme aus verschiedenen Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (PS-PB-PS) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (PS-PI-PS), mit unterschiedlichen Polystyrolanteilen hergestellt und untersucht. Zudem wurden Triblockcopolymer-Blends durch Zugabe von Polystyrol-Homopolymer zur Triblockcopolymer-Lösung hergestellt. Die Herstellung der Filme erfolgte mittels Roll-Casting. Mit Hilfe dieser Präparationsmethode konnten hochorientierte Polymerfilme hergestellt werden, in denen hexagonale Packungen von Zylindermizellen sowie lamellare Phasen vorlagen. Die Struktur sowie die Orientierung der Zylinder und der lamellaren Strukturen in den Polymerfilmen wurde mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Die hohe Orientierung in Scherrichtung konnte anhand der anisotropen Streubilder für beide Morphologien nachgewiesen und mit Hilfe von Modellrechnungen analysiert werden. Neben der Konzentration der Blockcopolymeren in den Polymerfilmen war auch die Schergeschwindigkeit der Roll-Casting-Apparatur entscheidend für die Orientierung der Strukturen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass neben dem Blocklängenverhältnis des Copolymers und dem Polystyrolanteil des Blends auch weitere Parameter wie die Wahl des Lösungsmittels sowie die Schergeschwindigkeit während des Roll-Casting-Prozesses von entscheidender Bedeutung für die Güte der Ordnung und Orientierung der Strukturen in den Polymerfilmen sind. So erwiesen sich Toluol und Hexan als die geeignetsten Lösungsmittel für die Präparation der Filme. Durch Zugabe von Polystyrol-Homopolymer konnte gezielt die in den Filmen vorliegenden Strukturen verändert und eingestellt werden. Auch die Molmasse des Polystyrol-Homopolymers war von Bedeutung für die Strukturierung. So zeigt sich, dass die besten Resultate bei gleicher Molmasse von PS-Homopolymer und PS-Anteil des Triblockcopolymer erhalten wurden.

Im Weiteren wurden die hergestellten Polymerfilme im Zugversuch gedehnt und Spannungs-Dehnungskurven aufgenommen. In Kombination mit SAXS-Untersuchungen während des Streckprozesses konnten die mechanischen Eigenschaften der Polymerfilme mit den Veränderungen der Strukturen und Orientierung in den Filmen in Zusammenhang gebracht und mit Hilfe von Modellrechnungen vollständig analysiert werden. Durch die Orientierung waren erstmals Untersuchungen zum Zug-Dehnungsverhalten parallel und senkrecht zur Zylinder- und Lamellenrichtung möglich. Eine Auswertung der Streubilder zeigte dabei, dass

sich die Strukturen im Film durch den Streckprozess, je nach Zugrichtung und vorliegendem Gittertyp, unterschiedlich veränderten. Bei zylindrischen Strukturen konnte ein Auseinanderreißen der Zylinder durch die Längsdehnung beobachtet werden, während bei lamellaren Phasen kleine Domänen auseinander gezogen wurden.

Alle hergestellten Filme waren sehr elastisch und wiesen ein hohes Dehnungsverhalten auf. Die Filme konnten auf das 5 - 6 fache ihrer Ursprungslänge gedehnt werden ohne, dass die Bruchgrenze erreicht wurde. Der für die Dehnung benötigte Kraftaufwand war dabei abhängig von der Dehnungsrichtung (Quer-, Längs- und seitliche Richtung) sowie von der Zusammensetzung des Polymers. Dabei zeigte sich, dass Polymere mit hohem PS-Anteil deutlich höhere Kräfte benötigten als Polymere mit niedrigem Anteil. Die Dehnung erwies sich bei den hergestellten Filmen als weitgehend reversibel, wie durch die Streubilder nach der Streckung sowie den Hysterese-Dehnungskurven gezeigt werden konnte.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden erfolgreich Nanokomposit-Filme mittels Roll-Casting hergestellt. Hierfür wurden PS-funktionalisierte Eisenoxid-Nanopartikel in äquidistanten Abständen in die PS-Zylinder der Polymerfilme eingelagert. Die hohe Orientierung der PS-Zylinder in Scherrichtung blieb auch in den Nanokomposit-Filmen erhalten. Dabei war die Qualität der Strukturierung bzw. Einlagerung von der Konzentration und der Größe der Eisenoxidpartikel abhängig. So konnte gezeigt werden, dass zu hohe Konzentrationen zum Zusammenbruch der Strukturen führten und zu große Eisenoxidpartikel sich nicht einlagern ließen. Weiter konnte in dieser Arbeit mittels Streckversuchen gezeigt werden, dass die Polymerfilme durch die Einlagerung nicht an Elastizität verloren und auch hier der Streckprozess mit Hilfe von in-situ SAXS-Untersuchungen vollständig charakterisiert werden konnte.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit war es gelungen mit Hilfe der Verdunstungs-Nassfällungs-Methode eine neue Vorzugsorientierung der Zylindermizellen im Film zu erlangen. Es wurden senkrecht stehende Zylinder in der oberen Polymerfilmschicht erzeugt. Dieses konnte mittels GISAXS-Messungen und AFM-Aufnahmen belegt werden.

Im Zentrum zukünftiger Untersuchungen könnte die Ausbildung von hochorientierten Kugelmizellen oder bikontinuierliche Phasen, wie Gyroidstrukturen, in den SBS und SIS Polymerfilmen stehen sowie die Untersuchung des Dehnungsverhaltens der entsprechenden Filme. Des Weiteren können diese Polymerfilme zur Herstellung von neuen Nanokomposit-Filmen herangezogen werden. Hierbei wäre interessant, ob sich Nanopartikel auch in

kugelförmigen oder bikontinuierlichen Strukturen definiert einlagern und damit einhergehend das Dehnungsverhalten dieser Filme beeinflussen. Außerdem sollte die Einlagerung von stäbchenförmigen, magnetischen Nanopartikeln in die PS-Zylinder verfolgt werden. Eine definierte Ausrichtung der PS-Zylinder, aber auch anderer Strukturen, in eine Vorzugsrichtung sollte durch die Ausrichtung der ferromagnetischen Teilchen im Magnetfeld gut möglich sein.

Ein weiteres interessantes Projekt wäre die Optimierung der senkrecht stehenden Zylinder im Polymerfilm in Hinblick auf die Verdunstungsrate des Lösungsmittels an der Luft oder den Einfluss der Temperatur des Wasserbads zur Fällung. Das erfolgreiche Herauslösen der Polystyrol-Zylinder aus der Butadien-Matrix könnte der nächste Schritt zur Herstellung einer fertigen Membran sein.

6 Experimenteller Teil

6.1 Probenmaterial

Die verwendeten Triblockcopolymeren wurden von *Sigma-Aldrich* und *Dexco* bezogen und sind in Tabelle 6.1-1 aufgelistet. Die durchschnittlichen Molmassen M_w der Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Triblockcopolymeren (SIS) wurden von den Herstellern mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

| Polymerzusammensetzung | Hersteller | Styrolanteil [Gew.%] | Molmasse [g/mol] | Bezeichnung |
|------------------------------------|------------|-------------------------|---------------------|-------------------|
| Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol | Aldrich | 30 | 140000 | SBS I |
| Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol | Aldrich | 28 | 140000 | SBS II |
| Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol | AK Förster | 15 | 87000 | SBS K |
| Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol | Aldrich | 22 | 72000 | SIS I |
| Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol | Dexco | 43 | 51000 | SBS D |
| Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol | Dexco | 30 | 94000 | SIS D |
| Polyisopren-Polyethylenoxid | AK Förster | | - | PI-PEO23.1 |

Tabelle 6.1-1: Daten der verwendeten SBS und SIS Triblockcopolymeren sowie des Diblockcopolymeren.

Das Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Triblockcopolymeren SBS K wurde im Arbeitskreis *Prof. S. Förster* der Universität Hamburg durch anionische Polymerisation hergestellt und die Molmasse M_w mittels GPC-Messung bestimmt.

Die verwendeten Polystyrol-Homopolymere wurden ebenfalls im Arbeitskreis *S. Förster* hergestellt und sind in Tabelle 6.1-2 angegeben.

| Polymer | Molmasse [g/mol] | Bezeichnung |
|------------|---------------------|--------------|
| Polystyrol | 10250 | PS I |
| Polystyrol | 7000 | PS SF |

Tabelle 6.1-2: Molmasse der verwendeten PS-Homopolymere.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Eisenoxid-Nanopartikel sind in Tabelle 6.1-3 dargestellt. Die Partikel wurden von *Steffen Fischer* aus dem Arbeitskreis *Prof. S. Förster* durch thermische Zersetzung eines Eisenoleatkomplexes hergestellt. Anschließend wurden die Eisenoxid-Nanopartikel über einen Ligandenaustausch mit PS-Liganden funktionalisiert. Charakterisiert wurden die funktionalisierten Nanopartikel mittels SAXS sowie dynamischer Lichtstreuung.

| FeO _x | Radius [nm] | sigma _R | Ligand | M _{Ligand} [g/mol] |
|------------------|----------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|
| Giga03_1 | 2.78 | 0.10 | PS-SF-9_COOH | 9000 |
| Giga03_2 | 2.85 | 0.10 | PS-SF-1_N ₃ | 3300 |
| Giga05 | 4.2 | 0.11 | PS-SF-1_N ₃ | 3300 |

Tabelle 6.1-3: Daten der verwendeten Eisenoxid-Nanopartikel.

6.1.1 Präparation der Polymerlösung für Roll-Casting und Doctor-Blading

Aus den in Tabelle 6.1-1 aufgeführten Triblockcopolymeren wurden Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen der Polymere hergestellt (Anhang 7.1). Das Triblockcopolymer wurde in Toluol oder einem anderen Lösungsmittel gelöst und zwei Stunden im Ultraschallbad belassen. Nach dem Abkühlen der homogenen Polymerlösungen auf Raumtemperatur wurden diese zum Polymerfilm weiterverarbeitet.

6.1.2 Präparation der Nanokomposit-Lösung

Für die Herstellung der Nanokomposit-Lösungen wurden die Polymerlösungen wie in Kapitel 6.1.1 angesetzt. Die Eisenoxid-Nanopartikel wurden in wenigen Millilitern Toluol aufgenommen und zur Polymerlösung gegeben. Die Menge der zugegebenen Nanopartikel wurde dabei variiert. Nach der Zugabe der Partikel wurde die Nanokomposit-Lösung für zwei weitere Stunden im Ultraschallbad belassen. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden geschüttelt und danach zügig zum Polymerfilm mittels Roll-Casting gewalzt.

6.1.3 Synthese des Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Triblockcopolymers SBS K

Die Herstellung des SBS erfolgte im Arbeitskreis *Prof. S. Förster* mittels anionischer Polymerisation. In einen Reaktor wurden 200 mL Tetrahydrofuran und 800 mL Cyclohexan bei -28 °C kondensiert. Das Styrol wurde über Calciumhydrid und Dibutylmagnesium gereinigt und anschließend destilliert. Mittels einer Spritze wurden 3.4 mL (2.9 g, 28 mmol) Styrol aus dem Vorratskolben über ein Septum in den Reaktor überführt. Initiiert wurde die Polymerisation mit 0.5 mL *sec*-Butyllithium bei -30 °C. Hierbei verfärbte sich die Lösung dunkelgelb. Nach drei Stunden wurden 55.0 mL (34.1 g, 630 mmol) gereinigtes 1,3-Butadien (siehe Reinigung Styrol) auf den kalten (-20 °C) Reaktorinhalt kondensiert. Die Lösung verfärbte sich daraufhin langsam hellgelb. Nach weiteren vier Stunden der Polymerisation wurden erneut 3.4 mL (2.9 g, 28 mmol) Styrol bei -28 °C in den Reaktor gegeben, wobei es zu einer dunkelgelben Verfärbung der Lösung kam. Die Reaktion wurde nach zwölf Stunden mit entgastem Methanol abgebrochen. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt und das Polymer in Methanol bei -80°C gefällt und getrocknet.

6.2 Herstellung der orientierten Triblockcopolymerfilme

6.2.1 Herstellung der orientierten Filme durch Roll-Casting

Die viskosen, homogenen Polymerlösungen wurden gleichmäßig in den Spalt der Roll-Casting-Apparatur (siehe Kapitel 6.3) gegossen (ca. 1.0 – 1.7 g). Danach wurde der Motor bei einer eingestellten Geschwindigkeitsstufe (meist 80 rpm) gestartet. Innerhalb kürzester Zeit nach dem Start war das Lösungsmittel verdampft, und es bildete sich ein gleichmäßiger Film auf der Aluminiumrolle. Die Zeit des Walzvorgangs variierte zwischen fünf und zehn Minuten. Bei anfänglichen Spaltbreiten von 8 mm wurde der Spalt im Laufe der Verdampfungsphase des Lösungsmittels nachreguliert, bis zu einer Breite von 2-4 mm. Dieses Nachstellen erfolgte in mehreren Stufen.

Der homogene Film wurde über Nacht auf der Rolle getrocknet, und anschließend vorsichtig von der Rolle gezogen. Anschließend wurde der Polymerfilm zwei Tage bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank belassen. Die fertigen Filme wurden mittels

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS) sowie Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) untersucht.

6.2.2 Herstellung der orientierten Filme durch Doctor-Blading

Die viskosen, homogenen Polymerlösungen wurden auf einem Substrat, wie zum Beispiel einem Glaträger oder einer Kaptonfolie ausgestrichen. Dieses Ausstreichen erfolgte mit einer Rasierklinge in eine flache Teflonschablone (Abbildung 6.2-1). Der Ausstreich-Prozess erfolgte zügig und dynamisch mit etwa 0.5 g der Polymerlösungen und erzeugt eine Orientierung in Streichrichtung.

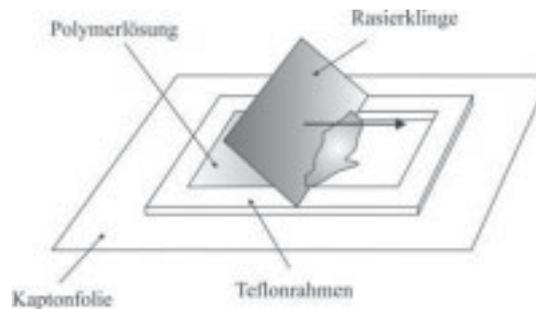


Abbildung 6.2-1: Schematische Darstellung des Doctor-Blading-Verfahrens einer Polymerlösung⁷⁵.

6.2.3 Herstellung der orientierten Filme durch die Verdunstungs-Nassfällungs-Methode

Die auf Substraten ausgestrichenen Polymerfilme wurden unmittelbar nach der Präparation in ein Bad aus destilliertem Wasser gelegt. Der Verdunstungsprozess des Lösungsmittels an der Luft variierte zwischen fünf und zehn Sekunden. Die Polymerfilme verblieben zwischen fünf und zehn Stunden im Wasserbad. Anschließend wurden die Filme im Vakuumtrockenschrank für mehrere Stunden bei 40 °C getrocknet. Die fertigen Filme wurden mittels SAXS und GISAXS charakterisiert.

6.2.4 Herstellung der orientierten Filme mit Hilfe eines Magnetfeldes

Die auf Substraten ausgestrichenen Nanokomposit-Filme wurden unmittelbar nach der Präparation in ein Magnetfeld gebracht. Hierbei handelte es sich um einen Elektromagneten der Firma Bruker. Das angelegte Magnetfeld wurde zwischen 1.5 – 2.0 Tesla variiert sowie die Verdunstungszeit des Lösungsmittels im Magnetfeld (Tabelle 4.7-1).

Alle Polymerfilme wurden aus 36 gew.-%ige Lösungen in Toluol hergestellt. Die Polymerlösungen wurden mit 8 - 12 gew.-% der Eisenoxid-Nanopartikel vermischt. Die entsprechenden Nanokomposit-Filme wurden wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben hergestellt. Die fertigen Filme wurden mittels SAXS und GISAXS charakterisiert.

6.3 Apparativer Aufbau für das Roll-Casting

Die in den Experimenten verwendete Roll-Casting-Apparatur ist in der folgenden Abbildung 6.3-1 schematisch (links) und fotografisch (rechts) dargestellt. In der Tabelle 6.3-1 sind die dazugehörigen technischen Daten aufgelistet.

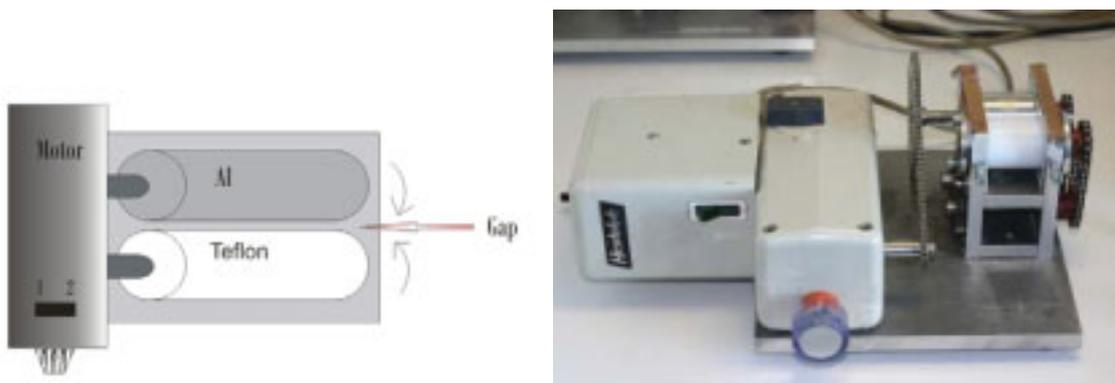


Abbildung 6.3-1: Das linke Bild zeigt eine schematische Zeichnung der Roll-Casting-Apparatur, das rechte Bild ein Foto der im Arbeitskreis Förster verwendeten Apparatur.

Die Geschwindigkeiten des Motors ist regelbar und wird in Umdrehungen pro Minute (rpm) angegeben. Die beiden Rollen liegen parallel nebeneinander und sind durch einen Spalt getrennt. Die Breite des Spaltes ist regelbar (zwischen 1 - 10 mm) und kann auch während der

Herstellung nachreguliert werden. Die beiden Rollen sind aus unterschiedlichen Materialien, Teflon bzw. Aluminium, hergestellt. Die eine ist aus. Die Apparatur wurde bei Raumtemperatur betrieben.

| | |
|------------------------|-------------|
| Rollenlänge | 40 mm |
| Rollenbreite | 30 mm |
| Spaltbreite | 1-10 mm |
| Geschwindigkeit | 45-2000 rpm |

Tabelle 6.3-1: Technische Daten der Roll-Casting-Apparatur.

6.4 Apparativer Aufbau der Streckversuche

Die Streckversuche wurden im HASYLAB an der BW4 durchgeführt. Die verwendete Streckapparatur ist schematisch und photographisch in Abbildung 6.4-1 dargestellt.

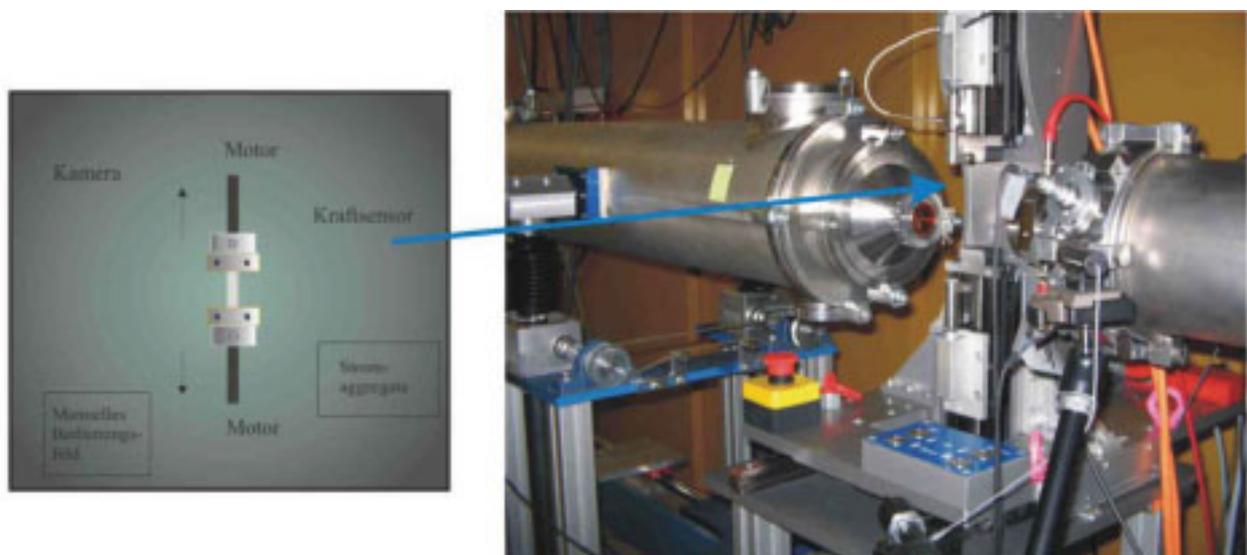


Abbildung 6.4-1: Darstellung der verwendeten Streckapparatur am HASYLAB, Hamburg.

Der zu untersuchende Prüfkörper wurde in eine Halterung eingespannt und diese mit zwei Stiften in der Streckapparatur befestigt (siehe Skizze, Abbildung 6.4-1). Diese Halterung konnte an beiden Enden mittels eines Motors bewegt und synchron gefahren werden. Die maximal mögliche Kraft, die zur Dehnung der Filme aufgebracht werden konnte, lag bei

500 N. Die benötigte Kraft zur Streckung wurde über einen Kraftdose detektiert. Durch die synchrone Bewegung beider Enden war es möglich, während der gesamten Streckung annähernd den gleichen Punkt der Probe mit dem Strahl zu untersuchen. Die maximale Dehnungslänge des eingespannten Polymerfilms sowie die Geschwindigkeit der Streckung werden über einen Computer gesteuert. An der Streckapparatur war darüber hinaus eine Kamera zur Beobachtung des sich dehnenden Films installiert.

6.4.1 Durchführung der Streckversuche

Zur Vermessung der Filme wurden diese in die Halterung (Abbildung 6.4-1) eingespannt und das Streckmessprogramm parallel zum Streuexperiment gestartet. Die Filme wurden sowohl quer, längs als auch seitlich zur Walzrichtung eingespannt. Die eingespannten Proben besaßen eine Länge von 1.0 - 1.6 cm und Breite von 0.40 - 0.75 cm, für die seitliche Dehnung waren die Filme wesentlich schmäler, etwa zwischen 0.20 - 0.40 cm. Die Filme wurden kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von 0.1 - 2.0 mm/min aus der entspannten Ausgangsstellung gedehnt. Die benötigte Kraft für die Dehnung wurde aufgezeichnet und in einer Spannungs-Dehnungskurve wiedergegeben. Hierfür wurden während der gleichmäßigen Streckung jede Sekunde die Kraft sowie die dazugehörige Dehnung in Millimeter aufgezeichnet. Die Kraft wurde mit einem Kraftsensor auf der Basis eines Dehnungs-Messstreifens, ausgelegt für 20 N, detektiert. Darüber hinaus wurde parallel zur Dehnung jede Minute ein Streubild (mccd-Detektor) mit einer Akkumulationszeit von einer Minute aufgenommen. Die Probe wurde bei allen Messungen an der gleichen Stelle in den Strahlengang gehalten. Nach beendeter Streckung wurde der Film wieder gleichmäßig mit Hilfe des Streckprogramms auf die Ausgangsposition zurückgefahren. Hierbei wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Streubilder aufgenommen, für jeden Film jedoch ein Streubild nach vollständiger Entspannung.

7 Anhang

7.1 Übersicht der hergestellten Polymerfilme

In Abbildung 7.1-1 ist beispielhaft ein Polymerfilm (SBS_KAI) dargestellt. Der Film ist 3.5 cm breit und 11 cm lang. Die Dicke der hergestellten Filme beträgt zwischen 0.5 - 1.0 mm.



Abbildung 7.1-1: Dargestellt ist der mittels Roll-Casting hergestellte Polymerfilm SBS_KAI.

In der Tabelle 7.1-1 sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Triblockcopolymerfilme dargestellt. Die Polymerlösungen wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Polymer angesetzt. Alle Filme wurden wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben mittels Roll-Casting bei 80 rpm (zehn Minuten) hergestellt.

| Polymer | Polymer [wt. %] | Lsgmittel I | Lsgmittel II | Verhältnis I : II | Streubild - Struktur | q [nm ⁻¹] |
|---------|--------------------|---------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| SBS I | 30 | Oktan | | | - | |
| SBS I | 30 | Oktan | Toluol | 81 / 19 | 1 Streuring | 0.23 |
| SBS I | 24 | Oktan | Toluol | 95 / 05 | 1 Streuring | 0.23 |
| SBS I | 24 | Oktan | Toluol | 86 / 14 | 1 Streuring | 0.23 |
| SBS I | 25 | Oktan | Toluol | 76 / 24 | 1 Streuring | 0.23 |
| SBS I | 30 | Heptan | | | - | |
| SBS I | 20 | Heptan | Toluol | 80 / 20 | 1 Reflexpaar (längs) | 0.22 |
| SBS I | 28 | Cycloheptan | | | 1 Reflexpaar (längs) | 0.22 |
| SBS I | 25 | Cyclohexan | | | 1 Reflexpaar | 0.23 |
| SBS I | 28 | Cyclohexan | | | 1 Reflexpaar | 0.23 |
| SBS I | 32 | Cyclohexan | | | HexCyl | |
| SBS I | 28 | Hexan | | | HexCyl | |
| SBS I | | Hexan | Toluol | 82 / 18 | HexCyl | |
| SBS I | 36 | Kumol | | | Reflexe | 0.22/0.6 |
| SBS I | 36 | Dichlormethan | | | HexCyl | |
| SBS K | 36 | Toluol | | | - | |
| SBS K | 31 | Toluol | Heptan | 78 / 22 | 1 Streuring | 0.25 |
| SBS K | 30 | Toluol | Heptan | 70 / 30 | 1 Streuring | 0.25 |
| SBS D | 40 | Kumol | | | LAM | |
| SBS D | 30 | Toluol | | | LAM | |
| SBS D | 36 | Toluol | | | LAM | |
| SBS D | 40 | Toluol | | | LAM | |
| SBS D | 50 | Toluol | | | LAM | |
| SIS I | 36 | Toluol | | | HexCyl | |
| SIS I | 40 | Toluol | | | HexCyl | |
| SIS I | 45 | Toluol | | | - | |
| SIS D | 40 | Kumol | | | LAM | |
| SIS D | 60 | Kumol | | | - | |
| SIS D | 40 | Toluol | | | HexCyl | |
| SIS D | 50 | Toluol | | | HexCyl | |
| SIS D | 60 | Toluol | | | HexCyl / LAM | |

Tabelle 7.1-1: Hergestellte Triblockcopolymerfilme mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Gewichtsanteilen an Polymer.

In der Tabelle 7.1-2 sind die hergestellten Triblockcopolymer-Blendfilme dargestellt. Die Triblockcopolymer-Lösungen wurden mit unterschiedlichen Anteilen an PS-Homopolymer vermischt. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Polystyrole verwendet (Tabelle 6.1-2). Alle

Filme wurden wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben mittels Roll-Casting bei 80 rpm (zehn Minuten) hergestellt.

| Polymer | Poylmer [wt. %] | Lsgmittel I | hPS | Anteil hPS [wt. %] | Molmasse [g/mol] | Struktur |
|---------|--------------------|-------------|----------------|-----------------------|---------------------|--------------|
| SBS I | 35 | Toluol | PS I | 15 | 10250 | LAM |
| SBS I | 35 | Toluol | PS I | 20 | 10250 | - |
| SBS I | 35 | Toluol | PS I | 25 | 10250 | - |
| SBS I | 35 | Toluol | PS-OH (SF2) | 15 | 7000 | LAM |
| SBS I | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 15 | 7000 | LAM |
| SBS I | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 18 | 7000 | LAM |
| SBS I | 24 | Toluol | PS-H (SF2) | 18 | 7000 | LAM |
| SBS I | 30 | Toluol | PS-H (SF2) | 20 | 7000 | - |
| SBS I | 36 | Toluol | PS-H (SF2) | 25 | 7000 | - |
| SBS I | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 28 | 7000 | - |
| SBS I | 20 | Toluol | PS-H (SF2) | 28 | 7000 | - |
| SBS I | 36 | Toluol | PS-H (SF2) | 30 | 7000 | - |
| SBS II | 38 | Toluol | PS I | 15 | 10250 | LAM |
| SBS II | 38 | Toluol | PS-H (SF2) | 15 | 7000 | LAM |
| SBS II | 30 | Toluol | PS-H (SF2) | 18 | 7000 | LAM |
| SBS K | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 15 | 7000 | - |
| SBS D | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 14 | 7000 | LAM |
| SBS D | 35 | Toluol | PS-H (SF2) | 25 | 7000 | - |
| SIS I | 38 | Toluol | PS-H (SF2) | 15 | 7000 | LAM |
| SIS D | 30 | Toluol | PS-H (SF2) | 16 | 7000 | LAM |
| SIS D | 36 | Toluol | PS-H (SF2) | 13 | 7000 | LAM |
| SBS D | 32 | Toluol | Öl | 18 | | LAM / Kugeln |
| SBS D | 36 | Toluol | Öl | 18 | | LAM / Kugeln |
| SBS D | 40 | Toluol | Öl | 30 | | - |
| SIS D | 31 | Toluol | Öl | 18 | | Kugeln |

Tabelle 7.1-2: Hergestellte Triblockcopolymer-Blendfilme mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Homopolymer sowie Triblockcopolymer-Ölfilme.

Die letzten Triblockcopolymerfilme in Tabelle 7.1-2 wurden mit Öl versetzt anstatt mit einem Polystyrol-Homopolymer. Die Streukurve des SIS D_Öl Film ist in Abbildung 7.1-2 auf der rechten Seite dargestellt. Es liegen Kugeln mit einem Radius von 10.5 nm im Polymerfilme vor. Das linke Streubild gehört zu dem SBS D_Öl Film mit 36 gew.-% Polymer in Lösung.

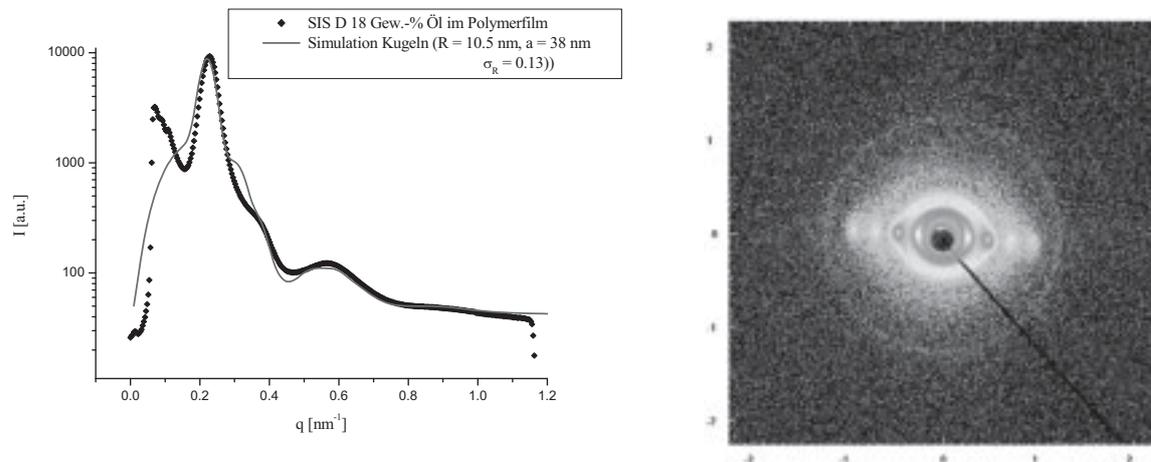


Abbildung 7.1-2: Auf der linken Seite ist die Streukurve sowie die Simulation des SIS D_Öl Filme dargestellt. Das rechte Streubild gehört zu dem SBS D_Öl Filme mit 36 gew.-% Polymer in Lösung.

7.2 Verwendete Geräte und Programme

7.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) im Arbeitskreis Förster

Die Streuexperimente wurden an einem Röntgengerät der Firma *Seifert* durchgeführt. Dieses Gerät war mit einer rotierenden Anode DRF-CU 3.0 der Firma *MacScience* ausgestattet. Das Kollimationssystem bestand aus zwei gekreuzten Göbelspiegeln, gefolgt von mehreren Schlitzblenden. Als Detektor wurden Bildplatten der Firma *FujiFilm* verwendet, welche mit einem Scanner *FujiFilm* BAS-1800 II ausgelesen und die Daten über das Programm *BASReader* 3.01 gespeichert wurden. Der Proben-Detektor-Abstand betrug 1005 bzw. 1011 mm, es wurde mit einer Wellenlänge von 0.1542 nm gemessen.

7.2.2 Synchrotronmessungen am HASYLAB

Die Streuexperimente wurden ebenfalls am HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor), DESY in Hamburg an der Messstrecke BW4 und A2

durchgeführt. Der Proben-Detektor-Abstand an der BW4 betrug zwischen 2000 und 4500 mm und die Wellenlänge 0.1380 nm mit einer Strahlgröße von $400 * 400 \mu\text{m}$. Am Messplatz der A2 war der Abstand 3050 mm und die Wellenlänge betrug 0.1542 nm.

Als Detektor wurde eine CCD-Kamera der Firma *marresearch* verwendet. An der Messstrecke BW4 war die Auflösung des marCCD-Detektors 0.079 mm (2048 * 2048 Pixel), an der A2 betrug die Auflösung 0.158 mm (1024 * 1024 Pixel).

Die GISAXS-Experimente wurden alle an der BW4 durchgeführt mit dem dort bereits vorhandenen GISAXS-Aufbau.

7.2.3 Kalibration und Auswertung

Die sektorielle Mittelung der Streubilder erfolgte mit Hilfe des SXAVE-Programms von *Dr. H. Schnablegger* (Streubilder der Drehanode), dem Programm Fit2D (Streubilder DESY) und/oder der SCATTER-Software von *Prof. S. Förster* (Streubilder Drehanode und DESY). Die anschließende Auswertung der eindimensionalen Streukurven sowie auch der zweidimensionalen Streubilder erfolgte mit dem Crystal- bzw. 3D-Crystal-Teil der SCATTER-Software. In den Streukurven wird die Intensität I gegen q (Streuvektor) aufgetragen. Da die Streuintensität nach dem *PORODschen* Gesetz mit q^{-4} abfällt, werden die Streukurven halblogarithmisch dargestellt.

Die GISAXS-Streubilder wurden über einen schmalen Schnitt entlang der y -Achse mit Hilfe der Fit2D-Software gemittelt und mit dem Crystal-Teil der SCATTER-Software ausgewertet. Durch diese Vereinfachung kann es zu Fehlern in den Berechnungen kommen, zum Beispiel bei der Bestimmung des Radius. Die eindimensionalen Streukurven aus den gemittelten GISAXS-Schnitten wurden ebenfalls wie oben beschrieben halblogarithmisch dargestellt.

Für die Kalibration der Aufbauten wurde eine Collagenprobe mit bekannten Netzebenenabstand ($d = 65 \text{ nm}$) vermessen und mit Hilfe der *Braggschen* Gleichung der Winkel bzw. darüber der Abstand der Probe zum Detektor bestimmt. Die Auswertung der Streukurve erfolgte ebenfalls mit der SCATTER-Software.

7.2.4 Streckapparatur

Die Streckversuche wurden mit der Streckapparatur der BW4 im HASYLAB (DESY) durchgeführt. Die Streckung wurde computergesteuert gestartet, darüber hinaus erfolgte die Speicherung der Kraftmessungen während der Verstreckung der Filme. Die Streubilder wurden simultan jedoch mit dem Messrechner für die Streuexperimente aufgenommen. Die maximale Verstrecklänge beträgt 640 mm und die maximale Probenbreite liegt bei 18 mm. Die Filme wurden mit Geschwindigkeiten von 0.1 - 1200 mm/min verstreckt, wobei für die Kraftmessung Kraftsensoren auf der Basis eines Dehnungs-Messstreifens, ausgelegt für 20, 100 und 500 N, zur Verfügung standen.

7.2.5 Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)

Für die AFM-Aufnahmen wurde das *NanoWizard*[®] der Firma *JPK Instruments* aus dem Arbeitskreis *Prof. S. Förster* verwendet. Die dargestellten Aufnahmen wurden im intermittierenden Modus durchgeführt. Die Bildbearbeitung und -auswertung erfolgte mit der *JPK Image Processing*-Software.

7.2.6 Gelpermeations-Chromatographie(GPC)

Die Chromatographie wurde mit Chloroform als Elutionsmitteln auf vier Trennsäulen der Firma *MZ* durchgeführt. Als Entgaser wurde ein *DP 2010* der Firma *Uniflows* verwendet. Die Flussrate betrug 1.0 ml/min und die Detektion erfolgte mit einem RI-Detektor RI 2000 der Firma *Schambeck SFD* und einem UV-Detektor UV 150 der Firma *Spectra Series*. Kalibriert wurde die GPC mit Polymerstandards der Firma *PSS*. Die Aufnahme und Auswertung der Elugramme erfolgte mit dem *HS NTegGPC*, Version 5.1.5 Programm.

7.2.7 Elektromagnet

Es wurde ein Elektromagnet der *Firma Bruker* verwendet. Es handelte sich um den Elektromagneten B-E 25 C8, mit dem Netzgerät BMN S150 40 SI 6N und einer Spaltbreite von 20 mm.

7.3 Abkürzungsverzeichnis

| <u>Abkürzungen</u> | |
|---------------------------|---|
| BCC | Kubisch raumzentriertes Gitter |
| CCD | Charge-coupled Device |
| EB | Polyethylenbutylen |
| EPDM | Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer |
| EPM | Ethylen-Propylen-Copolymer |
| FCC | Kubisch flächenzentriertes Gitter |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HEX/HEXCYL | hexagonal gepackte Zylinder |
| LAM | einfache Lamellen |
| MLAM | Modulierte Lamellen |
| NBR | Acrylnitril-Butadien-Kautschuk |
| NR | Naturkautschuk |
| PE | Polyethylen |
| PP | Polypropylen |
| PLAM | Perforierte Lamellen |
| PS-PB-PS (SBS) | Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Triblockcopolymer |
| PS-PI-PS (SIS) | Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Triblockcopolymer |
| RECCYL | verzerrtes hexagonales Gitter (innenzentriert rechteckig) |
| RT | Raumtemperatur |
| rpm | Round per minute |
| SAXS | Small-angle x-ray |
| SSL | Strong segregation limit |
| SSSL | Super-strong segregation limit |
| TPE | Thermoplastische Elastomere |
| TPE-O | Thermoplastische Polyolefin-Elastomer |
| TPE-V | Thermoplastische Elastomer-Vulkanisate |

| | |
|-------------------------|--|
| WSL | weak segregation limit |
| <u>Symbole</u> | |
| A | materialspezifische Konstante |
| a | Einheitszelle |
| A_0 | ursprünglich Querschnittsfläche der Probe |
| a_0 | Mizelloberfläche |
| B | Flussdichte |
| χ_{AB} | Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter |
| d | Durchmesser |
| $\tan \delta$ | Verlustfaktor |
| E | Elastizitätsmodul |
| ε | Dehnung |
| F | Kraft |
| f | relative Zugspannung, Kraft pro Fläche |
| G | Schubmodul |
| g | Gramm |
| ΔG_{mix} | Freie Mischungsenthalpie |
| γ | Verformung |
| ΔH_{mix} | Mischungsenthalpie |
| H | Feldstärke |
| h | Höhe des Zylinders |
| k | Boltzmann-Konstante |
| κ | Proportionalitätskonstante |
| l_c | Konturlänge der Alkylkette |
| λ | Wellenlänge |
| λ_x | Verhältnis der Größe x: $\lambda_x = (x_0 + \Delta x) / x_0$ |
| λ_l | Dehnungsverhältnis der Filmlänge l |
| λ_a | Dehnungsverhältnis der Elementarzelle a |

| | |
|------------------|--|
| λ_R | Dehnungsverhältnis des Radius R |
| λ_L | Dehnungsverhältnis der Zylinderlänge L |
| m | Meter |
| M | Magnetisierung |
| M_0 | Volumenpermeabilität |
| μ | Poissonzahl |
| N | Newton |
| N | Polymerisationsgrad |
| n_x | Zahl der Moleküle der Komponente x |
| η | dynamische Viskosität |
| Ω | Zahl der unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten |
| P | Packungsparameter |
| Φ | Volumenbruch |
| π | Kreiszahl = 3.14159... |
| Q | Quellungsgrad |
| R | Gaskonstante = 8.314 J/mol*K |
| R | Mizellenradius |
| ΔS_{mix} | Mischungsentropie |
| s | Sekunde |
| σ | Zugspannung |
| σ_R | Standardabweichung des Mizellenradius |
| T | Temperatur |
| T_G | Glasübergangstemperatur |
| T_m | Schmelztemperatur |
| τ | Schubspannung |
| V | Volumen des Zylinders |
| V_1 | Eingenommenes Volumen des Lösungsmittels 1 |
| w | Wechselwirkung der Monomere |
| x_z | Molenbruch der Komponente z |

| | |
|-----------------------------------|--|
| v | Volumen des hydrophoben Teils |
| <u>Röntgenteil</u> | |
| α | Anpassungsparameter |
| $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ | Vektoren der Einheitszelle |
| $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ | reziproke Vektoren der Einheitszelle |
| d | Netzebenenabstand |
| d_{hkl} | Netzebenenabstand |
| δ | Reflexbreite |
| δ_q | radiale Reflexbreite |
| δ_ψ | azimutale Reflexbreite |
| $E(\vec{q})$ | Streuamplitude |
| $F(q)$ | Korrelationsfunktion |
| F_{hkl} | Faktor, der die Auslöschregeln berücksichtigt |
| \vec{g}_{hkl} | reziproker Gittervektor |
| $\gamma(\vec{r})$ | Faltungsquadrat |
| $h(\delta)$ | Verteilungsfunktion |
| (hkl) | Millersche Indices |
| $I(\vec{q})$ | Intensität |
| \vec{k} | Wellenvektor |
| $K(q)$ | Normierungsfaktor |
| L_{hkl} | Faktor, der die Peakform und Position bestimmt |
| L_q | Reflexformfunktion radial |
| L_ψ | Reflexformfunktion azimutal |
| l_l | Kohärenzlänge longitudinal |
| l_t | Kohärenzlänge transversal |
| m_{hkl} | Faktor, der die Multiplizität der Reflexe berücksichtigt |
| $P(q)$ | Formfaktor |

| | |
|-----------------|---------------------------|
| $p(q)$ | Paarverteilungsfunktion |
| P_c | Querschnittsfaktor |
| ψ | Azimutalwinkel |
| \vec{q} | Streuvektor |
| q, s | Betrag des Streuvektors |
| $\rho(\vec{q})$ | Streulängendichte |
| $\rho(x)$ | Dichteprofil |
| $S(q)$ | Strukturfaktor |
| θ | Beugungswinkel |
| V_{EZ} | Volumen der Einheitszelle |
| Z | Streuzentrum |
| \vec{Z} | Gitterfaktor |

7.4 Sicherheitshinweise und Gefahrenhinweise der verwendeten Substanzen

Butadien ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$)

- R12 Hochentzündlich.
- R45 Kann Krebs erzeugen.
- R46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (Etikett vorzeigen).
- S53 Explosion vermeiden – vor dem Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Nur für den berufsmäßigen Verwender.

Cumol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

- R10 Entzündlich.
- R37 Reizt die Atmungsorgane.
- R51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- S24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Cycloheptan (C_7H_{14})

- R11 Leichtentzündlich.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S23 Gas/Dampf/Rauch/Aerosol nicht einatmen.
- S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Cyclohexan (C₆H₁₂)

- R11 Leichtentzündlich.
- R38 Reizt die Haut.
- R50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Dibutylmagnesium ([CH₃(CH₂)₃]₂Mg) in Heptan

- R12 Hochentzündlich.
- R14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R34 Verursacht Verätzungen.
- R66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich ausspülen und Arzt konsultieren.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S43 Zum Löschen Schutzgas/CO₂ verwenden. Kein Wasser verwenden.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (Etikett vorzeigen).

Dichlormethan (CH₂Cl₂)

- R40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
- S23 Gas/Dampf/Rauch/Aerosol nicht einatmen.
- S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.

Eisenoxid-Nanopartikel (FeO_x)

Noch nicht geprüfter Stoff.

Heptan (CH₃(CH₂)₅CH₃)

- R11 Leichtentzündlich.
- R38 Reizt die Haut.
- R50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Hexan (CH₃(CH₂)₄CH₃)

- R11 Leichtentzündlich.
- R38 Reizt die Haut.
- R48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Methanol (CH₃OH)

- R11 Leichtentzündlich.
- R 23/24/25 Giftig beim Verschlucken, Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R39/23/24/25 Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- S7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (Etikett vorzeigen)

Octan (CH₃(CH₂)₆CH₃)

- R11 Leichtentzündlich.
- R38 Reizt die Haut.
- R50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.

S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (PS-PI-PS)



Polystyrol, Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (PS-PB-PS)



sec-Butyllithium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Li}$) in Cyclohexan

R11 Leichtentzündlich.

R15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.

R17 Selbstentzündlich an der Luft.

R34 Verursacht Verätzungen.

R50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich ausspülen und Arzt konsultieren.

S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S43 Zum Löschen Schutzgas/ CO_2 verwenden. Kein Wasser verwenden.

S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (Etikett vorzeigen).

S60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.

S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Styrol (C₆H₅CH=CH₂)

- R10 Entzündlich.
- R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- S23 Berührung mit der Haut vermeiden.

Tetrahydrofuran (C₄H₈O)

- R11 Leichtentzündlich.
- R19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R36/37 Reizt die Augen und Atmungsorgane.
- S16 Von Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

Toluol (C₆H₅CH₃)

- R11 Leichtentzündlich.
- R38 Reizt die Haut.
- R48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Packung oder Etikett vorzeigen.

Summary

In this study very flexible, highly oriented triblock copolymer films of various polystyrene-polybutadiene-polystyrene (PS-PB-PS) and polystyrene-polyisoprene-polystyrene (PS-PI-PS) with different polystyrene units were produced and analysed. In addition, triblock copolymer blends were prepared by using polystyrene homopolymer for the triblock copolymer solution. The productions of these films were performed by Roll-Casting. Using this preparation method highly oriented polymer films could be produced, in which hexagonal packing of cylindrical domains and lamellar phases were documented. Structure and orientation of the cylinders and lamellar phases in the polymer films were investigated via small-angle X-ray scattering (SAXS). The high orientation in shear direction could be detected via the anisotropic scattering patterns for the two morphologies and analyzed with the help of model calculations. Beside the concentration of block copolymers in the polymer films the shear velocity of the Roll-Casting apparatus has influence on the orientation of the structures. In this work it was shown that in addition to the block length ratio of the copolymer and the polystyrene portion of the blend, other parameters such as the choice of solvent and the shear rate during the Roll-Casting process is crucial to the quality of the order and orientation of structures in the polymer films. According to this toluene and hexane proved to be the most suitable solvents for the preparation of the films. The present structures were targeted modified and adjusted by adding polystyrene homopolymer. However, too high rates of PS significantly disturbed the quality of the structures and led to the collapse of structures in the films. The molecular weight of polystyrene homopolymer was important for the formation of the structures. Thus it appears that the best results were obtained with the same molecular weight of the PS homopolymer and the PS-block of the triblock copolymer.

Furthermore, the synthesized polymer films were stretched in the tensile test and stress-strain curve were recorded. In combination with SAXS studies during the stretching process, the mechanical properties of the polymer films could be obtained and linked to the changes of the structure and the orientation in the film. Moreover, with the help of modelling all of these scattering patterns were fully analysed. Here, the evaluation of the scattering patterns showed that the structures in the polymer films changed in different ways through the stretching process depending to the direction of tension and in the present lattice. For cylindrical structures it was observed that the elongation and rupture of the cylinders, in contrast to the lamellar phases, were stretched in small domains. All films produced were very flexible and showed a high elongation behaviour. The films could be stretched to 5 - 6 times their original

length without reaching the breaking point. The required effort for the stretching was dependent on the expansion direction (transverse, longitudinal and lateral direction) and on the polymer. Thus, polymers with a high polystyrene concentration need a higher strength than polymers with a lower content. The strain on the produced films proved to be reversible as far as possible shown by the scattering patterns after elongation and the strain hysteresis curves.

In the second part of the work nanocomposite films have successfully been made via Roll-Casting. Therefore PS-functionalized iron oxide nanoparticles were embedded equidistantly in the PS-cylinders of the polymer films. The high orientation of PS-cylinders in shear direction was retained in the nanocomposite films. The quality of the structuring depends on the concentration and on the size of the iron oxide particles. It could be shown that high concentrations lead to the collapse of structures and large iron oxide particle could not store inside. Next it could be shown via the stretching experiments that the polymer films had not lost its elasticity by the storage of the particle. The stretching process was fully characterized by in-situ SAXS investigations.

In the last part of this study it was possible using the evaporation wet-precipitation method to receive a new orientation of the cylinder within the polymer films. Vertical cylinders in the upper polymer film layer was produced. This was shown by GISAXS measurements and AFM images.

In future studies, the formation of highly oriented sphere micelles or bicontinuous phases, as gyroid phases, in the PS-PB-PS and the PS-PB-PS films could aimed as well as the investigation of the stress behaviour of these films. In addition, these polymer films could be used for the production of new nanocomposite films. It could be interesting to see if the nanoparticles are stored in well-defined distances in the spherical or bicontinuous structures which could consequently affect the expansion behaviour of these films. In addition, the incorporation of rodlike magnetic nanoparticles in the PS cylinders should be pursued. A defined orientation of the PS cylinders, besides other structures, in a preferred direction should be well possible due to the alignment of ferromagnetic particles in magnetic field. Another project could include the optimization of the perpendicular cylinders in the polymer films with regard to the rate of evaporation of the solvent on the air or the influence of the temperature of the water bath for precipitation. The successful extraction of the polystyrene cylinders from the polybutadiene matrix will be the next step in the production of a finished membrane system.

8 Literatur

- ¹ S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 712.
- ² M. Seul, D. Andelman, *Science*, **1995**, 267, 476.
- ³ W. Singer, *Concepts Neurosci.*, **1990**, 1, 1.
- ⁴ S. Förster, B. Berton, H.-P. Hentze, E. Krämer, M. Antonietti, P. Lindner, *Macromolecules*, **2001**, 34 (13), 4610.
- ⁵ S. Fischer, *Doktorarbeit*, Universität Hamburg, (in Arbeit).
- ⁶ G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules*, **1994**, 28, 4145.
- ⁷ R. Hölzle, *Physik der Polymere*, Forschungszentrum Jülich GmbH, **1991**, 5.5, 21.1, 22.11.
- ⁸ C. K. Puls, K. Schlame, *Brit. UK Pat. Appl.*, **2003**, 17.
- ⁹ C. C. Honeker, E. L. Thomas, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1702.
- ¹⁰ M. A. Villar, D. R. Rueda, F. Ania, E. L. Thomas, *Polymer*, 2002, 43, 5139.
- ¹¹ C. C. Honeker, E. L. Thomas, R. J. Albalak, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, M. C. Capel, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9395.
- ¹² M. A Villar, D. R Rueda, A. Fernando, E. L. Thomas, *Polymer*, **2002**, 43(19), 5139.
- ¹³ Polizzi S, Bösecke P, Stribeck N, Zachmann HG, Zietz R, Bordeianu R, *Polymer*, **1990**, 31, 638.
- ¹⁴ I. W. Hamley, *The Physics of Blockcopolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- ¹⁵ F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.
- ¹⁶ K. Kimishima, T. Hashimoto, C. D. Han, *Macromolecules*, **1995**, 28 (11), 3842.
- ¹⁷ H.-G. Elias, *An Introduction to Plastics*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 31ff.
- ¹⁸ M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 78, 2656.

- ¹⁹ F. Krause, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2008**.
- ²⁰ A. Echte, *Handbuch der technischen Polymerchemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 617.
- ²¹ N.R. Legge, G. Holden, H.E Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publishers, **1987**, 48ff.
- ²² J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**, 367.
- ²³ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1986**.
- ²⁴ P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, **1984**.
- ²⁵ S. Strobel, *The Physics of Polymers*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1997**.
- ²⁶ T.P. Lodge, M. Muthukumar, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13275.
- ²⁷ S. Förster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F.S.Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6922.
- ²⁸ A. K. Khandpur, S. Förster, F.S.Bates, A. J. Ryan, W. Bras, I. W. Hamley, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8769.
- ²⁹ M.W. Matsen, F.S.Bates, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091.
- ³⁰ M.W. Matsen, F.S.Bates, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7641.
- ³¹ F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.
- ³² S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys. Vol 104*, **1996**, 24, 9956.
- ³³ S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 195.
- ³⁴ S. Förster, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **1997**, 10, 1671.
- ³⁵ M.E. Cates, S.J. Candau, *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, 2, 6869.
- ³⁶ J.N. Israelachvili, *Intemolecular and Surface forces*, Academic Press, London, **1991**.
- ³⁷ J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, 72, 1525.

- ³⁸ www.lswv.uni-bayreuth.de/component, 16.09.09.
- ³⁹ H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, Fachbuchverlag, Leipzig, Köln, **1994**.
- ⁴⁰ B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Wiley-Verlag, Weinheim, **2005**, 156, 235, 331.
- ⁴¹ *Kunststoffe 1*, Taschenbuch 18, 6. Auflage, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Köln, **1977**, 207, 208.
- ⁴² S. Sakurai, *Polymer*, **2008**, 49, 2781.
- ⁴³ K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nature Materials*, **2007**, 6, 992.
- ⁴⁴ S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 226.
- ⁴⁵ H.-W. Rösler, *Chemie Ingenieur Technik*, **2005**, 77, Nr. 5, 487.
- ⁴⁶ H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2004**, 47-51.
- ⁴⁷ C. Raab, M. Simko, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gazso, *Nano Trust Dossiers*, **11. 2008**, Nr. 006.
- ⁴⁸ S. Mehdizadeh Taheri, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2009**.
- ⁴⁹ O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- ⁵⁰ L.A. Feigin, G.I.Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, **1987**.
- ⁵¹ C.E. Williams, R.P. May, A. Guinier, *Small-Angle Scattering of X-Rays and Neutrons*, in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Hrsg.), *Material Science and Technology*, Band 2B: *Characterisation of Materials, Part II*, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- ⁵² P. Lindner, T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light. Scattering Methods applied of Soft Condensed Matter*, North Holland (Elsevier), Amsterdam, **2002**.
- ⁵³ H. Ullmeier in FZ Jülich (Hrsg.), *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kapitel B8, Jülich, **1996**.
- ⁵⁴ P. Debye, *Ann. Physik*, **1915**, 28, 809.

- ⁵⁵ D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.*, **1991**, 24, 485.
- ⁵⁶ O. Glatter, *Acta Phys. Austr.*, **1977**, 47,83.
- ⁵⁷ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1977**, 10, 415.
- ⁵⁸ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1979**, 12, 166.
- ⁵⁹ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1980**, 13, 7.
- ⁶⁰ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1980**, 13, 577.
- ⁶¹ W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.*, **1983**, 48, 1.
- ⁶² J.W. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London*, **1914**, A90, 210.
- ⁶³ T. Neugebauer, *Ann. Phys.*, **1943**, 42, 509.
- ⁶⁴ O. Kratky, G. Porod, *J. Colloid Sci.*, **1949**, 4, 35.
- ⁶⁵ S. Förster, C. Burger, *Macromolecules*, **1998**, 31, 879.
- ⁶⁶ J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 431.
- ⁶⁷ B. Weyerich, J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 197.
- ⁶⁸ C. Giacovazzo (Hrsg.), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- ⁶⁹ W. Ruland, *Vorlesungsskript*, Universität Marburg.
- ⁷⁰ W.A. Kernick III, N.J. Wagner, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1159.
- ⁷¹ S.J. Picken, J. Aerts, R. Visser, M.G. Norholt, *Macromolecules*, **1990**, 23, 3849.
- ⁷² Dr. A. Meyer, www.gisaxs.de, 16.11.2009.
- ⁷³ *SCATTER* programmiert von S. Förster.
- ⁷⁴ *XSAVE* programmiert von H. Schnablegger.

⁷⁵ C. Schellbach, *Doktorarbeit*, Universität Hamburg, **2007**.

Danksagung

Ich möchte mich bei *Prof. Dr. Stephan Förster* bedanken, dass ich meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen konnte und für die gute Betreuung während dieser Zeit. Für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit bedanke ich mich bei *Prof. Dr. Michael Fröba*. Bei *Dr. Andreas Meyer* bedanke ich mich für die Unterstützung und Hilfe bei den GISAXS-Experimenten und deren Auswertungen sowie für die schöne Zeit im PC-Grundpraktikum.

Carsten danke ich für die ständige, liebevolle Unterstützung bei Problemen aller Art während meiner Promotion. Außerdem danke ich dir für die unvergesslichen DESY- und ESRF-Nächte, ich werde nie unser Gespräch um vier Uhr nachts auf dem Rundgang um das ESRF vergessen. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich ebenfalls. Bei *Christine* bedanke ich mich für die schöne Zeit Rücken an Rücken, die zahllosen Kaffeepausen sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit. Du bist eine tolle Freundin. Weiter danke ich *Volkan* für viele entspannte Gespräche über Gott und die Welt. Es ist schön, dich kennen gelernt zu haben. Ich danke meinen Mädels aus dem Büro *Isabell*, *Denise* und *Sara* für die wunderschöne Zeit mit euch. *Sara*, die Sache mit den Kat's bekommen wir noch hin, du bist toll. *Isabell*, ich werde deinen Handyklingelton vermissen. *Denise*, danke für die ständige Verpflegung mit Schokolade und sonstigem Süßkram. *Steffen* danke ich für die vielen gemeinsamen Wochenenden am DESY und die vielen Fahrten nach Frankreich. Es hat super viel Spaß gemacht mit dir zusammen zu arbeiten.

Den neunten „Alten“ im Arbeitskreis *Stephanie* und *Jasmin* danke ich für eine tolle Zeit und für so manches nettes Gespräch. Bei *Julian* möchte ich mich für die eifrige Organisation von Gruppenunternehmungen bedanken sowie für das allmorgendliche, freundliche „Hallo“. Für die nette Gesellschaft und Verpflegung in den letzten, langen Unitagen möchte ich mich bei *Stephan* bedanken. *Michael* danke ich für so manche schöne Mitarbeiterbesprechung zwischendurch. *Ulf* danke ich für die ständige Unterstützung im Kampf mit meinem Computer, der vorweihnachtlichen Zeit und der guten, alten Drehanode. Die haben wir beiden voll im Griff. *Martin* danke ich für die ständige Unterstützung im Labor. Außerdem bedanke ich mich bei allen *AK-Förster Mitgliedern* für die tolle Stimmung und Zusammenarbeit in der Gruppe. Bei *Melanie Bartels* bedanke ich mich für die allmorgendlichen Besuche und die wunderbare Unterstützung im PC-Grundpraktikum. Außerdem möchte ich mich bei *Sigi* bedanken, die immer für mich da war. Du bist ein Engel.

Alina, es ist schön dich als Freundin zu haben, danke für die super Abende nach unglaublich stressigen Unitagen. *Seppi*, danke für das Korrekturlesen dieser Arbeit und meinem Rekord im Mexikaner trinken. *Franziska* danke ich für die tolle Zeit außerhalb der Uni, bei uns Zuhause im Chapeaurougeweg: Für die Grillabend im Park, die Weinabend in der Küche oder die entspannten Tage im Meridian Spa.

Mareike, danke für deine unendliche Freundschaft.

Karin und Wolfgang Heimer danke ich für die unendliche Herzlichkeit und mentale Unterstützung, die sie mir entgegen bringen.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie immer für mich da sind und ich nie alleine bin. Ihr seid Traumeltern.

Alex, mein Kleiner, ich habe dich lieb. Danke, dass du immer da bist, wenn deine große Schwester dich braucht.

Pelle danke ich für seine Liebe (auch aus der Ferne), die mich stark macht. Du bist ein Traum.

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe sowie nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen erstellt zu haben. Die benutzten wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Außerdem erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch an einer anderen Universität oder Einrichtung unternommen habe.

Hamburg, 08. Dezember 2009

Kathrin Zielske

