



Orientierungsvorgänge in
Diblockcopolymeren mit ähnlichen
Dynamiken der Polymerblöcke bei
oszillatorischer Deformation mit großen
Amplituden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Matthias Heck

aus

Malsch

Dekan:	Prof. Dr. Reinhard Fischer
Referent:	Prof. Dr. Manfred Wilhelm
Korreferent:	Prof. Dr. Patrick Théato
Tag der mündlichen Prüfung:	16.07.2018

Erklärung wissenschaftlicher Integrität

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01. März 2014 bis zum 29. Mai 2018 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Manfred Wilhelm durchgeführt. Diese Arbeit basiert auf Vorarbeiten aus der von mir erstellten Diplomarbeit und ist Teil eines Kooperationsprojekts. Die in dieser Arbeit vorgestellten Computersimulationen wurden von meinem Kooperationspartner, Ludwig Schneider, durchgeführt, sind aber dennoch enthalten, da sie dem Verständnis der Arbeit dienen und die durchgeführten Experimente ergänzen. Teile dieser Arbeit wurden bereits in einem von mir verfassten und einem von mir mitverfassten Artikel in Fachzeitschriften veröffentlicht. Daher unterliegen einige der in dieser Arbeit verwendeten Graphiken dem Urheberrecht des jeweiligen Verlages und wurden mit dessen Einverständnis verwendet. Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, entsprechend kenntlich gemacht habe.

Karlsruhe, 03.07.2018

Matthias Heck

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	vii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation der Arbeit	5
2 Theorie	8
2.1 Copolymere	8
2.1.1 Blockcopolymere	9
2.1.2 Flory-Huggins Theorie	10
2.1.3 Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang	15
2.2 Polymerisationsarten	16
2.2.1 Anionische Polymerisation	16
2.3 Rheologie	20
2.3.1 Rheologische Modelle	23
2.3.2 Mechanisch dynamische Prozesse	26
2.3.3 Nichtlineare Rheologie	31
2.4 Kleinwinkelröntgenstreuung	35
2.5 Dielektrische Spektroskopie	41
3 Modelle	43
3.1 Simulationsmodell	43
3.2 Polymer Modellsysteme	48
3.2.1 PS-b-P2VP	48
3.2.2 PS-b-P2VP-c-P4VP	49
3.2.3 P2VP-b-PEMA	51

4	Ergebnisse & Diskussion	52
4.1	Charakterisierung der Polymere	52
4.1.1	Glasübergangstemperaturen	52
4.1.2	Thermische Zersetzung	55
4.1.3	Elektronendichte	57
4.2	Morphologiebestimmung mittels SAXS	58
4.3	Bestimmung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs	63
4.4	Rheologische Eigenschaften im linearen Bereich	66
4.5	Dielektrische Eigenschaften	69
4.6	Vergleich von Experiment und Simulation	74
4.7	Stabilität der lamellaren Orientierungen	81
4.7.1	Computer Simulationen	82
4.7.2	Übergang von der parallelen in die senkrechte Orientierung	84
4.7.3	Langsamer Übergang bei niedrigen Scherraten	92
4.8	Orientierungsexperimente	99
4.8.1	Kinetische Betrachtung	103
4.8.2	Oszillationen in Orientierungsexperimenten	114
4.8.3	Simulation von Übergängen unter oszillatorischer Deformation	123
4.8.4	Reorientierung als Ursache für $I_{3/1}$	128
4.8.5	${}^3Q_0(\omega)$ bei Diblockcopolymeren	135
4.9	Umorientierungen	136
5	Zusammenfassung und Ausblick	138
5.1	Zusammenfassung	138
5.2	Ausblick	142
6	Experimentelle Details	144
6.1	Synthese	144
6.1.1	Schlencktechnik	144
6.1.2	Verwendete Materialien	144
6.1.3	Synthese der Homopolymere	147
6.1.4	Synthese der Diblockcopolymere	149
6.2	Charakterisierung	151

6.2.1	Molekulare Charakterisierung	151
6.2.2	Thermische Eigenschaften - DSC	152
6.2.3	Zusammensetzung und Taktizität - NMR	153
6.2.4	Thermische Zersetzung - TGA	155
6.2.5	Dichte - Pyknometer	155
6.2.6	Probenvorbereitung	155
6.2.7	Rheologische Eigenschaften - Rotationsrheometrie	156
6.2.8	Dielektrische Eigenschaften - Rheo-Dielektrik	156
6.3	Morphologische Charakterisierung	157
6.3.1	SAXS	157
6.3.2	Rheo-SAXS	157
6.4	Periodische Signale	158
6.4.1	Diskussion experimenteller Einflüsse	158
6.4.2	Datenbearbeitung	159
6.5	Vergleich der Orientierungsexperimente	160
Literaturverzeichnis		164
A Anhang		180
A.1	Liste synthetisierter Polymerproben	180
A.2	Relaxationszeiten	183
A.2.1	Berechnung des Flory-Huggins Parameters	186
A.3	Urheberrecht	187
A.4	Danksagung	188
Danksagungen		188
Publikationen und Konferenzbeiträge		190
A.5	Publikationen	190
A.6	Konferenzbeiträge	190

Nomenklatur

α	Streuwinkel
β	Heterogenitätsparameter
γ	Deformation
γ_0	Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ^{DPD}	Reibungsparameter
δ	Phasenverschiebung
η	Viskosität
ε''	Dielektrischer Verlust
ε_0	Permittivität d. Vakuums
θ	azimuthaler Streuwinkel
κ''	diel. Suszeptibilität (imag. Teil)
λ	Diversität, Wellenlänge
ν	Paarwechselwirkungsreichweite
ρ	Massendichte
ρ_e	Elektronendichte
σ	Schubspannung; Standardabweichung
τ	Längste Relaxationszeit
ϕ	(Volumen)anteil
χ	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
$\omega_1/2\pi$	Winkelgeschwindigkeit
Ω	Zahl mögl. Anordnungen
A	Fläche
A, B	Fitparameter
a, b	Faktoren
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Ar	Argon
ATRP	Atomtransfer radikalische Polymerisation
a_T	Verschiebungsfaktor
CaH ₂	Kalziumhydrid
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform

D	Diffusionskonstante
\vec{D}	dielektrische Verschiebung
d	Lamellendicke, Abstand d. Streuelemente
De	Deborahzahl
d_{ex}	experimentelle Daten
DPD	<i>Dissipative Particle Dynamics</i>
DPE	Diphenylethylen
DSC	Differentialkalorimetrie
\vec{E}	elektrisches Feld
Et_3Al	Triethylaluminium
f	Frequenz (Simulation), Anpassungsfunktion
\vec{F}	Strukturfaktor
F	Freie Energie, Kraft
f_{an}	Anpassungsfunktion
FT	Fourier Transformation
GPC	Gelpermationschromatografie
G	Freie Enthalpie
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	Komplexes Schermodul
H	freie Enthalpie
h	Höhe
\Im	Imaginärteil
$I_{3/1}$	Relative Intensität des Beitrags der dritten höheren Harmonischen
I	Streuintensität, Stromstärke
\dot{j}_P	Impulsfluss
k	Federkonstante
\vec{k}_0	Vektor d. einfallenden Röntgenstrahls
k_B	Boltzmann-Konstante
KP	Kegel-Platte
PP	Platte-PLatte
L_i	Dimension in Richtung i
LAOS	Oszillatorische Deformation bei großen Amplituden

L	Langperiode
LiAlH_4	Lithiumaluminiumhydrid
MAOS	Oszillatorische Deformation bei mittleren Amplituden
M	Mittelwert
M & R	Metall & organischer Rest
\vec{M}	Drehmoment
M_e	Verschlaufungsmolekulargewicht
MeOH	Methanol
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
N	Polymerisationsgrad
n	Anzahl
N_2	Stickstoff
N_A	Avogadrozahl
N_e	Zahl an Elektronen
NMP	Nitroxid vermittelte Polymerisation
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NVE	kanonisches Ensemble konstanter Teilchenzahl, Volumen & Energie
NVT	kanonisches Ensemble konstanter Teilchenzahl, Volumen & Temperatur
OsO_4	Osmium-(VIII)-oxid
PDI	Polydispersitätsindex
$\text{P}\alpha\text{MS}$	Poly α -methylstyrol
\vec{P}	Polarisation
Ph	Phenylrest
(P)S	(Poly)styrol
(P)2VP	(Poly)-2-vinylpyridin
(P)4VP	(Poly)-4-vinylpyridin
(P)EMA	(Poly)ethylmethacrylat
(P)MMA	(Poly)methylmethacrylat
(P)pMS	(Poly)para-methylstyrol
R	univ. Gaskonstante; Rayleighian (Simulation)
r	Abstand
\mathbb{R}	Reorientierung

n-BuLi	(normales) Butyl-Lithium
i-BuLi	iso-Butyl-Lithium
i-PrLi	iso-Propyl-Lithium
sec-BuLi	sekundäres Butyl-Lithium
tert-BuLi	tertiäres Butyl-Lithium
sec-BuLi	sekundäres Butyl-Lithium
U	Spannung
\vec{q}	Streuvektor
r	Abstand
\Re	Realteil
RAFT	radikalische Additions Fragmentierungs und Transferpolymerisation
R_{an}	Residuum d. Anpassfunktion
R_e	End-zu-End Abstand
RNEMDS	<i>Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
S	Entropie, Strukturfaktor (Simulation)
\mathcal{S}	Entropie (Simulation)
S^*	komplexes Spektrum
\vec{s}	reziproker Raumvektor
SAOS	Oszillatorische Deformation bei kleinen Amplituden
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
T_g	Glasbergangstemperatur
T_{ODT}	Ordnungs-Unordnungsbergangstemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TTS	Zeit-Temperatur Superposition
T_{Ref}	Referenztemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_R	Relaxationszeit (Simulation)
WAXS	Röntgenstreuung bei großen Winkeln
3Q_0	Intrinsische Nichlinearität des dritten Obertons
v	Geschwindigkeit

V	Volumen
V_m	Potential der Quasimonomere
V_b	harmonisches Bindungspotential
v_{ij}	Wechselwirkungsstärke
w_i	Massenanteil
W_i	Weissenbergzahl
Z	komplexe Zahl
z	Zahl nächster Nachbarn
\vec{Z}	Gitterfaktor

Kapitel 1

Einleitung

Die Bezeichnung Polymer stammt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie “viele Teile” ($\pi\omicron\lambda\upsilon$ poly = viel; $\mu\epsilon\rho\omicron\varsigma$, meros = Teil). Polymere werden gebildet indem viele Wiederholeinheiten, sogenannte Monomere chemisch aneinander gebunden werden. Es gibt eine Vielzahl an natürlich vorkommenden Polymeren (z.B. Zellulose, Lignin, DNA, Proteine), meist werden mit diesem Begriff jedoch synthetisch hergestellte Polymere assoziiert. Die Monomere, aus denen diese aufgebaut sind, können natürlichen oder auch synthetischen z.B. petrochemischen Ursprungs sein.

Um diese Monomere mit einander zu verknüpfen, kann eine Vielzahl unterschiedlicher Polymerisationsmethoden verwendet werden, wobei die Chemie der Monomere die möglichen Polymerisationsmethoden diktiert. Für großtechnische Prozesse wird meist die freie radikalische Polymerisation, die Polykondensation und Polyaddition (z.B. für Polyester und Polyurethane) und die Koordinationspolymerisation mit Metallorganen als Katalysatoren (z.B. für Polyethylen und Polypropylen) verwendet.

Polymeren werden in großen Mengen zur Herstellung vielerlei Alltagsmaterialien verwendet. Aufgrund ihrer geringen Dichte, gepaart mit guten mechanischen Eigenschaften und einer guten Prozessierbarkeit und Formbarkeit werden sie häufig verwendet um klassische Werkstoffe, wie Metalle, Glas oder Holz zu verbessern oder zu ersetzen. Neben der Verbesserung und Substitution dieser klassischen Materialien, besitzen Polymere eigene, neue Anwendungsgebiete, In Abbildung 1.1

ist die geschätzte Jahresproduktion an thermoplastischen Polymeren dargestellt, berücksichtigt sind jedoch keine Polymere, die zu Fasern gesponnen wurden[1, 2]. Im Jahr 1950 lag die Jahresproduktion an Polymeren bei nur 0,35 Mio t in Europa und 1,5 Mio t weltweit (nicht dargestellt) und zeigt seitdem einen immensen Zuwachs. In Europa bewegt sich die Jahresproduktion ab 2002 dabei um 60 ± 5 Mio t, wohingegen der weltweite Bedarf an Polymeren kontinuierlich zuwächst.

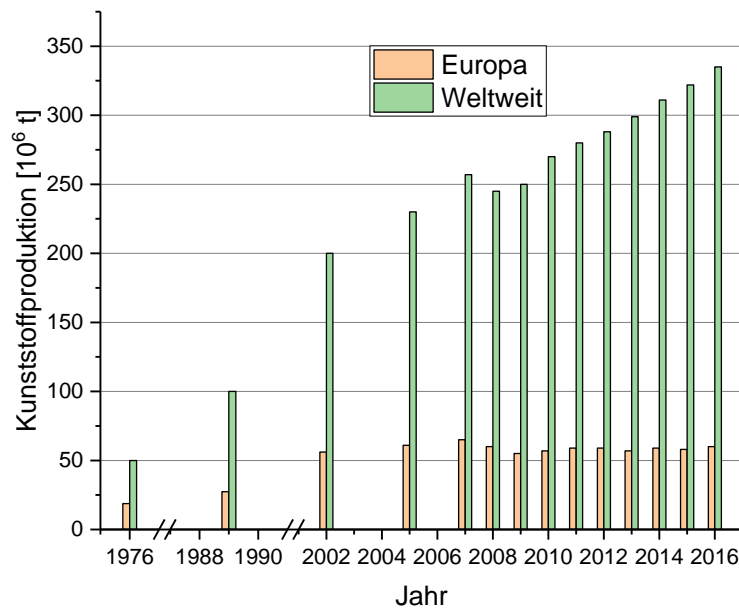


Abbildung 1.1: Geschätzte Produktion an Kunststoffen europaweit und weltweit. In Europa werden seit dem Jahr 2002 zwischen 55 und 65 Mio t/a produziert, wohingegen die weltweite Produktion in den Jahren 2002 - 2016 einen Zuwachs um 67,5 % zeigt (Im Zeitraum 1989 - 2016 sind es sogar 235 %). Der Graph basiert auf Daten von [statista.com](#)[1] bzw. [plasticseurope.org](#)[2].

Der Bedarf an Polymeren spiegelt sich in der Erforschung dieser Materialien wider. Wenn man im Web of Science den Begriff “polymer” eingibt, kann man feststellen, dass Polymere nicht nur im Alltagsleben eine nicht mehr wegzudenkende Rolle spielen, sondern auch in der Wissenschaft ein ungebrochenes Interesse an der Entwicklung neuer und Erforschung bestehender Polymere besteht (vgl. Abbildung 1.2). Die vier größten Gruppen, nach denen die zu diesem Thema publizierten Artikel unterteilt sind, sind in Abbildung 1.2 aufgeführt. Es ist klar zu erkennen, dass es

es in diesem Bereich eine stetig wachsende Zahl an jährlich erscheinenden Publikationen gibt. Der drastische Anstieg der Zahl der Publikationen im Jahr 1990 ist auch in anderen Themenbereichen (z.B. Publikationen zu Legierungen) zu finden und besitzt somit wahrscheinlich einen Ursprung, der sich nicht auf den Bereich der Polymere beschränkt.

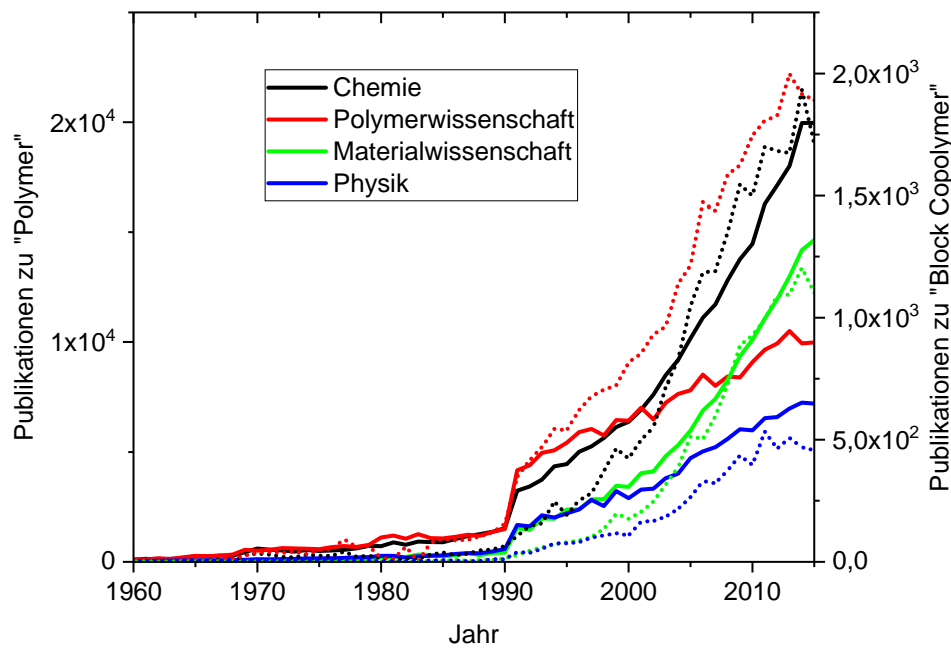


Abbildung 1.2: Publikationen zu den Themen “polymer” (durchgezogene Linien) und “block copolymer” (gestrichelte Linien) in den Jahren 1960 - 2016 im web of science[3]. Publikationen zu Blockcopolymeren machen etwa 10 % der gesamten Publikationen zu Polymeren aus. Es sind die vier Forschungsgebiete (Chemie, Polymerwissenschaft, Materialwissenschaft und Physik) aufgeführt, in denen zu diesen Themen am meisten publiziert wurde. In den hier aufgeführten Bereichen, sind ähnliche Trends erkennbar.

Neben Alltagspolymeren, die bei weitem den größten Anteil der produzierten Polymere ausmachen, werden Polymere für Spezialanwendungen mit genau definierten Strukturen und für diese Anwendung abgestimmten Eigenschaften immer wichtiger. Zur Synthese solcher Polymere sind kontrollierte Polymerisationsmethoden wie

RAFT (*reversible atom transfer and fragmentation polymerisation*)[4, 5], NMP (*nitroxide mediated polymerization*)[6, 7], ATRP (*atom transfer radical polymerization*)[8], die kationische oder die anionische Polymerisation, auf die in folgenden Kapiteln weiter eingegangen wird (Abschnitt 2.2.1) unerlässlich.

Blockcopolymerer können häufig zu dieser Gruppe der Spezialpolymere gezählt werden. Diese bestehen aus mindestens zwei kovalent aneinander gebundenen Polymerblöcken unterschiedlicher Monomere[9, 10, 11, 12]. Diese Kombination erlaubt nicht nur eine Kombination der Eigenschaften der Homopolymere, sondern ermöglicht es komplett neue Eigenschaften zu erschaffen. Die Wechselwirkung unterschiedlicher Polymerblöcke miteinander führt zu einer Mikrophasenseparation auf einer Längenskala der Polymergröße (10-100 nm). Hierbei können unterschiedlichste Morphologien realisiert werden, auf in einem späteren Abschnitt genauer eingegangen wird (Abschnitt 2.1.2)[13, 14].

Das wissenschaftliche Interesse an dieser Polymergruppe spiegelt sich in Abbildung 1.2 wider. Die Publikationen im Bereich der Blockcopolymerer machen etwa 10 % der gesamten Publikationen im Bereich der Polymere aus, wobei diese Klasse der Polymere in den Materialwissenschaften überproportional an Bedeutung bekommt.

Ein Grund hierfür ist, dass orientierte Domänen zu makroskopisch anisotropen Materialien führen, weswegen Blockcopolymerer zur Strukturierung im Nanometerbereich oder für andere technische Anwendungen genutzt werden können[15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Blockcopolymerer mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen in den unterschiedlichen Polymerblöcken können beispielsweise thermoplastische Elastomere formen[22, 23] und Blockcopolymerer, bei denen ein Block selektiv entfernt werden kann, können als nanostrukturierte Materialien dienen[24, 25] oder als Vorlagen nanostrukturierter Materialien verwendet werden[15]. Durch das Einbringen anorganischer Partikel in eine der Polymerdomänen können nanostrukturierte anorganischen Werkstoffe hergestellt werden[26, 27, 28].

Die Domänen in Blockcopolymeren können durch die Einwirkung externer Felder, seien es elektrische Felder[29, 30], magnetische Felder [31, 32] oder mechanische Felder[33], ausgerichtet werden. Jedoch können die Kinetik und die Mechanismen dieser Prozesse meist nur unzureichend und durch rheologische Studien nicht auf einer mikroskopischen Längenskala erklärt werden[34, 35, 36, 37, 38, 39].

Rheologie ist die Wissenschaft des Flusses von Materie, wobei der Fluss von Polymerschmelzen nicht durch einen einzelnen Wert für Viskosität oder Elastizität beschrieben werden kann[40]. Vielmehr sind die mechanischen Eigenschaften eine komplexe Funktion, die von verschiedenen Faktoren wie der Temperatur, der mechanischen Deformation oder dem angewendeten Scherprofil, wie auch molekularen Parametern wie der Kettenarchitektur und dem Polymerisationsgrad, abhängen[41, 42]. Systeme wie Blockcopolymerschmelzen, die zudem Phasenseparation aufweisen, zeigen ein noch komplexeres Fließverhalten, welches aus den verschiedenen Morphologien und komplexen Strukturen resultiert.

Um Orientierungsvorgänge auf der Längenskala von wenigen Nanometern verstehen zu können, müssen rheologische Experimente mit Computersimulationen unterstützt werden und umgekehrt. Über Molekulardynamiksimulationen (MD-Simulation) können Orientierungsprozesse von mikroskopisch zu makroskopisch orientierten Blockcopolymeren durchgeführt werden. Um die hierin beteiligten unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen abdecken zu können, müssen die Polymerketten vergrößert beschrieben werden und Simulationen mit mehreren Millionen Partikeln am Rande der Machbarkeit an modernsten Computerclustern durchgeführt werden. Die für solche Simulationen benötigte Rechenzeit steigt mit dem Unterschied der Dynamiken der verschiedenen Polymerblöcke, welche sich in makroskopischen Größen wie der Glasübergangstemperatur oder der Viskosität von Polymeren widerspiegelt. Es gibt bereits experimentelle Untersuchungen zu den Orientierungskinetik von Blockcopolymeren in mechanischen Feldern [43, 44, 45, 46, 9, 47], jedoch ist die molekulare Dynamik der Polymerblöcke in den verwendeten Polymerkombinationen so unterschiedlich, dass ein Vergleich zu Computersimulationen unmöglich ist[48].

1.1 Motivation der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es ein tieferes Verständnis der Orientierungsmechanismen in lamellaren Diblockcopolymeren zu erhalten. Hierzu werden Homopolymere und Kombinationen von verschiedenen Polymerblöcken, synthetisiert und auf ihre Eignung zu einem Vergleich zu Computersimulationen evaluiert. Experimentell ermittelte Parameter können genutzt werden um die Simulation den tatsächlich zugänglichen Polymersystemen anzupassen. Makroskopische Observablen (z.B. die Viskosität der

Polymerschmelze) und Veränderungen auf experimentell zugänglichen Zeitskalen sollen ein konsistentes Bild mit Simulationen ergeben, wobei diese Vorgänge auf molekularer Ebene und auf Zeitskalen weniger Relaxationszeiten der Polymerketten beschreiben können. Besonderes Interesse liegt in einem Verständnis des Umorientierungsmechanismus einzelner Regionen homogener Orientierung, sogenannter Polymerkörner. Drei hypothetische Möglichkeiten dieses Orientierungsvorgangs sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Diese werden durch Beobachtungen in Computersimulationen bestärkt oder widerlegt und durch einen weiteren Mechanismus ergänzt (Abschnitt 4.7.2, Seite 84 oder in der Zusammenfassung; Abbildung 5.1, Seite 140).

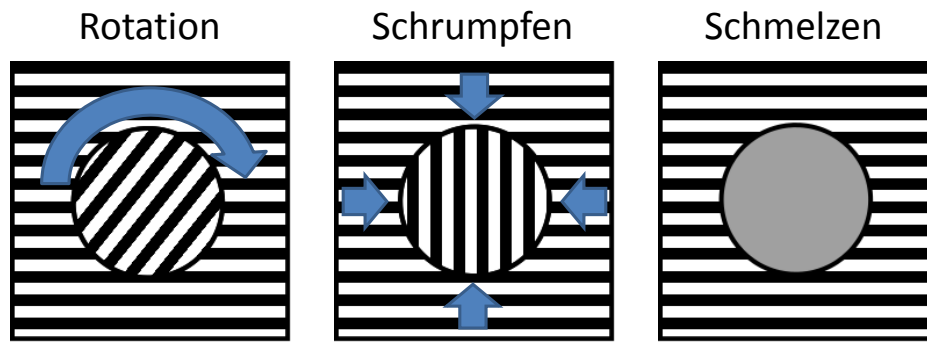


Abbildung 1.3: Hypothetische Umorientierungsmechanismen nicht stabil orientierter Polymerkörner. Mechanismus 1: Rotation eines gesamten Polymerkorns. Mechanismus 2: Schrumpfen eines Korns und Neubildung in stabiler Orientierung. Mechanismus 3: Komplettes Aufschmelzen eines Polymerkorns und anschließende Neubildung in der stabilen Orientierung.

Mechanismus 1: Dieser Mechanismus beschreibt eine Rotation eines gesamten Polymerkorns innerhalb seiner Korngrenze. Bei diesem Übergang ändert sich lediglich die Orientierung des Polymerkorns, während Lamellen und Korngröße erhalten bleiben.

Mechanismus 2: Bei diesem Mechanismus schrumpfen Polymerkörner an der Korngrenze während die lamellare Struktur erhalten bleibt. Dieser Vorgang wird durch einzelne Moleküle an der Korngrenze angetrieben, welche sich in einer stabilen Orientierung neu ausrichten und so die Korngrenze in Richtung des nicht stabilen Korns verschieben bis dieses verschwunden ist.

Mechanismus 3: Dieser Mechanismus beinhaltet ein komplettes Aufschmelzen von Polymerkörnern in einer nicht stabilen Orientierung. Die durch die Scherung in das System eingetragene Energie ermöglicht die Energiebarriere der Phasenseparation zu überschreiten. Nach dem Übergangszustand einer homogenen Polymerverteilung in der Schmelze, bilden sich neue, stabile Lamellen an der Grenze zu den stabil orientierten, umgebenden Lamellen.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Copolymere

Verschiedene Copolymere können bei der Polymerisation mehrerer verschiedener Monomere zu einem Polymer entstehen. Die Art des Copolymers hängt von der Reaktionsführung, sowie von den verwendeten Monomeren ab. Bei der gleichzeitigen Polymerisation zweier verschiedener Monomere miteinander kann es zu verschiedenen Anordnungen der Monomere in der Polymerkette kommen. Eine Übersicht über mögliche lineare Blockcopolymere, die aus nur zwei Monomeren aufgebaut sind ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die aufgeführten Copolymere stellen jedoch nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus dieser vielseitigen Polymerklasse dar. Durch Kombination der aufgeführten Copolymerarten, Variation der Molekulargewichte und Einführung weiterer Topologien (wie z.B. Kamm- oder Sternpolymere) oder Monomere, wird eine unbeschreibliche Anzahl an verschiedenen Copolymeren möglich.

Das Bestreben eine bestimmte Monomersorte in eine wachsende Polymerkette einzubauen wird durch den Copolymerisationsparameter beschrieben. Es gibt hierbei verschiedene Modelle. Je nach Modell wird nur das endständige Monomer in einer wachsenden Kette oder zusätzlich Monomereinheiten in unmittelbarer Nähe betrachtet. Für die genaue Beschreibung dieser Modelle sei auf die Literatur verwiesen [49, 50].

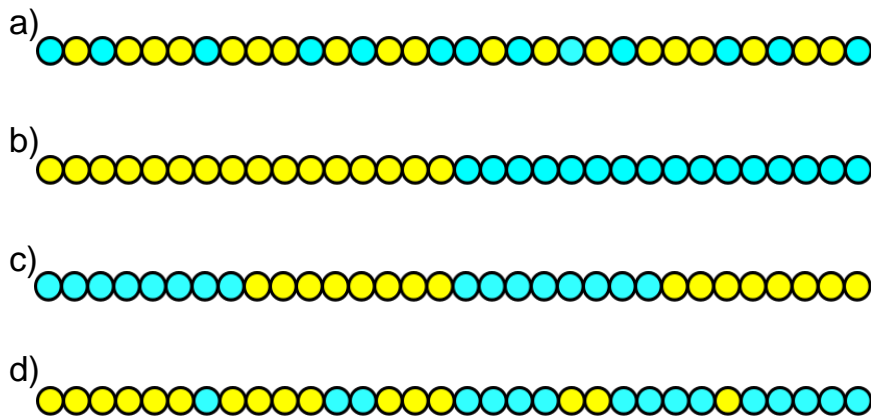


Abbildung 2.1: Exemplarische Darstellung einiger linearer Copolymerer, die aus nur zwei verschiedenen Monomersorten bestehen. a) statistisches Copolymer, b) Diblockcopolymer, c) Multiblockcopolymer, d) Copolymer mit Verteilungsgradient.

2.1.1 Blockcopolymerer

Blockcopolymerer stellen eine besonders interessante Gruppe der Copolymerer dar (Copolymer c) in Abbildung 2.1). Diese bestehen aus zwei oder mehreren Blöcken unterschiedlicher Monomere. Durch die Kombination verschiedener Polymerblöcke können Materialien mit neuen und maßgeschneiderten Eigenschaften geschaffen werden[51]. Um Blockcopolymerer einer genau definierten Struktur zu synthetisieren können lebende Polymerisationsmethoden wie ATRP (*atom transfer radical polymerization*)[8], RAFT Polymerisation(*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) [4, 5], ESCP(*enhanced spin capturing polymerization*) [52] sowie kationische oder anionische Polymerisation verwendet werden[53, 54].

Bei der Synthese von Blockcopolymeren unterscheidet man mehrere Verfahren, wie die Blockcopolymerisation, die Blockpolymerisation und die Blockkopplung. Bei der Blockcopolymerisation werden die Monomere wegen ihrer unterschiedlichen Reaktivität nacheinander in der Gegenwart des jeweils anderen polymerisiert. Bei der Blockpolymerisation oder sequentiellen Polymerisation, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wird, wird nach der vollständigen Umsetzung eines Monomers zum ersten Polymerblock ein weiteres Monomer hinzugegeben, das den zweiten Polymerblock bildet. Bei der Blockkopplung werden die Polymerblöcke separat synthetisiert und anschließend miteinander gekoppelt.

2.1.2 Flory-Huggins Theorie

Die notwendige Bedingung für die Mischbarkeit zweier Polymere ist eine negative Änderung der freien Mischenthalpie $\Delta G_{mix} < 0$. Da die beiden Polymere im Fall von Blockcopolymeren chemisch kovalent miteinander verknüpft sind, kann eine Entmischung jedoch nicht auf makroskopischer Ebene stattfinden. Es bilden sich Mikrodomänen mit einer typischen Ausdehnung von 1-100 nm [51]. Die freie Mischenthalpie ΔG_{mix} setzt sich aus einem enthalpischen (H_{mix}) und einem entropischen (S_{mix}) Term zusammen[55].

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

Bei dieser Entmischung handelt es sich um einen enthalpischen Prozess. Da die Polymerketten durch die Separation in ihrer Konfiguration eingeschränkt werden, geht diese Entmischung mit einer Entropieabnahme einher. Die Mischentropie kann mittels eines Gittermodells abgeschätzt werden.

Für diese Abschätzung werden die Annahmen getroffen, dass es zu keiner Wechselwirkung der Teilchen untereinander kommt, keine Gitterplätze doppelt besetzt sind und alle Plätze besetzt sind. Eine solche Situation ist schematisch in Abbildung 2.2 a) dargestellt. Die Entropie S ist gegeben durch die Zahl der möglichen Anordnungen Ω der Teilchen auf dem Gitter ($S = k_b \ln \Omega$).

Die möglichen Anordnungen lassen sich aus den Teilchenzahlen n_A der Teilchen A, n_B der Teilchen B und der Gesamtteilchenzahl n gemäß $\Omega = \frac{n!}{n_A!n_B!}$ berechnen. und Einführen der Volumenbrüche $\phi_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$ und $\phi_B = \frac{n_B}{n_A+n_B}$ führen zu dem Ausdruck von S einer idealen Mischung von Monomeren

$$S = -nk_B(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (2.2)$$

Im Fall von Monomere in Polymeren, die chemisch miteinander verbunden sind, können die verfügbaren Gitterplätze von diesen nicht beliebig besetzt werden. Diese Situation ist in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Im Fall eines Polymers ist die Anzahl möglicher Anordnungen kleiner als im Fall ungebundener Teilchen, da für ein Monomer nur unmittelbar benachbarte Gitterplätze verfügbar sind. Die Koordinationszahl z gibt die zugänglichen Plätze an. Diese beträgt für das erste

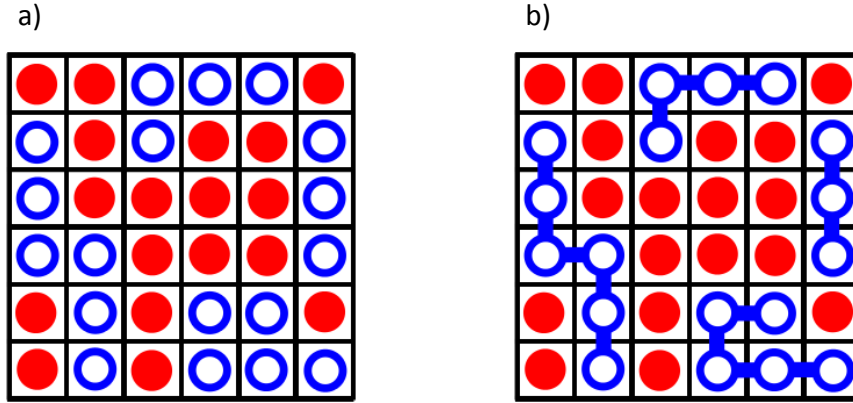


Abbildung 2.2: Darstellung der Besetzung des verfügbaren Volumens durch Monomere in einem Gittermodell. In a) liegen die Monomere ungebondet vor und es ergibt sich die Entropie S des Systems gemäß Gleichung 2.2. In b) liegt eine Monomersorte in einer Polymerkette gebunden vor (analog eines Polymers in Lösung), wodurch sich die Entropie des Systems gemäß Gleichung 2.3 reduziert.

Monomer einer Polymerkette in einem ebenen Gitter $z = 4$ und ist für weitere Monomere reduziert. Die Entropie wird durch die Verknüpfung der Monomere A zu einem Polymer erniedrigt.

$$S_{mix} = -R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right) \quad (2.3)$$

Bei der Mischung zweier Polymere, wie es der Fall bei Blockcopolymeren ist, werden die Freiheitsgrade beider Monomersorten verringert und S_{mix} kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$S_{mix} = R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (2.4)$$

Bisher wurde die Wechselwirkung ε der Polymere untereinander nicht berücksichtigt. Diese gibt den enthalpischen Beitrag ΔH_{mix} zur freien Mischenthalpie ΔG_{mix} an. Bei einer Mischung der Polymere A und B ergibt sich eine Änderung der Wechselwirkungen ε zweier Teilchen gemäß Gleichung 2.5

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (2.5)$$

Für die gesamte Mischung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta H_{mix} = (z - 2)\Delta\varepsilon N_B n_B \phi_A \quad (2.6)$$

Somit resultiert aus der Anzahl (n_B) und Kettenlänge (N_B) einer Monomerart und den umgebenden Monomeren der anderen Art (ϕ_A). Die Koordinationszahl $z = 4$ wird in erster Näherung um 2 reduziert, da in Ketten gebundene Monomere meist nur mit zwei Monomeren der anderen Sorte unmittelbar wechselwirken können. Durch Umformungen und Substitution des auf bestimmte Monomersorten bezogenen Terms ($N_B n_B \phi_A$) durch ϕ_A und ϕ_B kann folgender Ausdruck für ΔH_{mix} erhalten werden.

$$\Delta H_{mix} = n k_B T \left(\frac{(z - 2)\Delta\varepsilon}{k_b T} \right) \phi_A \phi_B \quad (2.7)$$

Der in Klammern stehende Term, welcher die Wechselwirkung zwischen den Monomeren beschreibt kann zu einem Wechselwirkungsparameter, dem sogenannten Flory-Huggins Parameter, zusammengefasst werden[56]. Dieser normiert die zusätzliche Wechselwirkungsenergie auf die thermische Energie $k_B T$

$$\chi = \frac{(z - 2)\Delta\varepsilon}{k_B T} \quad (2.8)$$

Die freie Mischenthalpie ΔG_{mix} kann somit durch die, mithilfe des Gittermodells hergeleitete, Größen ΔS_{mix} und ΔH_{mix} dargestellt werden[57].

$$\Delta G_{mix} = \underbrace{RT \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right)}_{\Delta S_{mix}} + \underbrace{RT(\chi \phi_A \phi_B)}_{\Delta H_{mix}} \quad (2.9)$$

Der invers von der Temperatur abhängige Flory-Huggins Parameter χ besitzt in den meisten Fällen einen Wert $\chi > 0$. Ein positiver Wert dieses Parameters besagt, dass es zu einer Abstoßung zwischen den beiden Blöcken des Blockcopolymers kommt, wohingegen es bei $\chi < 0$ zu einer Mischung der beiden Blöcke kommen würde. Der Gesamtpolymerisationsgrad N , der die Polymerisationsgrade der beiden einzelnen Polymerblöcke enthält, ist ein weiterer Parameter, der die Phasenseparation beeinflusst. Bei $\chi N < 10,5$ liegt eine homogene Verteilung der Polymersorten vor[58, 59]. Die Phasenseparation nimmt mit steigendem χN zu, bis es bei $\chi N \gtrsim 100$ zu einer starken Phasenseparation kommt. Im Bereich der schwachen Phasenseparation ist

das Zusammensetzungsprofil des Blockcopolymers, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, nahezu sinusförmig[60]. In diesem Bereich ändert sich die Zusammensetzung des Blockcopolymers innerhalb einer dicken Grenzschicht zwischen den Blöcken nur langsam. Je größer χN wird, desto schärfer wird der Übergang zwischen den Phasen, so dass die Domänen bei der starken Phasenseparation reine Komponenten enthalten. Die Größe L gibt die Langperiode an, auf die im Kapitel 2.4 weiter eingegangen wird.

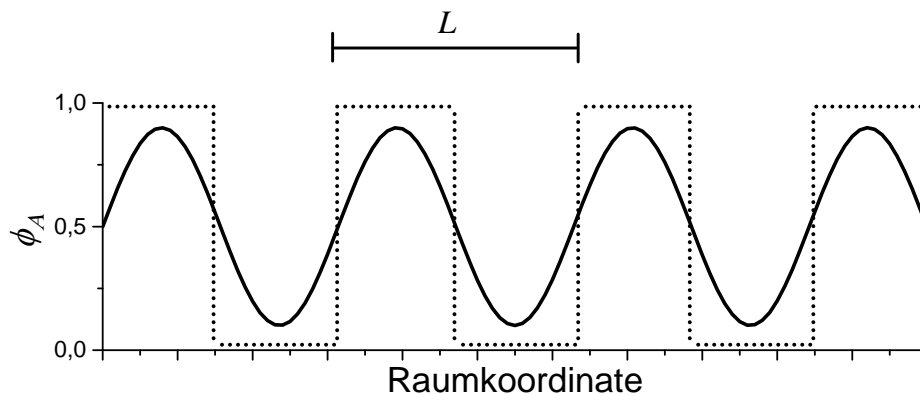


Abbildung 2.3: Verteilungsprofil der Komponenten in einem symmetrischen Diblockcopolymer. Das Volumen einer Komponente A ist durch ϕ_A gegeben. Die durchgezogene Linie zeigt die Zusammensetzung eines schwach separierten und die gestrichelte Linie den Verlauf eines stark separierten Blockcopolymers. Die Wiederholeinheit wird durch die Langperiode L angegeben.

Die möglichen Strukturen, die von den Blockcopolymeren eingenommen werden können, hängen von ϕ ab. Das Volumen der einzelnen Blöcke beeinflusst die Krümmung der Grenzfläche zwischen den Blöcken. So wird bei einem Blockcopolymer, dessen beide Blöcke das gleiche Volumen einnehmen, eine ungekrümmte Grenzfläche bzw. eine lamellare Struktur erwartet. Die Abbildung 2.4 zeigt eine Übersicht über die Strukturen, die von Blockcopolymeren in Abhängigkeit von χN und dem Volumenbruch ϕ einer Komponente gebildet werden können.

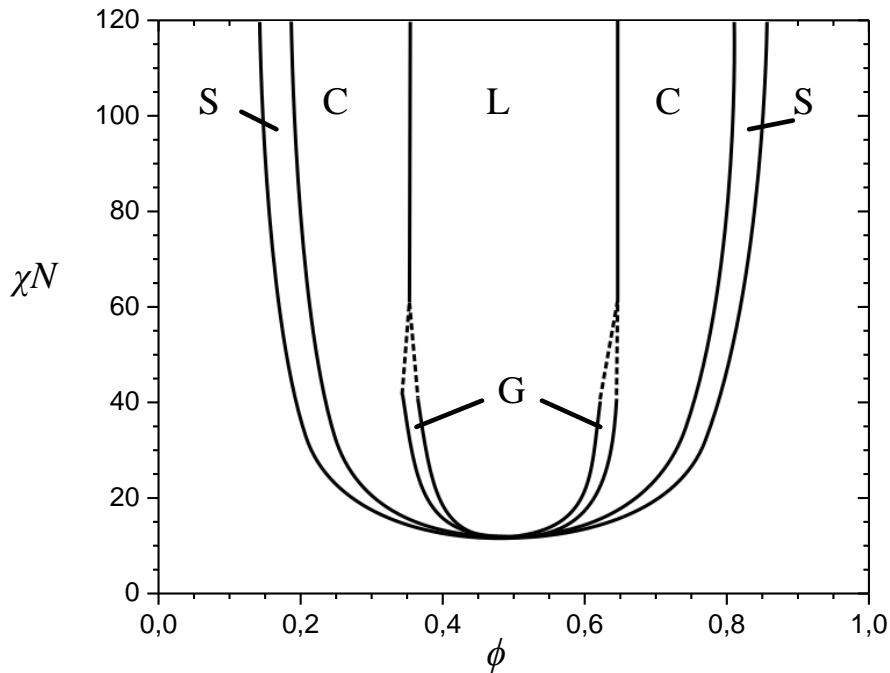


Abbildung 2.4: Phasendiagramm für ein Diblockcopolymer in Abhängigkeit von χN und dem Volumenbruch ϕ einer Komponente. Bei den Größen χ und N handelt es sich um Flory-Huggins Parameter und den Polymerisationsgrad[58, 13, 61]. L: lamellar, G: gyroidal, C: hexagonal zylindrisch, S: sphärisch

Die in Abbildung 2.4 genannten Morphologien sind schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

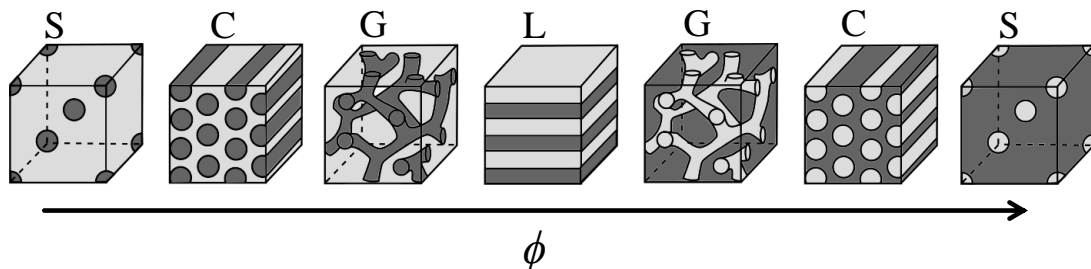


Abbildung 2.5: Schemata der von Diblockcopolymeren realisierbarer Morphologien

a) sphärisch, b) zylindrisch, c) gyroidal, d) lamellar. Bei der lamellaren Morphologie ($\phi \approx 0,5$) findet eine Inversion der Verteilung einer Polymersorte in der Matrix der anderen Polymersorte statt (e - g).

2.1.3 Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang

Der Übergang von einer mikrophasenseparierten zu einer homogenen Schmelze wird Ordnungs-Unordnungs-Übergang genannt[51]. Dieser hängt von der Blockcopolymerzusammensetzung ($\rightarrow \chi$) und dem Polymerisationsgrad N ab. Für symmetrische Diblockcopolymere ($\phi = 0,5$) ergeben quantenmechanische Rechnungen (*self consistent field/mean field theory*) einen kritischen Wert für χN von 10,5 [58, 59]. Bereits in Gleichung 2.8 ist ersichtlich, dass der Flory-Huggins Parameter invers von der Temperatur T abhängig und wird häufig in der Form $\chi(T) = A - \frac{B}{T}$ angegeben, wobei A und B experimentell ermittelt werden können. Die Temperatur, bei der ein Übergang zwischen einer mikrophasenseparierten und einer homogenen Schmelze stattfindet, nennt man Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur (*order-disorder-transition temperature, T_{ODT}*). Der Phasenübergang erster Ordnung zwischen einer homogenen und entmischten Schmelze ist in Abbildung 2.6 schematisch abgebildet. Diese Temperatur kann beispielsweise durch rheologische und kalorimetrische Untersuchungen oder Röntgenstreuexperimenten bei kleinen Winkeln bestimmt werden [62, 63, 64].

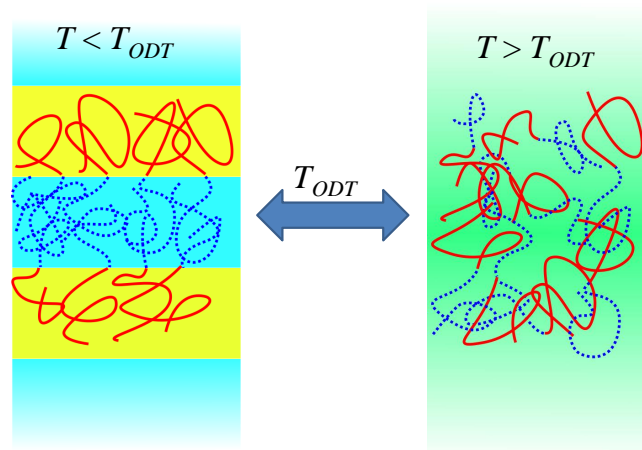


Abbildung 2.6: Temperaturinduzierter Übergang zwischen einer phasenseparierten Schmelze ($T < T_{ODT}$; links) und einer homogenen Schmelze ($T > T_{ODT}$; rechts).

2.2 Polymerisationsarten

Polymerisationsreaktionen können aufgrund ihrer Mechanismen wie auch ihrer Kinetik unterteilt werden. Eine grobe Unterteilung erfolgt in Ketten- und Stufenpolymerisationen [65]. Bei Stufenpolymerisationen wächst ein Polymer in einem Polymerisationsschritt um verschieden große Stufen. Hierzu zählt man Reaktionen wie Polykondensation oder Polyaddition. In Kettenpolymerisationen wächst das Polymer bei jedem Schritt um gleich große Kettenglieder (Monomere). Zu dieser Gruppe gehören radikalische Polymerisationen, koordinative Polymerisationen und ionische Polymerisationen. In der Gruppe der ionischen Polymerisationen kann weiter zwischen kationischen und anionischen Polymerisationen unterschieden werden.

Polymerisationsreaktionen können zudem gemäß ihres Terminierungsverhaltens unterteilt werden. Reaktionen, bei denen die Häufigkeit von Abbruchreaktionen möglichst gering gehalten wird, werden lebenden Polymerisationen genannt. Zu diesen zählen sowohl radikalische Polymerisationen wie die NMP (*Nitroxide mediated polymerization*), die ATRP (*atom transfer radical polymerization*) [66], die RAFT-Polymerisation (*reversible addition, fragmentation and transfer*) [4], bei denen die Radikalkonzentration und damit verbundene Neben- und Abbruchreaktionen gering gehalten wird, als auch die ionischen Polymerisationen [67, 68]. Im Gegensatz zu den radikalischen lebenden Polymerisationsverfahren, kann es bei der anionischen Polymerisation nicht zu Terminierungsreaktionen zwischen den wachsenden Ketten kommen, wodurch anionische Polymerisationen auch nach längeren Zeiträumen bei erneuter Monomerzugabe fortgesetzt werden können. Allen lebenden Polymerisationsverfahren ist gemein, dass sie aufgrund der reduzierten Terminierungsreaktionen einen geringen Polydispersitätsindex ($PDI \leq 1,1$ = Polydispersitätsindex; $\frac{M_w}{M_n} = PDI$) aufweisen.

2.2.1 Anionische Polymerisation

Da die anionische Polymerisation zu den lebenden Polymerisationen zählt, ist sie zur Synthese wohldefinierter Polymeresysteme, wie Blockcopolymere, geeignet. Das Konzept der anionischen Polymerisation wurde zuerst 1910 von Ziegler und

Schlenk entwickelt [68]. Besondere Aufmerksamkeit erregte jedoch ein 1959 von Szwarc veröffentlichter Artikel, in dem der Mechanismus der anionischen Polymerisation von Styrol demonstriert wurde [69, 51]. Heutzutage haben anionisch hergestellte Blockcopolymere neben ihrer Bedeutung im Labor auch eine wirtschaftliche Bedeutung. So wurden beispielsweise bereits im Jahr 2009 mehr als 3 Mio t an Polymeren durch anionische Polymerisation hergestellt [58]. Wie viele andere Polymerisationsreaktionen, kann man die anionische Polymerisation in verschiedene Reaktionsabschnitte unterteilen. Hierzu zählen die Initiierung der Polymerisation, deren Propagation und deren Terminierung.

Anionische Polymerisationen sind definiert als Kettenpolymerisationen, bei denen die aktiven Zentren Anionen sind. Zunächst addieren einzelne Monomere an ein ionisch vorliegendes Initiatormolekül, später an das anionische Kettenende des wachsenden Polymers. Die anionischen Kettenenden sind hierbei mit einem Gegenion assoziiert. Die Ionen können in verschiedenen Formen vorliegen, wobei die exakte Form von der Struktur der Ionen, dem verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. Die Separation der Ionen ist anhand des sogenannten Winstein Spektrums in Abbildung 2.7 verdeutlicht [58, 68, 67].



Abbildung 2.7: Winstein Spektrum[58]. Von links nach rechts: Aggregat mehrerer Organometallverbindungen, unaggregierte Organometallverbindung, Kontaktionenpaar, lösungsmittelseparierte Ionen, freie Ionen. Bei R handelt es sich um einen organischen Rest (hier: Polymerkette) und bei M um ein Metall, z.B. Li.

Auf der linken Seite dieses Spektrums sind die Ionen eng miteinander assoziiert (Kontaktionenpaar). Je besser die Ionen solvatisiert werden (z.B. durch ein polares Lösungsmittel), desto weiter können sich die Ionen voneinander entfernen. Man spricht hierbei von lösungsmittelseparierten Ionen und bei zunehmendem Abstand schließlich von freien Ionen. Diese Situation kann man ganz rechts auf dem Winstein Spektrum sehen. Da es sich bei den reaktiven Zentren einer anionischen Polymerisation um Anionen handelt, dürfen keine Verbindungen anwesend sein, die elektrophil reagieren. Beispielsweise führen protische Verbindungen zu Terminierungsreaktionen, was die Wahl der möglichen Lösungsmittel als auch der polymerisierbaren

Monomeren einschränkt. Der Problematik elektrophiler Monomere kann in einigen Fällen durch die Verwendung entsprechender Schutzgruppen entgegengewirkt werden. Des Weiteren müssen Verbindungen wie halogenierte Lösungsmittel, die elektrophil reagieren, selbst als Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Neben der Reaktion mit protischen Verbindungen wie Wasser und dem damit verbundenen Kettenabbruch kann es zu Kupplungsreaktionen durch Sauerstoff oder Terminierungsreaktionen mit Kohlenstoffdioxid kommen [70]. Aus diesem Grund müssen anionische Polymerisationen unter Ausschluss dieser Verunreinigungen im Vakuum oder unter einer geeigneten Schutzgasatmosphäre, wie beispielsweise einer Argon Atmosphäre, durchgeführt werden.

Initiatoren und Monomere

Anionische Polymerisationen können auf verschiedene Arten initiiert werden. Man unterscheidet hierbei die Initiierung durch Elektronentransfer (z.B. durch ein Alkalimetall oder ein Radikalanion), und die Initiierung durch nukleophile Addition. Zur Initiierung einer anionischen Polymerisation durch nukleophile Addition können diverse Organometallverbindungen, wie die am häufigsten verwendeten Alkyllithiumverbindungen, genutzt werden. Diese sind oft in gelöster Form kommerziell erhältlich. Sie können durch die Reaktion der korrespondierenden Alkylhalogenverbindung mit dem Metall hergestellt werden. Alkyllithiumverbindungen liegen generell als Aggregate vor, deren Fähigkeit eine anionische Polymerisation zu initiieren mit dem Grad ihrer Aggregation zusammenhängt [58].

Tabelle 2.1: Fähigkeit eine anionische Polymerisation zu initiieren in Abhängigkeit des Aggregationsgrades. Die Werte in Klammern geben den Grad der Aggregation an. Es wurden folgende Abkürzungen verwendet: sec = sekundär, i = iso, n = normal, t = tert, Pr = Propyl, Bu= Butyl[58].

Styrolpolymerisation
Methylithium(2) > sec-BuLi(4) > i-PrLi(4-6) > i-BuLi > n-BuLi(6) > t-BuLi(4)
Dienpolymerisation
Methylithium(2) > sec-BuLi(4) > i-PrLi(4-6) > t-BuLi(4) > i-BuLi > n-BuLi(6)

Je nach verwendetem Monomer müssen spezielle Initiatoren verwendet werden. Generell muss der verwendete Initiator eine ähnliche Reaktivität besitzen wie

die propagierende anionische Spezies. Der pKs-Wert der konjugierten Säure des propagierenden Anions muss somit nahe mit dem pKs-Wert der konjugierten Säure des Initiators liegen [68]. Bei einer zu hohen Reaktivität der Initiatoren kommt es häufig zu Nebenreaktionen. Falls der Initiator zu schwach ist, läuft die Initiation entweder ineffizient oder zu langsam ab.

Es kann eine Vielzahl an α -Olefinen, die eine elektronenziehende Gruppe besitzen, polymerisiert werden. Die Problematik elektrophil reagierender funktioneller Gruppen kann durch den Einsatz von entsprechenden Schutzgruppen umgangen werden. Des Weiteren können unter anderem diverse Diene, polare Vinyl-Monomere wie Vinylpyridine, Methacrylate, Vinylketone und Acrylnitrile anionisch polymerisiert werden. Ringöffnende anionische Polymerisationen sind eine Variation der anionischen Polymerisation, bei der Monomere wie Oxirane, Lactone, Carbonate und Siloxane verwendet werden. Für detailliertere Auflistungen anionisch polymerisierbarer Monomere sei auf die Literatur verwiesen [71, 72, 73, 58, 68].

Kinetik der anionischen Polymerisation

Nach der Dissoziation des Initiators kann dieser die Polymerisation initiieren.



Hierbei stellt I^- den anionischen Teil des Initiators und M ein Monomermolekül dar. Durch das Fehlen von Abbruchreaktionen ist die Konzentration der Anionen im Verlauf der Reaktion konstant und entspricht der Konzentration des eingesetzten Initiators zu Beginn der Polymerisation ($[IM^-] = [IM_n^-] = [I^-]$). Für die Propagation der Polymerisation gilt:



Unter Annahme eines schnellen Initiierungsschrittes kann der Start des Wachstums aller Ketten als gleichzeitig angesehen werden und die Polymerisationsrate R_p kann wie in Gleichung 2.12 ausgedrückt werden.

$$R_p = k_p[IM_n^-][M] = [I^-]_0[M] \quad (2.12)$$

Da die Initiatorkonzentration zu Beginn der Reaktion unveränderlich ist, handelt es sich um eine Kinetik 1. Ordnung. Man erhält mit $[M]$ zur Zeit $t = 0 = [M]_0$ Gleichung 2.13.

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p[I^-]_0 t) \quad (2.13)$$

Kinetische Untersuchungen zeigen, dass die Zahl der reaktiven Zentren im Verlauf der Polymerisation konstant bleibt und auch Transferreaktionen abwesend sind[74]. Der Polymerisationsgrad N kann dabei wie folgend ausgedrückt werden.

$$N = \frac{[M]_0 - [M]}{[P]} \quad (2.14)$$

Das Fehlen von Transferreaktionen hat zur Folge, dass das Molekulargewicht nur von der Menge des verwendeten Initiators und umgesetzten Monomers abhängt. Des Weiteren bedeutet dies, dass alle Ketten gleichmäßig wachsen und nach gewisser Zeit nahezu die gleiche Länge besitzen. Dies führt zu einer mit zunehmendem Umsatz geringer werdenden Molekulargewichtsverteilung. Diese kann durch eine Poissonverteilung beschrieben werden. Während der Polymerisation verringert sich der Einfluss von Inhomogenitäten zu Beginn der Polymerisationsreaktion und die Molekulargewichtsverteilung nähert sich einer Poissonverteilung an. Daher kann der Polydispersitätsindex PDI in Abwesenheit von Nebenreaktionen näherungsweise wie in Gleichung 2.15 ausgedrückt werden, wobei N der durchschnittliche Polymerisationsgrad ist.

$$PDI = 1 + \frac{1}{N} \quad (2.15)$$

2.3 Rheologie

Rheologie beschäftigt sich mit der Deformation von Körpern unter dem Einfluss einer Schubspannung oder Scherspannung [75, 76, 41, 77, 78]. Bei den beobachteten Körpern kann es sich um Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase handeln. Ideale Festkörper verhalten sich unter Belastung elastisch, was bedeutet, dass ein durch eine angelegte Scherspannung verformter Körper seine ursprüngliche Form nach Entfernen dieser wiedererlangt. Eine solche elastische Reaktion auf eine Schubspannung ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Der Festkörper der Höhe h wird reversibel

durch eine auf die Fläche A wirkende Kraft F um eine Länge L ausgelenkt. Die Deformation γ ergibt sich als $\gamma = \tan \phi = \frac{L}{h}$.

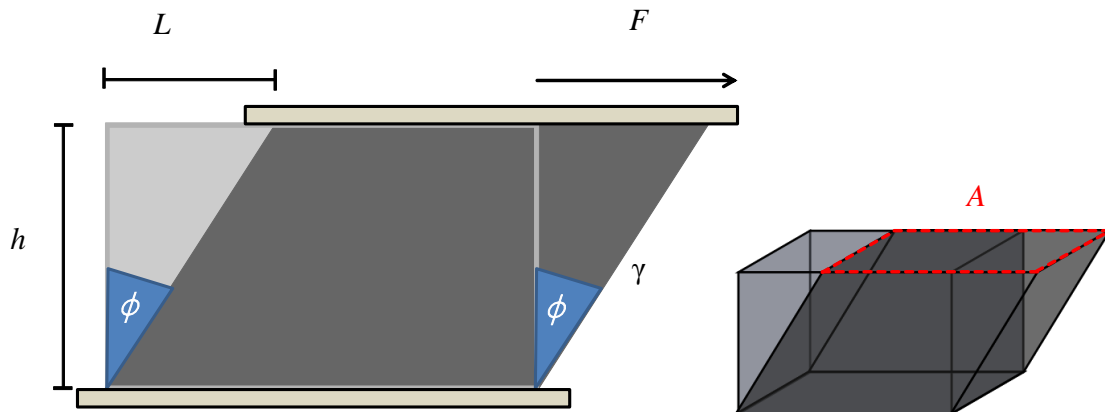


Abbildung 2.8: Deformation eines elastischen Festkörpers (links: Profil; rechts: isometrische Ansicht). Der Körper der Höhe h wird durch eine Kraft F , welche auf die Fläche A wirkt um die Länge L ausgelenkt. Die Deformation γ ergibt sich als $\gamma = \tan \phi = \frac{L}{h}$

Ideale Festkörper gehorchen dem Hooke'schen Gesetz (2.16).

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (2.16)$$

Bei σ handelt es sich um die Schubspannung ($\sigma = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{F}{A}$). Die Größe G ist das Schermodul. Die zeitliche Ableitung der Deformation γ ergibt die Scherrate $\dot{\gamma}$.

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{h} \left(\frac{dL}{dt} \right) \quad (2.17)$$

Das Schermodul G hängt dabei von der Festigkeit/Steifigkeit des Festkörpers ab. Es gibt an wie beständig der Festkörper gegen Verformung ist. Bei Flüssigkeiten ist die Viskosität die Größe, welche einen Widerstand gegen Verformung angibt. Die Deformation einer Flüssigkeit zwischen zwei Platten ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine Deformation mit einer Geschwindigkeit \vec{v} (obere Platte) führt unter der Annahme eines laminaren Flusses zu einem konstanten Geschwindigkeitsprofil, d. h. die Änderung der Geschwindigkeit dv ist in jedem Bruchteil dh der Gesamthöhe h identisch ($\frac{dv}{dh} = \text{konstant}$), wobei gilt $\vec{v}_5 > \vec{v}_4 > \vec{v}_3 > \vec{v}_2 > \vec{v}_1$.

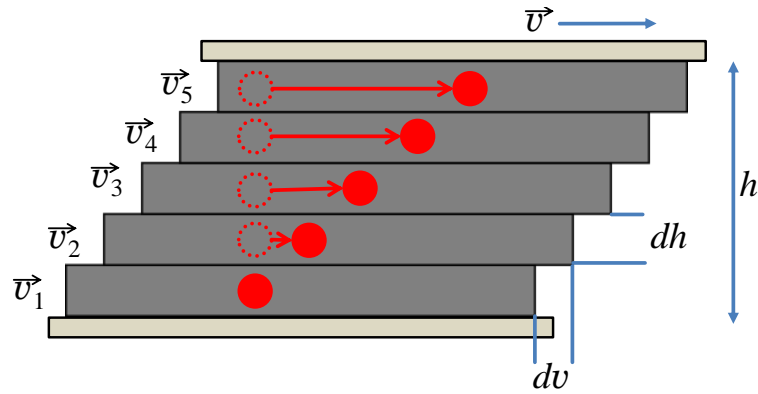


Abbildung 2.9: Zweiplattenmodell für Flüssigkeiten. Durch die Deformation mit einer Geschwindigkeit \vec{v} kommt es zu einem laminaren Fluss. Es gilt $\vec{v}_5 > \vec{v}_4 > \vec{v}_3 > \vec{v}_2 > \vec{v}_1$. Das Geschwindigkeitsprofil ist konstant, d.h. die Geschwindigkeitsänderung dv ist in allen Teilen dh der Höhe h identisch.

Eine zeitliche Ableitung von γ ergibt die Scherrate $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$. Das Verhalten von Flüssigkeiten kann analog dessen von Festkörpern durch das Newton'sche Gesetz beschrieben werden(2.18).

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.18)$$

Die Schubspannung σ ist proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$ und unabhängig von der absoluten Deformation. Ideale elastische und viskose Materialien stellen Grenzfälle dar und die Mehrzahl von Materialien zeigt viskoelastisches Verhalten.

Diese Unterteilung kann um eine Zeitskala des Deformationsprozesses erweitert werden. Die Deborahzahl De , die wie in Gleichung 2.19 definiert ist, gibt an ob ein Material bei einer Deformation elastisch ($De < 1$), viskos ($De > 1$) oder viskoelastisch ($De \approx 1$) erscheint[77].

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (2.19)$$

Die Relaxationszeit τ gibt dabei die charakteristische Zeit an, die ein System benötigt um nach einer Auslenkung (beispielsweise durch eine Deformation in einem Zeitintervall t) aus seinem Gleichgewicht benötigt um in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren.

2.3.1 Rheologische Modelle

Um das viskoelastische Verhalten von Polymeren zu beschreiben werden kombinierte Systeme aus Federn (= elastischer Anteil) und Dämpfern (= viskoser Anteil) verwendet. Die Kombination aus diesen beiden Elementen führt zu einer zeitabhängigen Antwort auf eine Scherspannung, die nicht durch die einzeln vorliegenden Systemen möglich ist. In Abbildung 2.10 sind zwei einfache Systeme, die jeweils nur aus einer einzigen Feder und einem einzigen Dämpfer bestehen, gegenübergestellt. Je nach Verknüpfung dieser miteinander, beschreiben die Systeme einen viskosen Festkörper (Kelvin-Voigt-Modell) oder eine elastische Flüssigkeit (Maxwell-Modell).

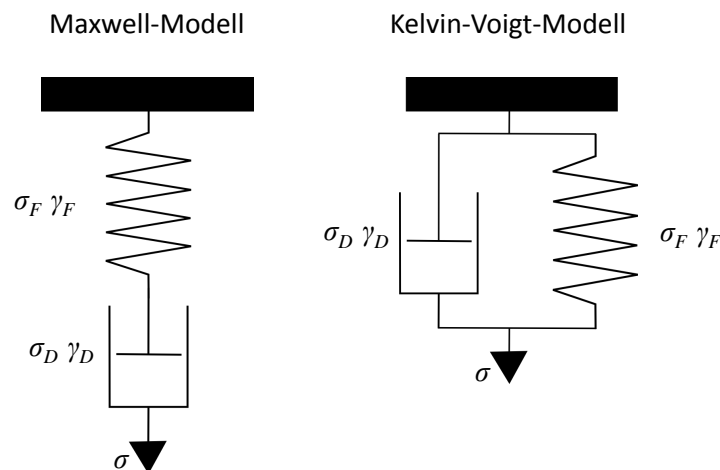


Abbildung 2.10: Gegenüberstellung des Maxwell-Modells und des Kelvin-Voigt-Modells. Im Maxwell-Modell sind Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet, wodurch das Verhalten einer elastischen Flüssigkeit beschrieben werden kann. Im Kelvin-Voigt-Modell sind Feder und Dämpfer parallel geschaltet, wodurch das Verhalten eines viskosen Feststoff beschrieben werden kann.

Im **Kelvin-Voigt-Modell** sind Feder und Dämpfer parallel geschaltet. Die Gesamtspannung σ setzt sich aus der der Feder σ_F und der des Dämpfers σ_D zusammen (2.20). Die Deformation γ bzw. Scherrate $\dot{\gamma}$ beider Komponenten ist gleich groß (2.21 und 2.22).

$$\sigma = \sigma_F + \sigma_D \quad (2.20)$$

$$\gamma = \gamma_F = \gamma_D \quad (2.21)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_F = \dot{\gamma}_D \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.16 und 2.18 in Gleichung 2.20 ergibt sich die Differentialgleichung 2.23. Die Lösung dieser führt zu der Bewegungsgleichung des Kelvin-Voigt-Modells nach einer endlichen Auslenkung (Gleichung 2.24).

$$\sigma = G_F \cdot \gamma + \eta_D \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.23)$$

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G_F} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_0})] \quad \text{mit} \quad \sigma_0 = \frac{\eta_D}{G_F} \quad (2.24)$$

Im **Maxwell-Modell** sind Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet. Die Spannung ist somit in beiden Elementen immer identisch (Gleichung 2.25). Die Gesamtdeformation ergibt sich als Summe der Einzelkomponenten (Gleichung 2.26 und Gleichung 2.27).

$$\sigma = \sigma_F = \sigma_D \quad (2.25)$$

$$\gamma = \gamma_F + \gamma_D \quad (2.26)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_F + \dot{\gamma}_D \quad (2.27)$$

Die Bewegungsgleichung des Maxwell Modells lautet:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G_F} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dt}\right) + \frac{\sigma}{\eta_D} \quad (2.28)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung vereinfacht sich mit konstanter Spannung ($\frac{d\sigma}{dt} = 0$) zu Gleichung 2.29

$$\gamma(t) = \gamma(0) + \left(\frac{\sigma}{\eta_D}\right)t \quad (2.29)$$

Solche Materialien reagieren auf das Anlegen einer Schubspannung mit irreversibler Verformung, da es durch die Krafteinwirkung zu einem Fluss in diesen kommt und die aufgewendete Energie in Form von Wärme irreversibel dissipiert.

Die Deformation γ in Abhängigkeit einer oszillatorischen Schubspannung σ ist für den rein elastischen Fall in Abbildung 2.11 und für den rein viskosen Fall in Abbildung 2.12 dargestellt. Im elastischen Fall sind σ und γ in Phase und im viskosen Fall um 90° phasenverschoben.

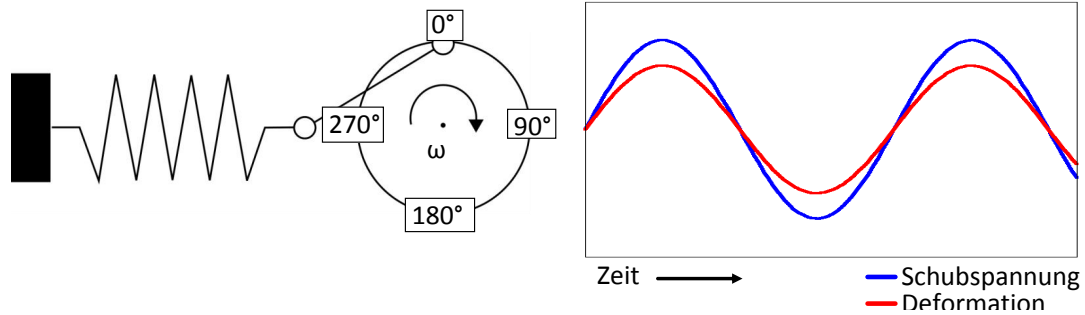


Abbildung 2.11: Deformation γ als Antwort auf eine oszillatorische Schubspannung σ in einem rein elastischen Material, wobei σ und γ in Phase sind. Die Änderung der Amplitude wird durch das Schermodul G bestimmt

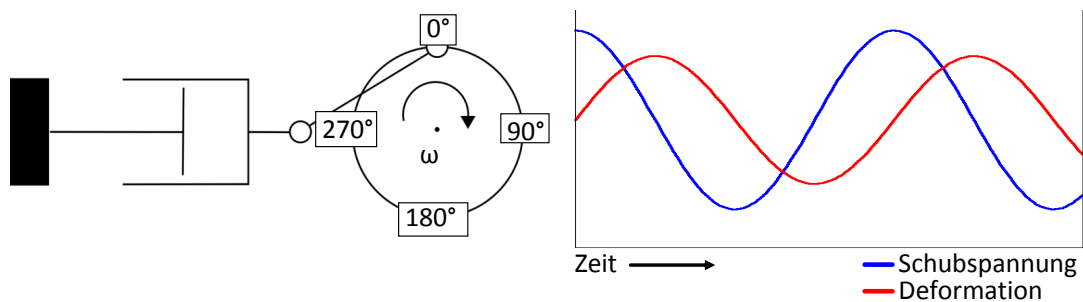


Abbildung 2.12: Deformation γ als Antwort auf eine oszillatorische Schubspannung σ in einem rein viskosen Material, wobei σ und γ um $\delta = 90^\circ$ phasenverschoben sind.

Reale Körper unterscheiden sich von diesen Modellen indem sie Mischformen von diesen darstellen. Das Verhalten eines solchen Materials bei Anlegen einer oszillatorischen Scherspannung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Bei diesen Materialien sind Deformationsspannung und Deformation um einen Phasenwinkel $\delta < 90^\circ$ verschoben.

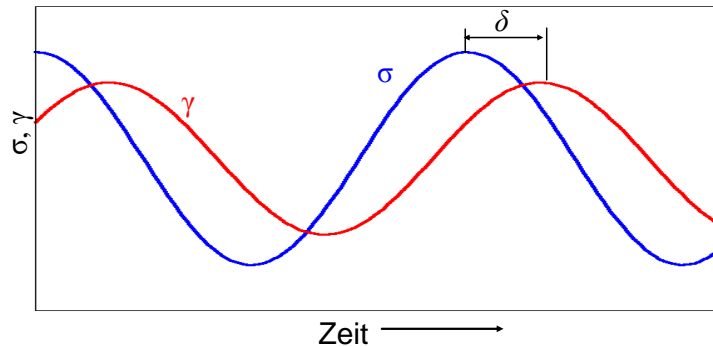


Abbildung 2.13: Deformation γ als Antwort auf eine oszillatorische Schubspannung σ in einem viskoelastischen Material, wobei σ und γ um $\delta < 90^\circ$ phasenverschoben sind.

2.3.2 Mechanisch dynamische Prozesse

Um Aufschluss über die Eigenschaften polymerer Materialien zu erhalten, werden häufig deren Eigenschaften unter oszillatorischer Deformation untersucht [78, 75]. Wie vorhergehend beschrieben, hängt σ bei einem idealen Festkörper von dem Schermodul G und der Deformation γ ab. Bei einer Flüssigkeit hängt σ von der Viskosität η und der Deformationsrate $\dot{\gamma}$ ab. Unter Annahme einer sinusförmigen Deformation ergibt sich für ideale Festkörper:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega_1 t) \quad (2.30)$$

Für die Deformationsspannung σ ergibt sich damit:

$$\sigma = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega_1 t) \quad (2.31)$$

Dabei ist γ_0 die Deformationsamplitude und ω_1 die Kreisfrequenz. Die Änderung der Amplitude wird dabei durch das Schersmodul G bestimmt (Abbildung 2.11). Bei Flüssigkeiten sind σ und γ_0 um 90° phasenversetzt (Abbildung 2.12). Für Flüssigkeiten gilt analog das Newton'sche Gesetz (2.18). Werden Flüssigkeiten oszillatorisch deformiert, so erhält man für die Spannung Gleichung 2.32.

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \omega_1 \gamma_0 \cos(\omega_1 t) = \eta \omega_1 \gamma_0 \sin(\omega_1 t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.32)$$

Für die Verschiebung von $\gamma(t)$ gegenüber $\sigma(t)$ um eine Phase δ bei viskoelastischen Materialien gilt $0 < \delta < 90^\circ$.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega_1 t + \delta) \quad ; \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega_1 t) \quad (2.33)$$

Dabei lässt sich $\sigma(t)$ wie in Gleichung 2.34 in zwei Komponenten zerlegen.

$$\sigma(t) = \sigma_0 (\sin(\omega_1 t) \cos \delta + \cos(\omega_1 t) \sin \delta) \quad (2.34)$$

Diese Gleichung kann in einer komplexen Darstellung wie in Gleichung 2.35 dargestellt werden [78].

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_0(t)}{\gamma_0(t)} = G' + iG'' \quad (2.35)$$

G' wird Speichermodul und G'' wird Verlustmodul genannt. Diese können mit dem Phasenversatz δ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad ; \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (2.36)$$

Alternativ zum komplexen Modul G^* kann die komplexe Viskosität η^* gemäß Gleichung 2.37 folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (2.37)$$

Das Verhältnis des Verlustmoduls $G''(\omega)$ zum Speichermodul $G'(\omega)$ wird Verlusttangens genannt. Dieser ist im Gegensatz zu den Einzelgrößen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ eine intensive Größe.

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.38)$$

Zeit-Temperatur Superposition (TTS)

Die viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit und bei oszillatorischen Experimenten eine ebensolche Frequenzab-

hängigkeit. Da sowohl Messtemperatur als auch Frequenz den gleichen Einfluss auf die gemessenen Größen besitzen, kann durch die Variation eines Parameters eine Änderung der Materialeigenschaften beschrieben werden, wie sie durch die Variation des anderen Parameters hervorgerufen wäre (siehe Gleichung 2.39). Dieses Prinzip wird Zeit-Temperatur Superposition (TTS, *time temperature superposition*) genannt. Der Verschiebungsfaktor a_T kann durch die Williams-Landel-Ferry Gleichung (Gleichung 2.39) berechnet werden [79]. Für $T_{Ref} = T_g$ wird für typische Polymere $C_1 \approx 17,4$ und $C_2 \approx 51,6$ K gefunden.

$$\log \frac{\omega_2}{\omega_1} = \log a_T = \frac{-C_1(T_1 - T_{Ref})}{C_2 + (T_1 - T_{Ref})} \quad (2.39)$$

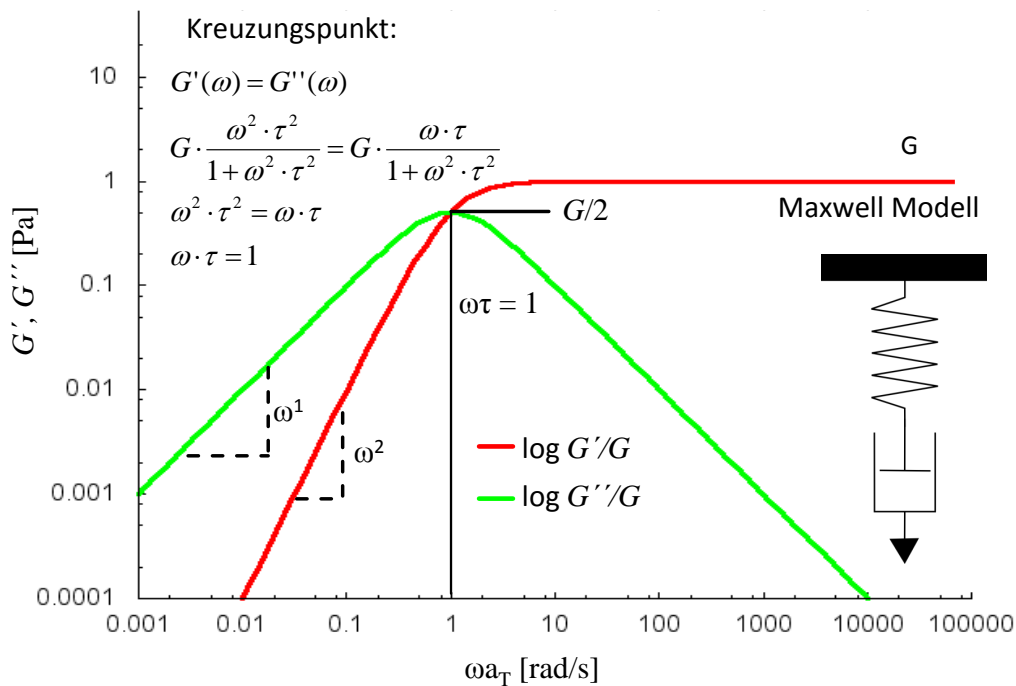


Abbildung 2.14: Durch das Maxwell-Modell berechneten frequenzabhängigen Module. Links des Kreuzungspunkts gilt $G' \propto \omega^2$ und $G'' \propto \omega^1$. Der Kreuzungspunkt der Module G' und G'' gibt die längste Relaxationszeit τ an (siehe Gleichung 2.40 und 2.41).

Durch die TTS kann mit einem Rheometer, welches Messungen in einem nur drei bis vier Dekaden überspannenden Frequenzbereich durchführt, eine Masterkurve

aufgestellt werden, die einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften eines Polymers über fünf bis acht Dekaden bietet und bei Variation der Probengeometrie auf bis zu 18 Dekaden erweitert werden kann[80]. Die durch das Maxwell-Modell berechneten frequenzabhängigen Module sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Im Bereich niedriger Frequenzen liegt die Fließzone (Zone I), auch Maxwellzone genannt, in der sich das Polymer wie eine viskose Flüssigkeit verhält, da die Polymerketten hier ausreichend Zeit haben um auf eine Deformation zu reagieren. Hier gilt $G' \propto \omega^2$ und $G'' \propto \omega^1$. Die Module können in diesem Bereich als Funktion von $\omega\tau$ im Rahmen des Maxwell-Modells bei oszillatorischer Anregung unter Berücksichtigung von Gleichung 2.28 wie folgt ausgedrückt werden:

$$G' = \frac{G \cdot \omega^2 \cdot \tau^2}{1 + (\omega^2 \cdot \tau^2)} \quad (2.40)$$

$$G'' = \frac{G \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega^2 \cdot \tau^2)} \quad (2.41)$$

Für ein kleines $\tau \cdot \omega$ ergibt dies

$$G' = G \cdot \tau^2 \cdot \omega^2 \quad (2.42)$$

$$G'' = G \cdot \tau \cdot \omega \quad (2.43)$$

Der Schnittpunkt von G' und G'' bei niedrigen Frequenzen hängt vom Molekulargewicht des Polymers und dessen Polydispersität ab. Der Reziprokwert der Frequenz an diesem Punkt gibt die längste Relaxationszeit des Polymers an. Eine experimentell erhaltene Masterkurve ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

Bei höheren Frequenzen wird das Gummiplateau erreicht (Zone II), in dem $G' > G''$ gilt und die Polymerschmelze von deren elastischen Eigenschaften geprägt ist. In diesem Bereich besitzt $\tan(\delta)$ ein Minimum. Aus dem Speichermodul G_{min}^0 bei dieser Frequenz lässt sich das Verschlaufungsmolekulargewicht M_e des untersuchten Polymers bestimmen [75].

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_{min}^0} \quad (2.44)$$

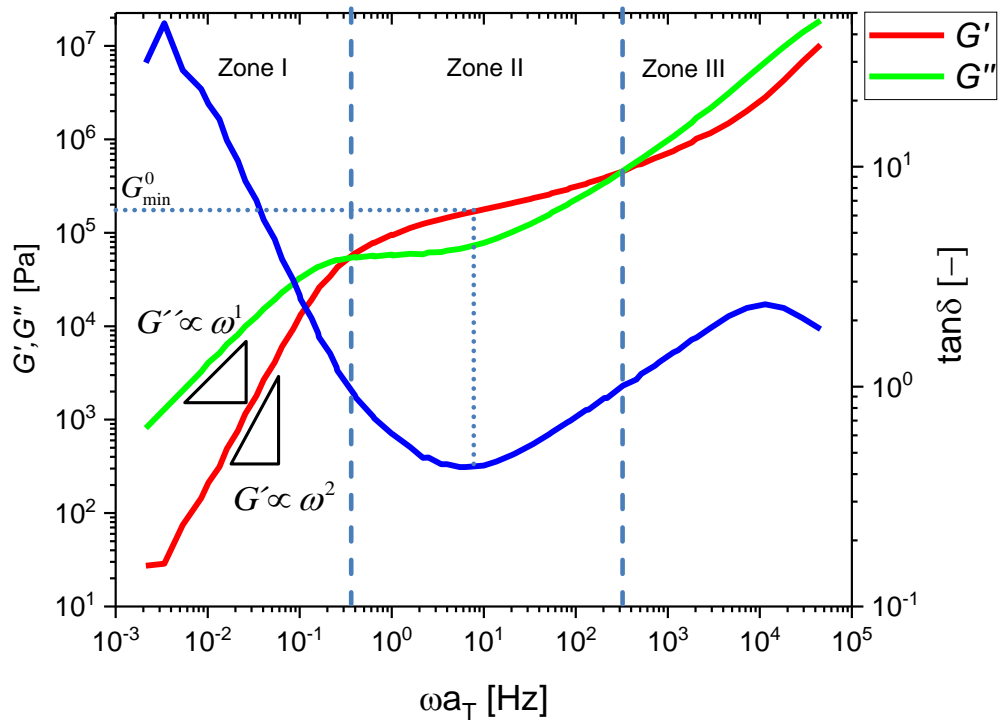


Abbildung 2.15: Experimentell erhaltene Masterkurve eines Polystyrols ($M_w = 110\,000\text{ g mol}^{-1}$; $PDI = 1,04$; $T_{Ref} = 160\text{ °C}$). Zone I: Fließzone. Die Eigenschaften werden dominiert von den viskosen Anteilen des Materials. E Zone II: Gummiplateau. Elastische Anteile dominieren die Eigenschaften des Materials. Aus G_{min}^0 kann das Verschlaufungsmolekulargewicht gemäß Gleichung 2.44 berechnet werden. Zone III: Übergangszone zu Zone IV: Glaszone (nicht abgebildet).

Dabei sind ρ die Dichte und R die ideale Gaskonstante. Aus dem zweiten Schnittpunkt der beiden Module erhält man Informationen über die Relaxationszeiten der Kettensegmente τ_{seg} . Zone III stellt eine Übergangszone zu dem Zone IV, dem Glasbereich, dar. Im Glasbereich werden für polymere Gläser typische Längen von wenigen Nanometern untersucht.

2.3.3 Nichtlineare Rheologie

Bei der mechanischen Anregung eines viskoelastischen Materials über eine frequenz- und materialabhängige Grenze hinaus kann die Struktur des untersuchten Materials verändert werden und es kann eine Abweichung vom rein sinusförmigen Schubspannungssignal, wie es in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, beobachtet werden. Es wird weiterhin ein periodisches, jedoch im Vergleich zum Eingangssignal gestörtes, Antwortsignal erhalten. Bei Anwendung einer Fourier-Transformation (FT) auf das mechanische nichtlineare Antwortsignal wird ein Phasenspektrum und ein Magnitudenspektrum erhalten. Dieses enthält die höheren Harmonischen $n\omega_1$ der Anregungsfrequenz ω_1 . Der Anteil der Nichtlinearität der gemessenen Schubspannung kann mit Hilfe des Magnitudenspektrums durch die von Wilhelm et al. entwickelte FT-Rheologie bestimmt werden[81, 82].

Fourier-Transformation

Eine Fourier-Transformation dient der Zerlegung einer stetigen integrierbaren Funktion in einen Satz orthogonaler trigonometrischer Funktionen. Hierbei treten immer zwei konjugierte Größen auf. Die bei der FT-Rheologie entscheidenden Größen sind die Zeit t und die Frequenz $\omega_1/2\pi$. Andere gängige Transformationen sind die Transformationen Impuls/Raum und Elektronendichte/reziproker Raum. Um den nichtlinearen Anteil zu bestimmen wird eine Fouriertransformation der Zeitdaten entsprechend Gleichung 2.45 durchgeführt. Diese führt zu einem komplexen Spektrum $S^*(\omega)$, welches entweder aus einem realen ($\Re(\omega_1)$) und imaginären Spektrum ($\Im(\omega_1)$), oder einem Intensitäts- ($I(\omega_1)$; Gleichung 2.46) und Phasenspektrum ($\delta(\omega_1)$; Gleichung 2.47) besteht

$$S^*(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t) \exp(-i\omega_1 t) dt = \Re(\omega_1) + i\Im(\omega_1) = I(\omega_1) \exp(i\delta(\omega_1)) \quad (2.45)$$

$$I(\omega_1) = \sqrt{\Re(\omega_1)^2 + \Im(\omega_1)^2} \quad (2.46)$$

$$\delta(\omega_1) = \arctan\left(\frac{\Im(\omega_1)}{\Re(\omega_1)}\right) \quad (2.47)$$

Allgemein ist die Fouriertransformation eine umkehrbare komplexe Transformation über das Integral von $-\infty$ bis ∞ . Die Fouriertransformation ist inhärent komplex. Dies bedeutet, dass auch für einen Datensatz in der realen Zeitdomäne durch Fouriertransformation ein komplexes Spektrum mit Real- (\Re) und Imaginärteil (\Im) erhalten wird.

Der Zusammenhang zwischen beiden Beiträgen ist in Abbildung 2.16 verdeutlicht.

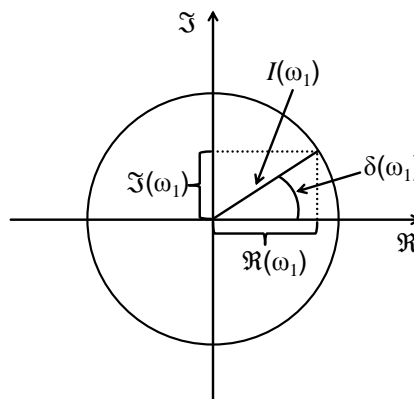


Abbildung 2.16: Polare Darstellung einer komplexen Zahl $Z = \Re + i\Im$ um den Zusammenhang von Magnitude und Phase zu verdeutlichen.

Eine wichtige mathematische Eigenschaft der Fourier Transformation ist deren Linearität. Diese besagt, dass eine Überlagerung verschiedener Signale $s(t)$ und $g(t)$ in der Zeitdomäne zu überlagerten Signalen $S(\omega)$ und $G(\omega)$ in der Frequenzdomäne führt.

$$s(t) + g(t) \longleftrightarrow S(\omega) + G(\omega) \quad (2.48)$$

Fourier-Transformations Rheologie

In rheologischen Experimenten wird das untersuchte Material mit einer einzigen Frequenz ω_1 angeregt. Höhere Harmonische im Antwortsignal (σ) des Materials sind somit allein Resultat einer Nichtlinearität im mechanischen Verhalten. Für technische Aspekte der Fouriertransformation in rheologischen Untersuchungen sei auf die Literatur verwiesen [83, 84].

Im mechanischen nichtlinearen Bereich ist die Viskosität η eine Funktion der absoluten Scherrate $\dot{\gamma}$. Dabei ist $\eta(\dot{\gamma})$ unabhängig von der Scherrichtung ($\eta(\dot{\gamma}) = \eta(-\dot{\gamma})$). Im Fall kleiner Scherraten kann die Viskosität als Polynom oder als gerade Taylorreihe bezüglich der Scherrate angenähert werden (Gleichung 2.49).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 + a\dot{\gamma}^2 + b\dot{\gamma}^4 + \dots \quad (2.49)$$

Die Faktoren η_0 , a und b können bei oszillatorischer Deformationsspannung komplexe Werte annehmen. Bei oszillatorischer Scherung können Deformation γ und Scherrate $\dot{\gamma}$ in einer vereinfachten komplexen Form, wie in Gleichung 2.50 und Gleichung 2.51, beschrieben werden.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega_1 t) \quad (2.50)$$

$$\dot{\gamma}(t) = i\omega_1 \gamma_0 \exp(i\omega_1 t) \quad (2.51)$$

Das Einsetzen der, wie in Gleichung 2.49 durch eine Taylorreihe beschriebenen, Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ in das Newton'sche Gesetz $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ führt zu einem scherratenabhängigen Ausdruck für die Schubspannung σ .

$$\sigma(\dot{\gamma}) = (\eta_0 + a\dot{\gamma}^2 + b\dot{\gamma}^4 + \dots)\dot{\gamma} \quad (2.52)$$

Eine Substitution von $\dot{\gamma}$ durch den zeitabhängigen Ausdruck (Gleichung 2.51) führt zu folgendem zeitabhängigen Ausdruck für das Antwortsignal

$$\begin{aligned}
\sigma(t) &= (\eta_0 + a\gamma_0^2 i\omega_1^2 \exp(i2\omega_1 t) + b\gamma_0^4 i\omega_1^4 \exp(i4\omega_1 t) + \dots) \cdot i\omega_1 \gamma_0 \exp(i\omega_1 t) \\
&= \eta_0 \gamma_0 i\omega_1 \exp(i\omega_1 t) + a\gamma_0^3 i^3 \omega_1^3 \exp(i3\omega_1 t) + b\gamma_0^5 i^5 \omega_1^5 \exp(i5\omega_1 t) + \dots \\
&= I_1 + I_3 + I_5 + \dots
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Man erhält ein Frequenzspektrum, das den Grundton ω_1 und ungerade Obertöne bei $3\omega_1, 5\omega_1, \dots$ enthält. Die höheren Harmonischen sind ein ungerades Vielfaches der Anregungsfrequenz ω_1 und werden durch die Intensität I_n definiert. Die nichtlinearen Anteile eines Antwortsignals können somit durch alle höheren Harmonischen gleichermaßen angegeben werden, jedoch wird die Intensität I_3 der dritten höheren Harmonischen verwendet, da diese bei einer gegebenen Frequenz und Deformation die höchste Intensität aufweist. Diese wird für bessere Vergleichbarkeit, wie auch zum Eliminieren apparativer Artefakte auf die Grundtintensität I_1 normiert ($I_{3/1}$). Für eine Symmetrie in $\dot{\gamma}$ besitzt $I_{3/1}$ nur ungerade Harmonische[85, 86, 87]. Bei einem Symmetriebruch (wie beispielsweise durch eine Exzentrizität der Messgeometrie, anisotropischen Proben[80] oder Haftgleiteffekten[88]) kann es zum Auftreten von geraden Harmonischen kommen. Die FT-Rheologie kann verwendet werden um das nichtlineare Verhalten zahlreicher komplexer Fluide wie Dispersionen[89, 90], Schäume[91], kolloidale Gele[92, 93, 94], gefüllte Polymere[95, 96] und Blockcopolymere[44, 97] zu beschreiben.

Intrinsische Nichtlinearität

Durch die intrinsische Nichtlinearität ${}^3Q_0(\omega_1)$ wird es ermöglicht das nichtlineare Polymerverhalten durch die Deborahzahl De und die Anzahl an Verschlaufungen z der Polymerkette zu beschreiben. Für eine detaillierte Herleitung von ${}^3Q_0(\omega_1)$ sei auf die Literatur verwiesen.[98, 99] Da eine Beschreibung des Polymerverhaltens durch ${}^3Q_0(\omega_1)$ unabhängig von der Chemie des Polymers geschieht, ist dieser Parameter für einen Vergleich zu Computersimulationen, in denen die Polymere vereinfacht, ohne chemische Informationen beschrieben werden, geeignet.

Aus Gleichung 2.53 wird ersichtlich, dass gilt: $I_1 \propto \gamma^1$, $I_3 \propto \gamma^3$ und daraus folgend $I_{3/1} \propto \gamma^2$. Die intrinsische Nichtlinearität ${}^3Q_0(\omega)$ ist wie in Gleichung 2.54 als von

γ_0 unabhängig definiert[99].

$$\lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} {}^3Q(\omega_1, \gamma_0) \equiv {}^3Q_0(\omega_1) \quad \text{mit} \quad {}^3Q_0(\omega_1) \equiv \frac{I_{3/1}}{\gamma_0} \quad (2.54)$$

Gleichung 2.54 zeigt, dass ${}^3Q_0(\omega_1)$ eine Funktion der Nullscherviskosität η_0 , des Molekulargewichts M_w und der Messtemperatur sein sollte. In Analogie zu linearen Masterkurven können nichtlineare Masterkurven mittels TTS erstellt werden.[100, 99] Das TTS-Prinzip kann angewendet werden, da ${}^3Q_0(\omega_1)$ eine Rückextrapolation von ${}^3Q(\omega_1, \gamma_0)$ in den linearen Bereich darstellt[86].

2.4 Kleinwinkelröntgenstreuung

Mikroskopische Strukturen können mit mikroskopischen Techniken (z.B. Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie), die diese im Realraum darstellen, und Streuexperimenten (z.B. Röntgenstreuung, Neutronenstreuung), die diese im Reziprokraum darstellen, untersucht werden. Im Gegensatz zur Mikroskopie, die einen untersuchten Bereich direkt abbildet, werden bei Streuexperimenten Informationen durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einer Vielzahl an Streuzentren erhalten. Das aus einer solchen Wechselwirkung resultierende Interferogramm lässt Rückschlüsse auf morphologische Eigenschaften der Probe zu [58, 101].

Elektromagnetische Strahlung besteht aus oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldern, wobei magnetische Felder bei Streuprozessen eine untergeordnete Rolle spielen. Elektromagnetische Strahlung kann von Materie absorbiert oder gestreut werden. Bei der Streuung unterscheidet man weiter zwischen elastischer und nicht elastischer Streuung. Bei Kleinwinkelröntgenstreuung handelt es sich um einen elastischen Streuvorgang, bei dem die Wellenlänge im Gegensatz zu nicht elastischen Streuvorgängen, nicht geändert wird.

Die elastische Streuung an einem Mehrelektronenobjekt ist schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt. Der Streuvektor \vec{q} ergibt sich aus der Ablenkung des Vektors des einfallenden Strahls \vec{k}_0 um einen Streuwinkel α . Der Vektor \vec{k} beschreibt hierbei den durch die Streuung resultierenden Strahlvektor. Die Größe der beobachteten Strukturen bestimmt hierbei den Beobachtungswinkel. Der Zusammenhang zwi-

sehen Beobachtungswinkel und Auflösung wird im Folgenden und in Abbildung 2.17 verdeutlicht.

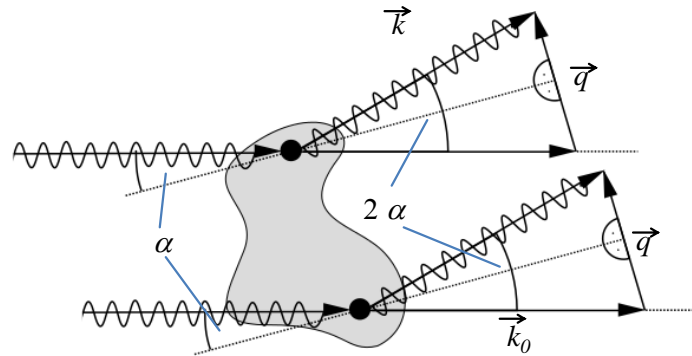


Abbildung 2.17: Elastische Streuung an einem Streuzentrum. Streuwinkel α und Streuvektor \vec{q} beschreiben die Streuung vom nicht gestreuten Wellenvektor \vec{k}_0 hin zu einem neuen Wellenvektor \vec{k} .

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS, *small angle X-ray scattering*) ist eine Technik mit deren Hilfe man Informationen über Strukturen in einem Bereich von 1 nm bis 100 nm erhält. Bei dieser Technik wird die Intensität der Streustrahlung in einem Streuwinkel von $0,01^\circ$ bis 5° beobachtet. So liegt der Streuwinkel bei Verwendung von CuK_α -Strahlen bei einem Streuzentrenabstand von 10 nm etwa bei $0,88^\circ$ [102]. Die Technik welche die Intensität der Streustrahlung in einem Bereich $\alpha > 5^\circ$ untersucht wird WAXS (*wide angle X-ray scattering*) genannt [103]. Vorteile der SAXS-Technik gegenüber mikroskopischen Techniken liegen, wie weiter oben erwähnt, bei der Größe des beobachteten Bereiches, der meist makroskopisch ist (z.B. $1000 \times 200 \mu\text{m}$ bei dem in dieser Arbeit verwendeten Hecus S3-Micro Röntgengerät). Somit wird die Struktur der Probe gemittelt über die Größe des Röntgenstrahls untersucht [58, 51]. Ein weiterer Vorteil liegt bei der einfachen Probenvorbereitung. Bei Verfahren wie der TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) muss die Probe geschnitten und für einen ausreichenden Kontrast mit Verbindungen wie OsO_4 präpariert werden. Hierbei kann es zu Veränderungen der Probe kommen. Diese Artefakte der Probenvorbereitung sind dann auf den erstellten Aufnahmen sichtbar. Nachteile von SAXS liegen bei der Bestimmung von Morphologien durch die Interpretation von Intensitäten in einem Diffraktogramm oder daraus abgeleiteter

Streukurve. Dies kann eine eindeutige Bestimmung bei schwach separierten Proben, bei denen Peaks höherer Ordnungen nicht sichtbar sind, erschweren. Um die Struktur einer solchen Probe eindeutig zu bestimmen können Techniken wie TEM komplementär eingesetzt werden.

Ein Röntgenstreuexperiment ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Der Streuvektor \vec{q} ergibt sich aus der Ablenkung des Vektors des einfallenden Röntgenstrahls \vec{k}_0 um einen Streuwinkel α . Der Vektor \vec{k} beschreibt hierbei den durch die Streuung resultierenden Vektor (Gleichung 2.55). Da das Streuvermögen von geladenen Teilchen invers proportional zu ihrer Masse ist, kann eine Streuung an den Protonen des Kerns vernachlässigt werden [58]. Eine Verteilung der Elektronen im Realraum wird durch ihre Dichteverteilung $\rho_e(\vec{r})$ in Abhängigkeit des Ortsvektors im Realraum \vec{r} angegeben. Bei Streuexperimenten wird das Ergebnis konstruktiver und destruktiver Interferenzen betrachtet. Die Art der Interferenz hängt hierbei von dem Gangunterschied der Wellen ab. Um diesen Gangunterschied als Funktion eines Streuwinkels α zu beschreiben, wird der Vektor des Reziprokraumes \vec{s} eingeführt. Das Skalarprodukt dieses Vektors mit dem Vektor des Realraumes ergibt den Gangunterschied der Wellen als ein Vielfaches ihrer Wellenlänge. Der reziproke Raumvektor kann wie in Gleichung 2.57 ausgedrückt werden [104].

Werden zwei Punkte eines Streuobjekts betrachtet, so interferieren die von ihnen gestreuten Strahlen in Richtung 2α destruktiv, wenn zwischen ihnen ein Phasenunterschied einer Wellenlänge λ besteht. Die Superposition aller an diesem Objekt gestreuter Strahlen führt zu destruktiver Interferenz in Richtung 2α . Falls zwei Punkte in einem größeren Abstand voneinander beobachtet werden, so kommt es schon bei kleineren Winkeln zu einem Phasenunterschied von 1λ . Der reziproke Raumvektor \vec{s} kann wie in Gleichung 2.57 ausgedrückt werden.

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (2.55)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin(\alpha)}{n\lambda} \quad (2.56)$$

$$|\vec{s}| = 2\lambda^{-1} \sin \alpha n \quad (2.57)$$

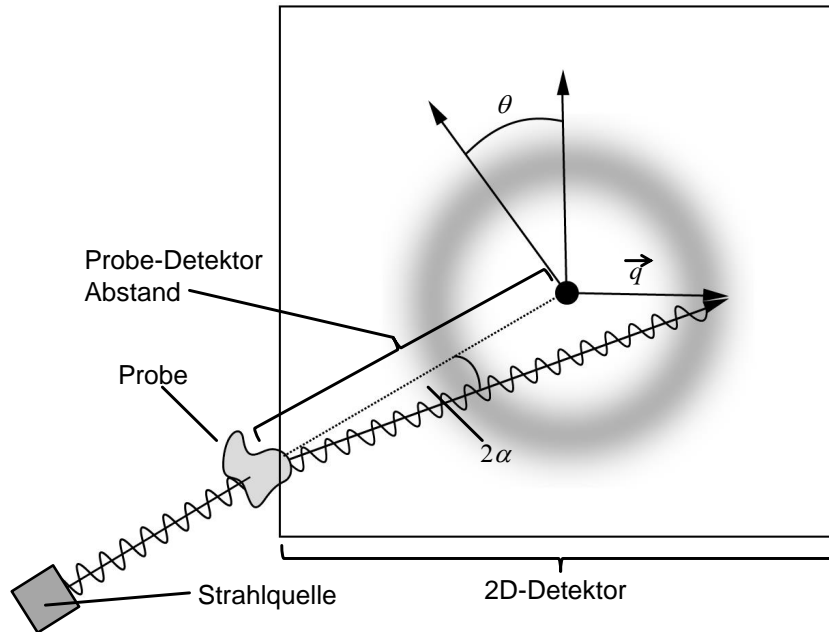


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperimentes.

Diese Definition weist eine Ähnlichkeit zu der Bragg-Gleichung (2.58) auf, welche beschreibt wann es zu konstruktiver Interferenz bei Streuung an einem dreidimensionalen Gitter kommt.

$$n\lambda = 2d \sin \alpha \quad (2.58)$$

Der reziproke Zusammenhang von d und $|\vec{s}|$ und folglich 2α sorgt dafür, dass große Strukturen bei sehr kleinen Winkeln streuen. Die Größe, die bei einem Streuexperiment gemessen wird ist das Betragsquadrat der komplexen Amplitude A_T (Gleichung 2.59).

$$I_T(\vec{q}) \approx |A_T(\vec{q})|^2 \quad (2.59)$$

Bei Proben, die aus mehreren identischen Struktureinheiten bestehen, kann die Streuintensität wie in Gleichung 2.60 durch zwei Größen ausgedrückt werden.

$$I(\vec{s}) = |F(\vec{s})|^2 |Z(\vec{s})|^2 \quad (2.60)$$

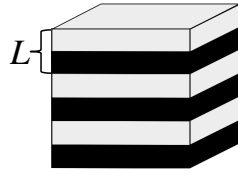


Abbildung 2.19: Eine Langperiode L entspricht einer Wiederholeinheit beider verschiedener Lamellen der Dicke d_1 und d_2 . Es gilt $L = d_1 + d_2$, wobei d_1 und d_2 identisch, oder auch unterschiedlich sein können.

Der Strukturfaktor $|F(\vec{s})|^2$ enthält Informationen zu der Gestalt der einzelnen Streuobjekte und der Gitterfaktor $|Z(\vec{s})|^2$ enthält Informationen zu der Anordnung der Streuobjekte. Die räumliche Periodizität der Streuelemente wird durch die Langperiode L angegeben, die dem Abstand der Streuelemente d in der Bragg-Gleichung entspricht. In Abbildung 2.19 ist diese für den Fall eines Blockcopolymers mit symmetrischen Lamellen abgebildet.

$$L = \frac{2\pi}{q_0} \quad (2.61)$$

Die Größe q_0 entspricht hierbei dem ersten Peak in einem Streuexperiment. Theoretische Überlegungen sowie experimentelle Untersuchungen liefern die in Tabelle 2.2 zusammengefassten Streumaxima, die bei Diblockcopolymeren und ABA Triblockcopolymeren zu erwarten sind[58]. Da die Intensität der Peaks von der Elektronendichtedifferenz in der untersuchten Probe abhängt, sind Maxima höherer Ordnung nur bei stark separierten Proben vorzufinden. SAXS-Experimente liefern bei schwach entmischten Proben somit häufig uneindeutige Ergebnisse bezüglich ihrer Morphologie.

Aus der Dichte der Elektronen ρ_e der einzelnen Polymerblöcke, die wie in Gleichung 2.62 berechnet wird, kann die zur Röntgenstreuung benötigte Elektronendichtedifferenz berechnet werden.

$$\rho_e = \frac{N_A \rho N_e}{M} \quad (2.62)$$

Dabei ist N_A die Avogadrozahl, ρ die Massendichte des Polymerblocks, N_e die Elektronenzahl pro Monomereinheit und M die Molekularmasse einer Monomereinheit. Für Polystyrol ergibt sich somit bei $\rho_m = 1,04 \text{ g/cm}^3$ [105] beispielsweise

Tabelle 2.2: Strukturabhängige Streumaxima.

Morphologie	erlaubte Reflexe						
Lamellen	q_0	$2q_0$	$3q_0$	$4q_0$	$5q_0$	$6q_0$	\dots
symmetrische Lamellen	q_0	$3q_0$	$5q_0$	$7q_0$	\dots		
Gyroid	q_0	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{7}q_0$	$\sqrt{8}q_0$	$\sqrt{10}q_0$	$\sqrt{11}q_0 \dots$
Hexagonal	q_0	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{7}q_0$	$\sqrt{9}q_0$	$\sqrt{11}q_0$	$\sqrt{13}q_0 \dots$
Kubisch-flächenzentriert	q_0	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{8}q_0$	$\sqrt{11}q_0$	\dots	
Kubisch-innenzentriert	q_0	$\sqrt{2}q_0$	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{5}q_0$	$\sqrt{6}q_0$	$\sqrt{7}q_0 \dots$
Kubisch einfach	q_0	$\sqrt{2}q_0$	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{5}q_0$	$\sqrt{6}q_0$	$\sqrt{8}q_0 \dots$

$\rho_e \approx 337 \text{ e/nm}^3$. Die im Fall lamellarer Diblockcopolymerer zu erwartenden Diffraktogramme und Einflüsse auf diese sind schematisch in Abbildung 2.20 dargestellt.

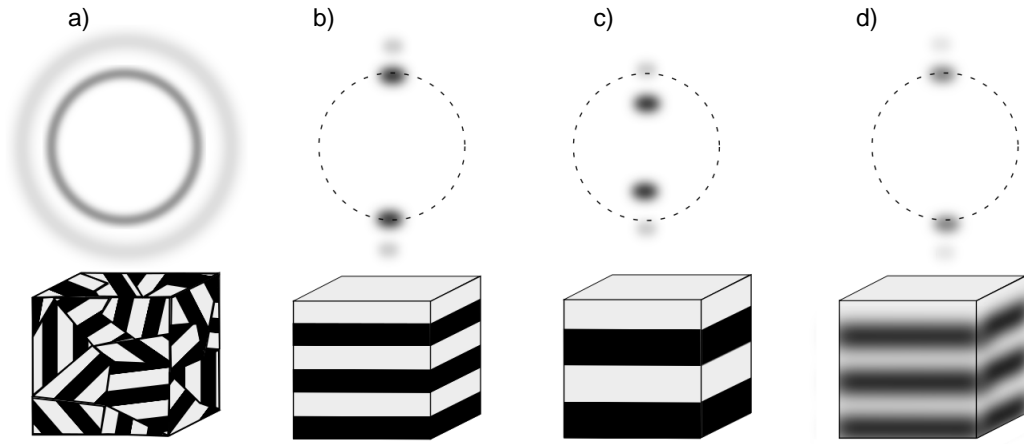


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung bei lamellaren DBCP mit symmetrischen Lamellen zu erwartender Diffraktogramme. a) Bei makroskopisch isotropen Proben werden Röntgenstrahlen isotrop gestreut, sodass Ringe bei q_0 und ungeraden Vielfachen von q_0 mit abnehmender Intensität zu beobachten sind. b) Bei makroskopisch anisotropen DBCP wird in die zu den Lamellen normale Richtung gestreut. c) Ein größeres L resultiert in einem geringeren q_0 (vgl. Gleichung 2.61). d) Bei Durchmischung der Polymersorten wegen einer geringen Phasenseparation (geringes χN) z.B. nahe T_{ODT} verringert sich die Intensität wegen des kleineren Elektronendichtekontrasts.

2.5 Dielektrische Spektroskopie

In der dielektrischen Spektroskopie werden oszillierende elektrische Felder verwendet um Informationen über Vorgänge auf molekularer Ebene in dem untersuchten Stoff zu erhalten. Hierbei wird das zu untersuchende nichtleitende Material (Dielektrikum) zwischen zwei Elektroden gebracht, an denen eine oszillierende Spannung U_0 mit einer festen Frequenz $\frac{\omega_1}{2\pi}$ angelegt ($U(t) = U_0 \sin(\omega_1 t)$) wird.

Dabei verursacht $U(t)$ einen Strom mit der gleichen Frequenz, der um eine Phase δ verschoben ist ($I_t = I_0 \sin(\omega_1 t + \delta)$).

Das Verhältnis der angelegten Spannung und des induzierten Stromes sowie der Phasenwinkel δ sind hierbei von den elektromagnetischen Eigenschaften des untersuchten Materials abhängig. Das zwischen diesen Platten herrschende elektrische Feld führt durch Orientierungsvorgänge auf mikroskopischer Ebene zu einer makroskopischen Polarisierung \vec{P} des Materials. Diese ergibt sich gemäß Gleichung 2.63, als Summe vieler mikroskopischer Dipolmomente $\vec{\mu}_i$ in einem Volumen V .

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i \quad (2.63)$$

Bei permanenten Dipolen ist eine Ladung um eine Distanz voneinander getrennt, wohingegen es bei induzierten Dipolen erst durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes zu einer räumlichen Trennung von Ladung kommt. Hierbei ist die Polarisierbarkeit ein Maß für die Mobilität positiver und negativer Ladungen. Eine Art der induzierten Polarisation ist die elektronische Polarisation. Bei kommt es durch das Verschieben von Elektronen um einen Kern durch ein elektrisches Feld zu einer Ladungstrennung kommt. Aufgrund der hohen Beweglichkeit von Elektronen, kann eine solche Polarisation einem Feld folgen, welches im Bereich von 10^{-12} s oszilliert. Weitere induzierte Polarisierungsarten sind die Atompolarisierung und die Orientierungspolarisierung. Bei der Atompolarisation werden Atome eines Moleküls in einem elektrischen Feld neu ausgerichtet. Bei der Orientierungspolarisation werden ganze Atomgruppen oder Moleküle entsprechend dem elektrischen Feld ausgerichtet. Aufgrund der Trägheit der hier bewegten Masse sowie der lokalen Wechselwirkungen finden diese Polarisationsarten, wie in Abbildung 2.21 dargestellt, langsamer als die elektrische Polarisation statt.

Bei der Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit Materie kann die dielektrische

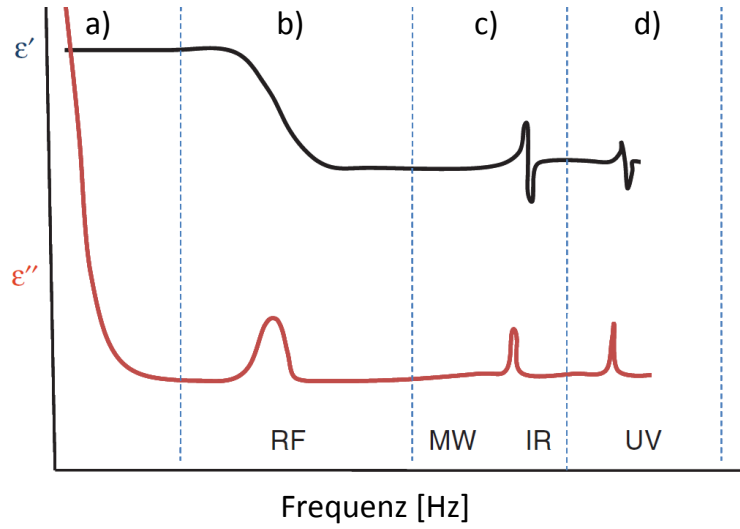


Abbildung 2.21: Polarisationsarten in Abhängigkeiten der Frequenz. a) Verschiebung von Ionen, b) Orientierungspolarisation, c) Atompolarisation, d) elektronische Polarisation. RF: Frequenzbereich von Radiowellen ($\omega \approx 10^4 - 10^9$ Hz), MW: Mikrowellenfrequenzbereich ($\omega \approx 10^9 - 10^{11}$ Hz), IR: Infrarotwellenbereich ($\omega \approx 10^{13} - 10^{14}$ Hz), UV: Ultravioletter Bereich ($\omega \approx 10^{15} - 10^{16}$ Hz)[58].

Verschiebung \vec{D} wie in Gleichung 2.64 beschrieben werden.

$$\vec{D}(\omega_1) = \varepsilon^*(\omega_1)\varepsilon_0\vec{E}(\omega_1) \quad (2.64)$$

Hierbei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$). Die komplexe dielektrische Funktion oder Permittivität der Materie im elektrischen Feld \vec{E} wird mit ε^* bezeichnet. Für periodische, elektrische Felder $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega_1 t)$ lässt sich die Permittivität wie in Gleichung 2.65 ausdrücken (vgl. Gleichung 2.35 auf Seite 27 in der Rheologie).

$$\varepsilon^*(\omega_1) = \varepsilon'(\omega_1) - i\varepsilon''(\omega_1) \quad (2.65)$$

Der Realteil $\varepsilon'(\omega_1)$ dieser Funktion ist analog zu $G'(\omega_1)$ der Rheologie, proportional zu der Energie, die bei jeder Periode reversibel gespeichert wird. Der Imaginärteil $\varepsilon''(\omega_1)$ ist analog zu $G''(\omega_1)$ proportional zu der dissipierten Energie.

Kapitel 3

Modelle

3.1 Simulationsmodell

Die dynamische Simulation von Makromolekülen erfordert einen großen Rechenaufwand, weswegen die Simulation solcher Systeme nicht atomistisch, sondern mittels vergrößerter Modelle durchgeführt werden muss. Polymere können wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, unterschiedlich stark vergrößert, beschrieben werden. Durch Reduzierung einer atomistischen Beschreibung der Polymerkette um deren chemische Information, kann das Polymer durch eine frei rotierbare Kette beschrieben werden (Abbildung 3.1 a) fixe Bindungswinkel und Bindungslängen). Bei Zusammenfassen mehrerer Monomereinheiten zu größeren Quasimonomeren, werden Bindungslängen und Bindungswinkel nicht mehr durch die Monomerstruktur diktiert. Polymerketten können zunehmend vergrößert durch eine frei gebundene Kette (Abbildung 3.1 b) fixe Bindungslängen, aber variable Bindungswinkel) oder eine Gausskette (Abbildung 3.1 c) variable Bindungslängen als auch -winkel) beschrieben werden.

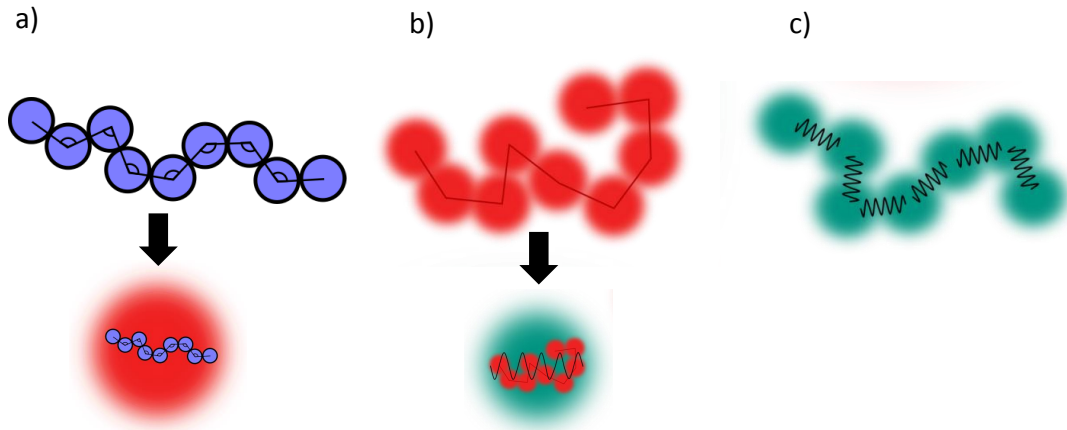


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Vergrößerung einer Polymerkette:
a) Bei der **frei rotierenden Kette** liegen fixe Bindungslängen und -winkel vor. Es sind keine chemischen Informationen vorhanden.
b) Bei der **frei gebundenen Kette** sind die Bindungslängen fix. Die Bindungswinkel sind variabel.
c) Bei der **Gausskette** sind Bindungslängen und -winkel variabel.

Die Arbeitsgruppe Müller hat ein effizientes Modell für die Simulation von Blockcopolymerschmelzen entwickelt, welches mehrkomponentige Polymerschmelzen durch nur eine geringe Anzahl von invarianten Parametern charakterisieren kann[106, 107, 108]. Ein weiches, vergrößertes Modell wurde genutzt um mehrere Größenordnungen der Zeit und der Länge für einen Orientierungsprozesse abzudecken[107, 109]. In diesem Modell wird ein Polymer als Ketten von Kugeln, die über harmonische Potentiale $V_b(\mathbf{r})$ miteinander verbunden sind repräsentiert.

$$V_b(\mathbf{r}) = \frac{k}{2}r^2, \quad (3.1)$$

hierbei ist r der Abstand der Kugeln und k die Federkonstante des harmonischen Potentials. Die Polymere werden durch Kugeln beschrieben und die durchschnittliche Bindungslänge liegt in der gleichen Größenordnung mit der endlichen, nicht-gebundenen Wechselwirkungsreichweite der weichen Paarwechselwirkung ν . Dennoch ist die Bindungslänge ausreichend hoch für effiziente Simulationen. Das weiche Potential, das die Kugel beschreibt ist in Gleichung 3.2 beschrieben.

$$V_m(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{k_B T}{2} v_{ij} \left(1 - \frac{|\mathbf{r}|}{\nu}\right)^2 < \infty & \text{für } |\mathbf{r}| < \nu \\ 0 & \text{für } |\mathbf{r}| \geq \nu \end{cases} \quad (3.2)$$

Die Wechselwirkungsreichweite des nichtgebundenen Potentials ν definiert die Längenskala (z.B. $\lesssim 5$ nm) in den weichen, vergrößerten Simulationen und der Parameter v_{ij} reguliert die Wechselwirkungen der verschiedenen Monomerarten untereinander. So kann eine Separation der gleich großen A und B Blöcke eines Blockcopolymers erreicht werden, indem $v_{AA} = v_{BB} < v_{AB}$ verändert wird, was in einem $\chi > 0$ resultiert. Für alle Simulationen wird ein Polymerisationsgrad N_K (Anzahl der Kugel des Modells) von $N_K = 1\,024$ und $v_{AA} = v_{BB} = 0.5$ eingestellt um Dichtefluktuationen zu vermeiden und $v_{AB} = 0.69$ um Mikrophasenseparation zu erreichen, was zu $\chi N \approx 30 \gg \chi_{crit.} N$ führt. Das weiche, vergrößerte Modell ist notwendig um große Systeme über für Computersimulationen lange Zeitskalen zu simulieren[107]. Zusätzlich ermöglicht dieses Modell große Werte für den Polymerisationsgrad um Simulation und Experiment einander anzupassen. Da die Simulationsergebnisse auf größere Polymerisationsgrade übertragen werden können, wird N wie oben beschrieben gewählt, was erstens thermodynamische Fluktuationen unterdrückt, die bei kleinen Kettenlängen relevant sind, und dennoch effizient in Bezug auf die Rechenzeit ist.

Die weichen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Wechselwirkungen sind allerdings nicht dazu in der Lage Verschlaufungseffekte zu beschreiben, was in Abbildung 3.2 c) verdeutlicht ist. Als Konsequenz werden zunächst unverschlaufte Systeme untersucht, welche mit Polymeren niedrigen Molekulargewichts (z.B. mit $N < 150$) verglichen werden können. Die Mobilität der Polymerblöcke beschreibt die Bewegung der Polymere innerhalb der topologischen Einschränkungen der Verschlaufungen, daher sind Ergebnisse auch auf zutreffend für verschlaufte Polymerschmelzen. Verschlaufungen können zudem durch sogenannte *slip springs* (Abbildung 3.2 c)) simuliert werden. Diese harmonischen Potentiale (\rightarrow *spring*) können entlang der Polymerketten wandern (\rightarrow *slip* bis sie an einem Kettenende ankommen, wo sie dann verschwinden und an einer zufälligen Position an der Polymerkette neu erstellt werden. Da diese *slip springs* in dieser Arbeit jedoch nicht

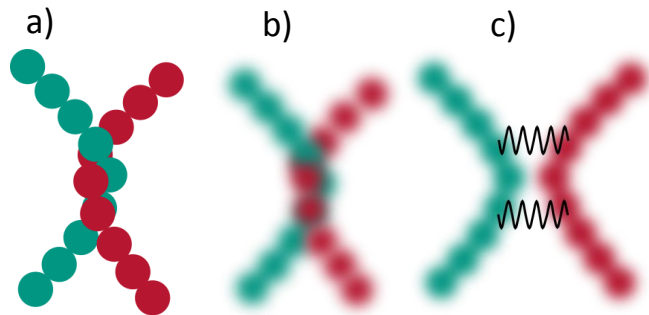


Abbildung 3.2: Darstellung von Verschlaufungen bei harten und weichen Modellen. a) Bei harten Modellen verhindert die Abstoßung der Wechselwirkungszentren voneinander, dass sich zwei Polymerketten durcheinander diffundieren. b) In weichen Modellen können Wechselwirkungszentren überlappen und die Polymerketten können durcheinander wandern. c) Zusätzlich eingeführte *slip-springs* schränken die räumliche Bewegung der Polymerketten ein und ahmen so Verschlaufungen der Polymerketten nach[109].

verwendet wurden, wird zu deren Beschreibung auf die Literatur verwiesen[109]. In Modellen mit harten Potentialen wie beispielsweise dem Lennard-Jones Potential, wird Reibung meist durch repulsive Wechselwirkungen der Partikel miteinander generiert. Diese Effekte sind in Modellen mit weichen Potentialen schwächer. Zusätzlich dekoriert jeder Thermostat, der auf das System angewendet wird, die Geschwindigkeiten und generiert zusätzliche Reibung. Wegen der Weichheit der verwendeten Paarwechselwirkung (Gleichung 3.2) und damit verbundenen geringen Wechselwirkungen der Partikel untereinander, wird der Hauptteil der Reibung nicht durch das Paarpotential sondern den Thermostaten verursacht. Jedoch können so die Dynamiken individueller Partikel bereits nur durch den Thermostaten verändert werden.

Für die Simulation eines Ungleichgewichts, wie es im untersuchten Scherfluss zu finden ist, ist die Erhaltung der lokalen Impulse notwendig. Um dies zu erreichen, wird ein kanonisches Ensemble (NVT; *constant number of particles, constant volume, constant temperature*) mit Hilfe des DPD Thermostaten (*dissipative particle dynamics*) simuliert. Dies bildet experimentellen Bedingungen besser ab als z.B. das Energieerhaltende Ensemble (NVE; *constant number of particles, constant volume,*

constant energy).

Die DPD Methode nutzt den Reibungsparameter γ^{DPD} , um die Reibung und das Rauschen des Thermostaten zu kontrollieren. Die Details darüber, wie dieser rein dynamische Parameter γ^{DPD} die Reibung beeinflusst, sind in der Arbeit von Warren und Groot beschrieben[110].

Aufgrund der Struktur des DPD Schemas, kann dieser Parameter γ^{DPD} für alle Paarungen von Partikelarten eingestellt werden $\gamma^{\text{DPD}} \rightarrow \gamma_{ij}^{\text{DPD}}$. In einem gewissen Rahmen können so die Dynamiken der Polymerblöcke separat verändert werden. Zeitskalen werden in der Simulation in Bezug auf die Relaxationszeit t_R angegeben. Hierzu wird die Diffusionskonstante D durch die Simulation von Homopolymeren über das gemittelte Abstandsquadrat in drei Dimensionen im Grenzfall unendlicher Zeit t bestimmt.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t))^2 \rangle = 6Dt \quad (3.3)$$

Durch die Diffusionskonstante D lässt sich die Relaxationszeit eines unverschlaufen Polymers $T_R = \frac{R_E^2}{D}$ berechnen, welche die Zeit ist, die ein Polymer benötigt um eine Strecke, die seinem End-zu-Ende Abstand R_E entspricht, zu diffundieren. Diese Definition der Relaxationszeit ist fast identisch zur Rouse-Zeit $t_{\text{Rouse}} = T_R/(3\pi^2)$ [111]. In folgenden Abschnitten zur Simulation von Orientierungsprozessen wird die allgemeinere Relaxationszeit T_R verwendet, die ein Molekül benötigt um über seine eigene Ausdehnung zu diffundieren.

Für eine detailliertere Beschreibung des Simulationsmodells, sei auf den Artikel, auf dem dieser Abschnitt basiert, verwiesen ([48]).

3.2 Polymer Modellsysteme

Da die Kettendynamik mit dem Glasübergangspunkt T_g verbunden wurde, wurden solche Polymerkombinationen gesucht, bei denen die unterschiedlichen Polymere einen ähnlichen T_g besitzen. Für einen Vergleich zwischen Experiment und Computersimulation sollen folgende Kriterien erfüllt werden:

- Die Polymerblöcke müssen in der Schmelze phasenseparieren.
- Die Polymere sollen eine ähnliche Dynamik in den beiden Blöcken besitzen (ähnlichen T_g).
- Die Polymere sollen amorph sein, da Kristallisationsvorgänge die Phasenseparationsprozesse beeinflusst und eine zusätzliche Komplexizität in das System einbringt[112].
- Das Diblockcopolymer soll, ähnlich des Computermodells, linear sein und einen niedrigen PDI aufweisen[113].
- Um wohldefinierte Diblockcopolymere zu erhalten, sollen diese anionisch Synthetisierbar sein.
- Die Diblockcopolymere müssen in einem Rheometer orientiert werden, der Orientierungsvorgang muss nachverfolgt und die erhaltene Orientierung ermittelt werden können.

Durch diese Kriterien wurden die im Folgenden kurz beschriebenen Diblockcopolymere synthetisiert, auf ihre Eignung geprüft und teilweise für Orientierungsexperimente verwendet.

3.2.1 Polystyrol-*b*-poly(2-vinylpyridin)

Ein Diblockcopolymersystem, das bereits von anderen Gruppen untersucht wurde ist das Diblockcopolymer Polystyrol-*b*-poly(2-vinylpyridin)(PS-*b*-P2VP)[114, 115] (vgl. Abbildung3.3). Dieses Blockcopolymer kann durch anionische Polymerisation synthetisiert werden. Es wird mit dem Polystyrolblock begonnen, welcher das reaktivere Makroanion besitzt und in der Lage ist die Polymerisation des

P2VP-Blocks zu initiieren. Dieses Diblockcopolymer besteht aus zwei amorphen ataktischen Polymerblöcken, die stark phasenseparieren ($\chi = 0,1$ [63, 116]) und zusätzlich einen hohen Elektronendichteunterschied $\Delta\rho_e$ (siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 57) in den beiden Polymerblöcken besitzt. Dieser Elektronendichteunterschied ermöglicht eine Untersuchung des Diblockcopolymerensystems mit Techniken wie der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). Der Nachteil dieses Systems liegt in der hohen Differenz der Glasübergangspunkte zwischen dem PS ($T_{g,\infty} = 105,9\text{ °C}$, vgl. Abschnitt 4.1.1, Seite 52) und dem P2VP-Block ($T_{g,\infty} = 91,8\text{ °C}$) von $\Delta T_g \approx 14\text{ K}$ verglichen mit den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Diblockcopolymeren.

3.2.2 Polystyrol-*b*-[poly(2-vinylpyridin)-*c*-poly(4-vinylpyridin)]

Der Glasübergangspunkt T_g eines Polymers kann signifikant durch die Zugabe eines inneren Weichmachers durch Copolymerisation geändert werden. Um ΔT_g zwischen den Polymerblöcken zu reduzieren und eine starke Phasenseparation beizubehalten kann das P2VP durch P4VP ersetzt werden. Jedoch ist der T_g dieses Polymers mit $T_g = 141\text{ °C}$ für eine Kombination mit einem PS-Block zu hoch und muss durch eine Copolymerisation mit 2VP reduziert werden. Der T_g wird durch das Dipolmoment der verschiedenen Monomere beeinflusst (siehe Abbildung 3.3). Das Stickstoffatom im 2VP befindet sich in der meta Position zur Vinylgruppe. Das Umklappen des aromatischen Rings um 180 ° in der Schmelze von P2VP resultiert in einer Erniedrigung des zeitlich gemittelten Dipolmoments um die Hälfte verglichen mit dem Dipolmoment in einer Schmelze von P4VP[117, 118]. Da sich das Stickstoffatom in 4Vp in der para Position zur Vinylgruppe befindet wird das Dipolmoment durch ein Umklappen des aromatischen Rings bei P4VP nicht beeinflusst. Die Reduktion des durchschnittlichen Dipolmoments in P2VP verringert den T_g von $T_g = 141\text{ °C}$ (P4VP) zu $T_{g,\infty} = 92\text{ °C}$ (P2VP).

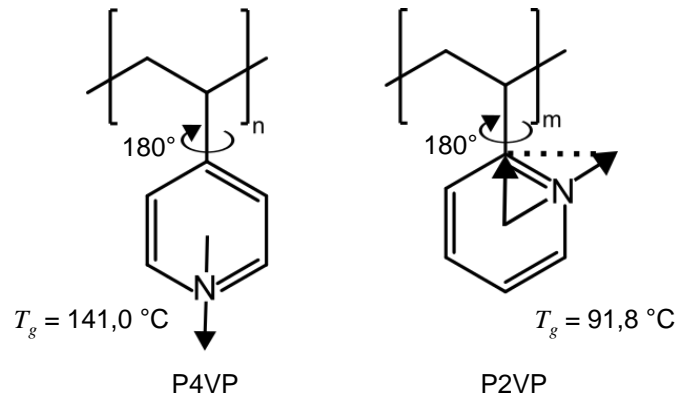


Abbildung 3.3: Das Umklappen des aromatischen Rings um 180° führt zu einer Reduktion des zeitlich gemittelten Dipolmoments um die Hälfte. Dieses reduzierte Dipolmoment korreliert mit einer Verringerung der Glasübergangstemperatur von $T_g = 141 \text{ }^\circ\text{C}$ (Poly(4-vinylpyridin); P4VP) zu $T_{g,\infty} = 91.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (Poly(2-vinylpyridin); P2VP).

Eine effektive Methode um den T_g eines Polymers einzustellen ist die Copolymerisation eines Monomers A mit einem Monomer B in einem bestimmten Verhältnis (A/B)[119, 120]. Der T_g des daraus resultierenden statistischen Copolymers $T_{g,AB}$ liegt zwischen dem des Polymers A $T_{g,A}$ und dem des Polymers B $T_{g,B}$ und kann durch die Gordon-Taylor Gleichung berechnet werden (Gleichung 3.4)[121].

$$T_g = \frac{T_{g,A}w_A + KT_{g,B}w_B}{w_A + Kw_B} \quad (3.4)$$

Hierbei sind w_A und w_B die Massenanteile des Monomers A bzw. B. Der Parameter K wird meist als ein Annäherungsparameter betrachtet. Falls die kleinen Unterschiede in der Dichte der Polymere vernachlässigt werden kann K in einer ersten Näherung durch $K = \frac{T_{g,A}}{T_{g,B}}$ ersetzt werden, was die Gordon-Taylor Gleichung zur einfacheren reziproken Form der Gleichung reduziert[122, 121, 123].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad (3.5)$$

Die relative Menge an in dem Polymer enthaltenem 2VP und 4VP kann durch $^1\text{H-NMR}$ festgestellt werden. Jedoch führt die Integration der Signale, welche von den aromatischen Protonen stammen, zu Problemen falls das System PS-*b*-P2VP-

c-P4VP betrachtet wird. Das Signal der aromatischen Protonen des PS-Blocks überlagert das Signal der aromatischen Protonen aus 2VP und 4VP welche sich nicht direkt neben den Stickstoffatomen in diesen befinden.

3.2.3 Poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(ethylmethacrylat)

Ein Polymersystem, das aus nur zwei verschiedenen Monomersorten besteht ist vorteilhaft, da es die Komplexität des Systems reduziert. Mit einem System aus nur zwei verschiedenen Monomeren gestaltet sich die Synthese als auch die Charakterisierung des Polymers einfacher und ist weniger Fehleranfällig. Ein System, das die Kriterien für einen Vergleich zur Simulation erfüllt ist das System Poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(ethyl methacrylat) (P2VP-*b*-PEMA). Wie zuvor beschrieben liegt die Glasübergangstemperatur $T_{g,\infty}$ von P2VP nahe 92 °C. Jedoch variieren die Werte für T_g von Poly(ethylmethacrylat) (PEMA) in der von 12 °C zu 105 °C.[124, 125, 126] Diese große Breite an dokumentierten Glasübergangstemperaturen resultiert aus unterschiedlichen Taktizitäten des PEMA. Anionische Polymerisation des EMA wie sie im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben wird resultiert in einem hauptsächlich syndiotaktischen PEMA mit $T_{g,\infty} = 84.4$ °C. Dieses Modellsystem besitzt jedoch einige Einschränkungen in rheologischen Experimenten bei Temperaturen über 165 °C da das PEMA dann anfängt zu depolymerisieren[127, 128, 129]. Dies ist mit der geringen Ceilingtemperatur der Methacrylate verknüpft[130, 131]. Die Kombination aus P2VP und PEMA besitzt zudem Einschränkungen bezüglich Untersuchungen der Morphologie, die auf dem Elektronendichteunterschied in den beiden Polymerblöcken beruht.

Kapitel 4

Ergebnisse & Diskussion

Eine detaillierte Beschreibung der Synthese der einzelnen Diblockcopolymersysteme mit der dazugehörigen Reinigung aller verwendeten Chemikalien ist im experimentellen Teil (Abschnitt 6.1, Seite 144) gegeben. Im Experimentaltel dieser Arbeit (6, Seite 144) finden sich zudem die detaillierte Beschreibungen aller verwendeter Geräte und experimentelle Details. Alle Polymerproben, die in dieser Arbeit synthetisiert und genutzt wurden, werden durch die Abkürzung des Polymernamens und deren Molekulargewicht in kg mol^{-1} in Klammern benannt. So wird ein Diblockcopolymer, welches aus einem Polystyrolblock mit 8 400 g/mol und einem Poly-2-vinylpyridinblock mit einem Molekulargewicht von 8 600 g/mol beispielsweise mit PS(8,4)P2VP(8,6) benannt.

4.1 Charakterisierung der Polymere

4.1.1 Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere wurden falls ausreichend Datenpunkte verfügbar waren, durch die Flory-Fox Gleichung angenähert (Gleichung 4.1) [132].

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{A}{M_n + B} \quad (4.1)$$

Die Glasübergangstemperatur für unendlich lange Polymerketten $T_{g,\infty}$ wird hierbei durch die Polymerkettenenden verringert, die in diesem Zusammenhang als ein Defekt, der wie eine Art Weichmacher wirkt, betrachtet werden können. Der Parameter B , der die gleiche Einheit besitzt wie das Molekulargewicht, wird benötigt um den zweiten Teil des Ausdrucks zu kompensieren, da ohne diesen bei kleinen Molekulargewichten ansonsten negative Werte für T_g in Kelvin erreicht werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird $B = 0$ gesetzt, da die untersuchten Polymere ausreichend hohe Molekulargewichte besitzen und B somit nicht benötigt wird. Die Glasübergangstemperaturen für unendlich lange Polymerketten als auch der Fitparameter A sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. $T_{g,\infty}$ von PS wurde mittels DSC bei 105,9 °C bestimmt. Der Glasübergang von P2VP wurde bei $T_{g,\infty} = 91,8$ °C bestimmt. Der Glasübergang von P4VP wurde bei $T_g = 141$ °C beobachtet. PEMA zeigte einen Glasübergang von $T_{g,\infty} = 84,4$ °C. Der T_g von PEMA wird stark von dessen Taktizität beeinflusst, welche wiederum stark von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt. Zusätzlich zu den Polymeren, die in den vorgestellten Polymersystemen verwendet wurden, wurden weitere Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(α -methylstyrol) (P α MS) und Poly(para-methylstyrol), welche alle anionisch synthetisiert wurden, in Bezug auf ihren Glasübergangspunkt und ihre Möglichkeit sie in einem der Blockcopolymersysteme zu verwenden getestet. Der T_g von PMMA ($M_n = 90\,500$ g mol⁻¹, PDI = 1,03, ca. 80 % syndiotaktisch), welches genauso wie PEMA synthetisiert wurde, wurde bei 129 °C festgestellt. Der T_g von P α MS ($M_n = 16\,400$ g mol⁻¹, PDI = 1,47) wurde bei 165 °C festgestellt. Für PpMS wurde $T_{g,\infty}$ bei 114,3 °C gefunden.

Tabelle 4.1: Glasübergangstemperaturen für unendlich lange Polymerketten $T_{g,\infty}$ und die dazugehörigen Annäherungsparameter A (Gleichung 4.1 auf Seite 52) für die anionisch synthetisierten lineare Homopolymere, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Der Parameter B wurde auf $B = 0 \text{ g mol}^{-1}$ gesetzt. a) Glasübergangstemperaturen entsprechen $T_{g,\infty}$ für unendlich lange Polymerketten. b) Einzelmessung einer Glasübergangstemperatur. T_g von PMMA bezieht sich auf ein Molekulargewicht von $M_w = 93\,500 \text{ g mol}^{-1}$ und T_g von P4VP bezieht sich auf ein Molekulargewicht von $M_w = 74\,000 \text{ g mol}^{-1}$.

Polymer	$T_{g,\infty}$ [°C]	A [K g mol ⁻¹]
PS a)	105,9	88 200
PpMS a)	114,3	100 000
PEMA a)	84,4	134 200
P2VP a)	91,8	337 400
PMMA b)	129,0	-
P4VP b)	141,0	-

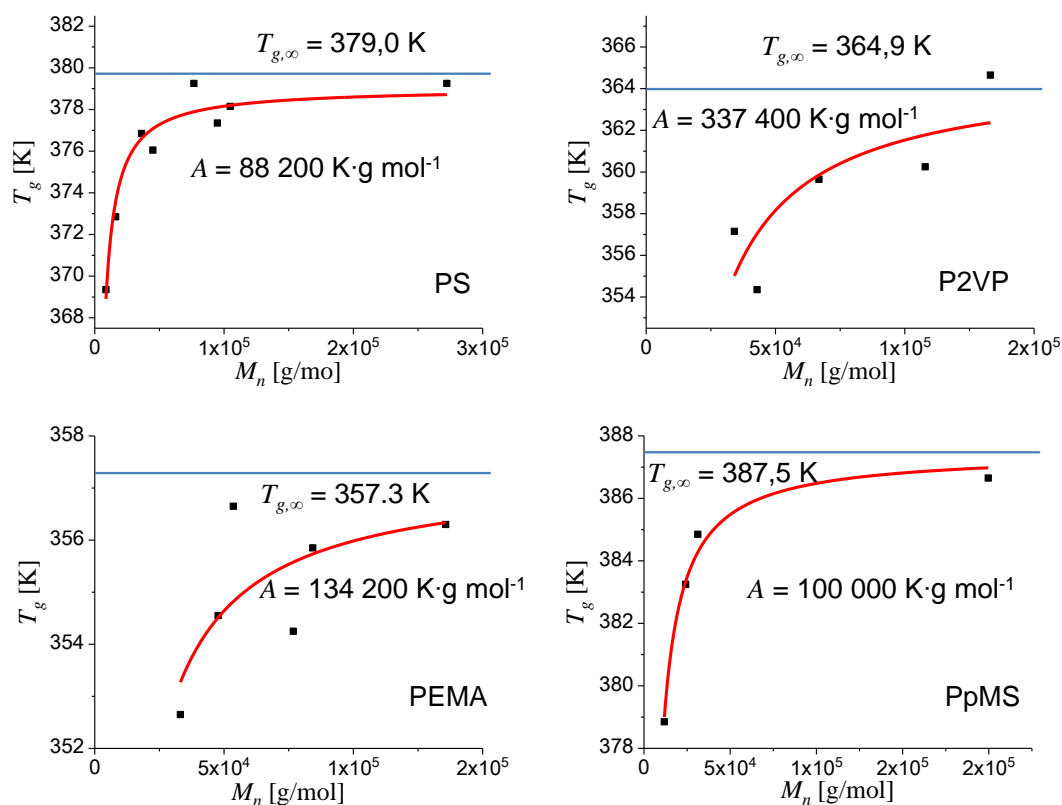


Abbildung 4.1: Molekulargewichtsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von PS, P2VP, PEMA und PpMS und die dazugehörige Näherung durch Gleichung 4.1. Der Parameter B wurde auf $B = 0 \text{ g mol}^{-1}$ gesetzt. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle[48].

4.1.2 Thermische Zersetzung

Thermogravimetrische Messungen, wie sie detailliert im experimentellen Teil beschrieben sind (Abschnitt 6.2.4), zeigten für verschiedene PEMA-Proben / P2VP-*b*-PEMA Proben Änderungen des Molekulargewichts bei $T > 170$ °C, was in Übereinstimmung mit der Literatur hierzu ist [127, 128, 129]. Die Änderung der Polymermasse ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

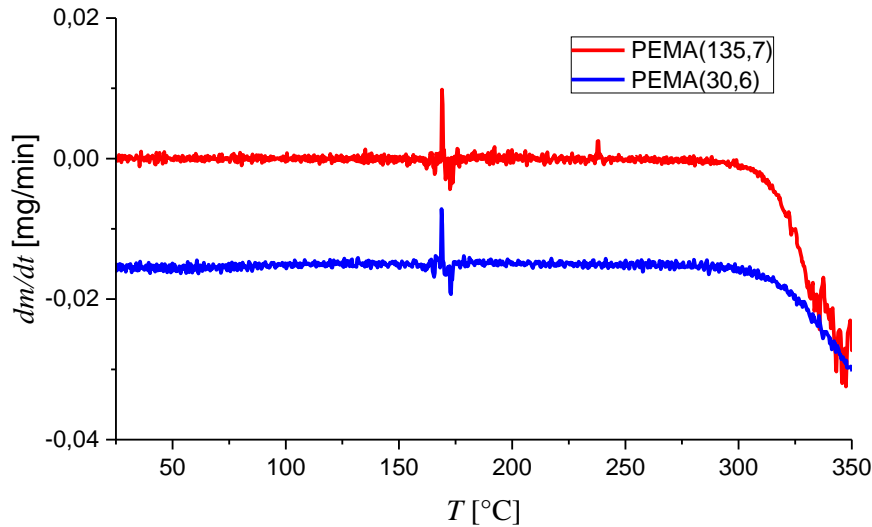


Abbildung 4.2: Thermogravimetrische Analysen von PEMA zeigen, dass sich bereits bei $T \approx 170$ °C Massenveränderungen feststellen lassen. Aufgetragen ist die Massenänderung um Änderungen in der Probenmasse besser sichtbar zu machen. Es wurden pulverförmige (PEMA(30,6)) und zuvor geschmolzen und gepresste Proben (PEMA(135,7)) untersucht.

Da die Thermogravimetrie lediglich Aussagen über Zersetzungsprozesse zulässt, bei denen ein Masseverlust zu beobachten ist, wurden rheologische Versuche bei unterschiedlichen thermischen Belastungen durchgeführt, die auch Zersetzungsprozesse ohne einen Masseverlust anzeigen können (z.B. Bruch kovalenter Bindungen innerhalb der Polymerkette). Die mechanische Belastung wurde während dieser Versuche gering gehalten ($\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma_0 = 10$ %). Es wurde die PEMA Probe mit dem höchsten synthetisierten Molekulargewicht verwendet, da bei dieser die zu anderen Proben verhältnismäßig größten Veränderungen zu erwarten sind. Rheologische Versuche über einen längeren Zeitraum, wie sie in Abbildung 4.3 a), bei unterschied-

lichen Temperaturen zeigen, dass sich die Module G' und G'' bei Temperaturen von $T \gtrsim 160$ °C zersetzen. Ein Kettenbruch führt zu einer geringeren Viskosität der Polymerschmelze und folglich zu geringeren Modulen. Bei $T = 170$ °C und $T = 180$ °C findet dieser Prozess noch so langsam statt, dass ein Erhitzen der Polymerschmelze auf diese Temperaturen Orientierungsexperimente über ≈ 2000 s nicht stark beeinflusst werden. Bei $T = 190$ °C verändert die Polymerschmelze sich jedoch so schnell, dass Orientierungsexperimente mit Diblockcopolymeren in diesem Temperaturbereich nicht sinnvoll sind. Die thermische Zersetzung von PEMA kann zusätzlich durch eine Verringerung des Molekulargewichts und eine Verbreiterung des PDI festgestellt werden. In Abbildung 4.3 b) ist die Änderung des PDI von PEMA(135,7) nach dem eben beschriebenen Versuch dargestellt. Wie im rheologischen Experiment zeigt PEMA(135,7) ab $T = 170$ °C eine klar erkennbare Veränderung.

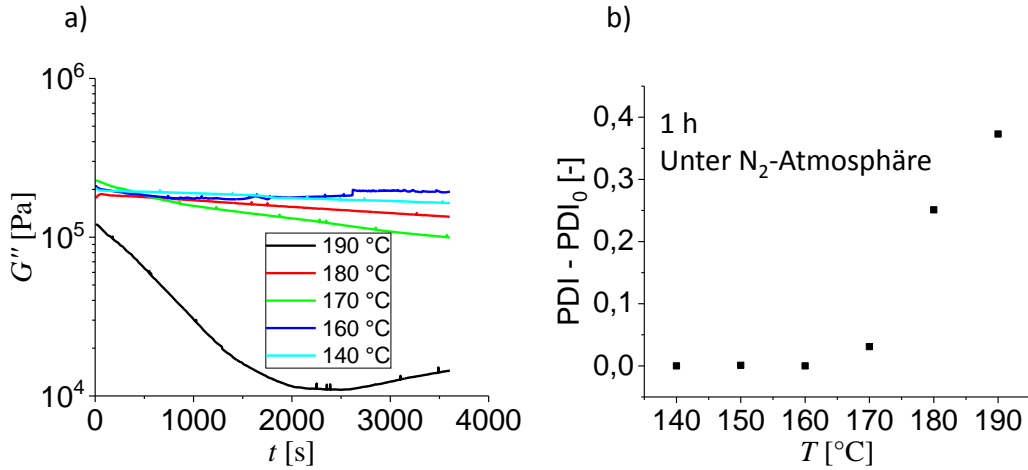


Abbildung 4.3: a) Die Module G'' und G' (hier nicht dargestellt) von PEMA(135,7) sinken über die Versuchsdauer von 1 h (unter Stickstoffatmosphäre). $\gamma_0 = 10\%$, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz. Eine scharfe Grenze zwischen Temperaturen, bei denen keine Veränderungen festgestellt werden kann und Temperaturen, bei denen sich die Polymerprobe verändert, kann nicht gezogen werden. Bei 170 °C und 180 °C können bereits Veränderungen von G'' festgestellt werden. Bei 190 °C zersetzt sich das PEMA so schnell, dass sich G'' während der Dauer des Experiments um etwa eine Dekade verringert. b) Der Einfluss einer thermischer Belastung für 1 h auf PEMA(135,7) zeigt sich in der Verbreiterung des PDI für $T > 160$ °C.

4.1.3 Elektronendichte

Die Massendichte ρ der Polymere wurde, wie im experimentellen Teil genauer beschrieben, bestimmt (Abschnitt 6.2.5). Die Bestimmung von ρ über das Volumen eines Polymerzylinders und dessen Gewicht führen bei Raumtemperatur zu $\rho_{PS} = 1.03 \pm 0.01$ g cm⁻³. Das Verdrängen von Wasser bei Raumtemperatur in einem Pyknometer führt zu $\rho_{PS} = 1.031$ g cm⁻³. Im Rahmen der Messgenauigkeit der beiden Methoden, ergaben diese nahezu die gleiche Dichte ($\rho_{PS} = 1.03$ g cm⁻³). Die Elektronendichte ρ_e kann wie in Gleichung 4.2 berechnet werden.

$$\rho_e = \frac{\rho N_e N_A}{M} = 602.3 \frac{\rho N_e}{M} \quad (4.2)$$

Hierbei ist ρ die Massendichte des Polymers, N_e ist die Gesamtzahl an Elektronen in einer Monomereinheit, N_A ist die Avogadrozahl und M ist das Molekulargewicht der Monomereinheiten.

Die für Polystyrol gemessene Dichte ρ ist etwa 2,3 % niedriger als in der Literatur berichtet ($\rho_{PS,lit} = 1,054 \text{ g cm}^{-3}$ [124]). Die für P2VP, PEMA und PpMS erhaltenen Werte sind $\rho_{P2VP} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{P4VP} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{PEMA} = 1.11 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{PpMS} = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$. Die Dichte ρ und daraus resultierende Elektronendichte ρ_e sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst. Diese sind für Streuexperimente, wie SAXS entscheidend, da Streuung durch eine Änderung der lokalen Elektronendichte hervorgerufen wird.

Tabelle 4.2: Massendichte ρ bei Raumtemperatur und Elektronendichte ρ_e bei Raumtemperatur einiger Homopolymere, die in dieser Arbeit verwendet wurden oder für zukünftige Diblockcopolymere in Betracht gezogen werden können. a) ρ wurde durch das Verdrängen von Wasser in einem Pyknometer bestimmt. b) ρ wurde durch die Masse und das Volumen eines Polymerzylinders bestimmt. Die Elektronendichte ρ_e wurde durch ρ und die Anzahl der Elektronen in einer Monomereinheit berechnet

Polymer	ρ [g cm ⁻³]	ρ_e [e ⁻ nm ⁻³]
PS	1.03 ^{a+b)}	333.6
PpMS	1.01 ^{b)}	331.4
PEMA	1.11 ^{a+b)}	363.2
PMMA	1.16 ^{b)}	335.0
P2VP	1.13 ^{a+b)}	362.5
P4VP	1.13 ^{b)}	362.5

4.2 Morphologiebestimmung mittels SAXS

Um die durch Scherexperimente erhaltene Orientierung in einem Röntgenstreuexperiment untersuchen zu können, muss diese Orientierung bis zu dem Röntgenstreuexperiment erhalten bleiben. Aufgrund der Glastemperaturen der verwendeten Polymere weit über Raumtemperatur ist eine Lagerung der erstellten Proben

bei dieser unbedenklich. Im folgenden wird die Morphologiebestimmung der PS-*b*-P2VP Diblockcopolymeren beschrieben, da dieses Polymersystem wegen seines Elektronendichteunterschieds für SAXS-Experimente geeignet ist. Alle ex-situ untersuchten Proben wurden an einem Hecus S3-Micro Röntgengerät durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.3.1, Seite 157), welches in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist.

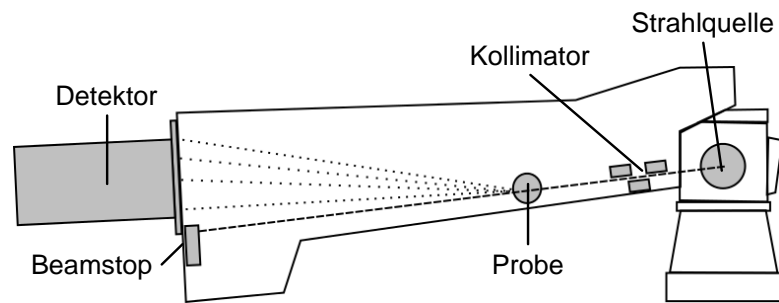


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des Röntgenexperiments. Der Röntgenstrahl wird durch das Kollimationssystem fokussiert. Der von der Probe gestreute Strahl wird von einem 2D-Detektor detektiert. Der Beamstop verhindert eine Schädigung des Detektors durch den Primärstrahl.

Proben orientierter Diblockcopolymeren wurden aus dem Randbereich der Polymer-scheiben entnommen, da in diesem Bereich die höchste Deformation γ_{lokal} herrscht und nahe der in rheologischen Experimenten angegebenen Deformation γ_0 liegt.

Im Vorfeld der Orientierungsexperimente wurden Kleinwinkelröntgenstreuungsexperimente an den ungescherten Diblockcopolymerproben durchgeführt. Die Langperiode L bzw. die Lamellendicke d ($L = d_{\text{Block1}} + d_{\text{Block2}}$) nimmt mit dem Volumen der unterschiedlichen Polymerblöcke zu. Simulationen haben gezeigt, dass die Lamellendicke proportional zu einer statistischen Segmentlänge a , dem Polymerisationsgrad N und dem Flory-Huggins Parameter χ ($d \propto aN^{2/3}\chi$) ist [133, 134, 135]. Da das Volumen direkt proportional zum Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad N der Blockcopolymeren ist, kann die Lamellendicke in Abhängigkeit des Molekulargewichts aufgetragen werden, wobei eine Steigung von $2/3$ erwartet wird. Für sämtliche PS-*b*-P2VP Proben sind in Abbildung 4.5 $\log(d)$ gegen $\log(N)$ aufgetragen.

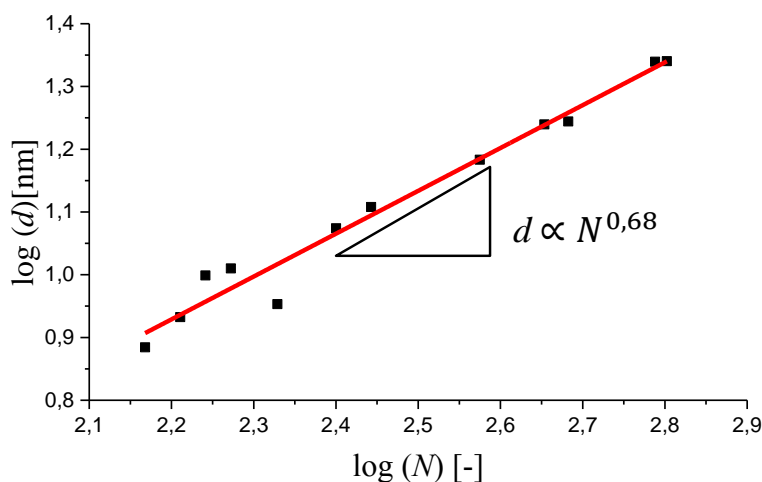


Abbildung 4.5: Die Lamellendicke d ist vom Polymerisationsgrad $N^{0,68}$ abhängig. Die Probe PS-*b*-P2VP mit $N = 147$ zeigt Phasenseparation, wohingegen bei $N = 120$ keine Phasenseparation mehr festgestellt werden kann.

Unterhalb des Polymerisationsgrads von $N = 147$ (PS(7,3)P2VP(8,2)) kann wegen des geringen χN keine Phasenseparation festgestellt und folglich kein L bestimmt werden. So zeigt die Probe PS(6,1)P2VP(6,7) ($N \approx 120$) beispielsweise keine Phasenseparation. Aus Berechnungen, die eine Phasenseparation ab $\chi N = 10,5$ voraussagen und dieser Beobachtung kann $0,07 \leq \chi \leq 0,09$ abgeschätzt werden, was nahe des etablierten Wertes von 0,1 für die Kombination von PS und P2VP liegt [59, 136, 137]. Die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bzw. Molekulargewichtsabhängigkeit von $\propto 0,68$ liegt nahe des aus Simulationen erwarteten Werts von $2/3$, der für Blockcopolymerer mit starker Phasenseparation bestimmt wurde [60]. Experimentell wurden dieser für PS-*b*-PI ($\propto N^{2/3}$) [138] gefunden. Für PS-*b*-P2VP ($\propto N^{0,64}$) [139] wurde experimentell eine etwas geringere Abhängigkeit gefunden, wie es auch in dieser Arbeit festgestellt wurde. Auch für andere lamellare Blockcopolymerer wie AB-Graftcopolymerer aus PS und P2VP konnten ähnliche Abhängigkeiten gefunden werden ($\propto N^{0,69}$) [140].

Die Bestimmung der lamellaren Morphologie der PS-*b*-P2VP Blockcopolymerer ist anhand der Probe PS(22,6)P2VP(16,7), welche einen Volumenanteil von PS $\phi_{PS} \approx 0,6$ besitzt, dargestellt. In Abbildung 4.6 ist eine aus einem 2D Diffraktogramm erhaltene 1D Darstellung der Streuintensität I dargestellt. Durch $\phi_{PS} \approx 0,6$ besitzt

diese Probe asymmetrisch dicke Lamellen, weswegen Braggreflexe auch bei geraden Vielfachen des ersten Braggreflexes q_0 sichtbar sind. Aus dem ersten Braggreflex bei $q_0 = 0,206 \text{ nm}^{-1}$ kann eine Ausdehnung der Langperiode von $30,5 \text{ nm}$ bestimmt werden. Der zweite Braggreflex konnte, als Schulter des ersten Reflexes, bei $2q_0 = 0,413 \text{ nm}^{-1}$ gefunden werden. Wie erwartet tritt der Reflex bei $3q_0$ mit einer höheren Intensität auf. Maxima bei $4q_0$ und $5q_0$ konnten ebenfalls gefunden werden. Jedoch zeigten diese Maxima eine nur sehr geringe Intensität. Die Maxima dieses Streuexperimentes sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. In Abbildung 4.7 ist das 1D Diffraktogramm von PS(32,0)P2VP(32,8) mit $\phi_{PS} \approx 0,5$ gegenübergestellt. Man kann wegen der symmetrischen Lamellen hier kein Maximum bei geraden Vielfachen von q_0 zu erkennen.

Tabelle 4.3: Bei einem Streuexperiment der Probe PS(22,6)P2VP(16,7) ($\phi_{PS} \approx 0,6$) gefundene Maxima. Die Probe wurde unter $T = 180 \text{ °C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $\gamma_0 = 50 \%$ für $t = 7 \text{ h}$ orientiert.

Maximum Position [nm^{-1}]	q_0	$2q_0$	$3q_0$	$4q_0$	$5q_0$
	0,21	0,41	0,64	0,85	1,07

Die geringe Intensität der Maxima höherer Ordnung lässt auf unscharf voneinander getrennte Mikrophasen schließen. Für die Probe PS(22,6)P2VP(16,7) ($N \approx 375$) wird mit $\chi = 0,1$ genauso wie für PS(32,0)P2VP(32,7) ($N \approx 620$) nur eine mittlere Phasenseparation erwartet, da $\chi N = 37,5$ (PS(22,6)P2VP(16,7)) bzw. $62,0$ (PS(32,0)P2VP(32,7)) erhalten wird.

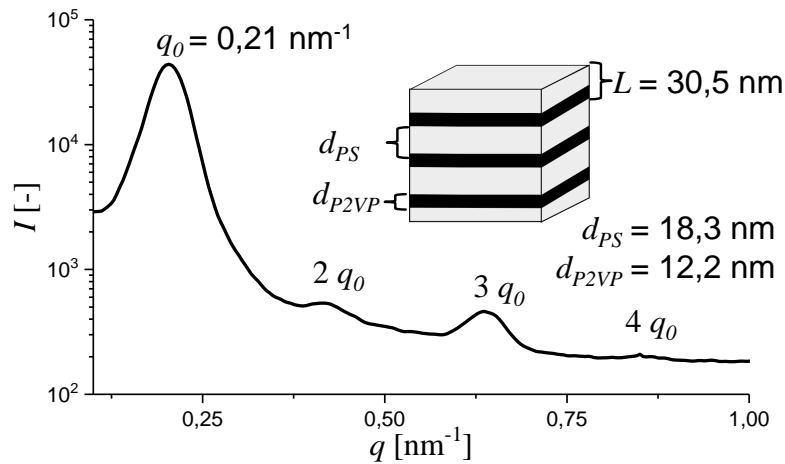


Abbildung 4.6: 1D Darstellung der Streuintensität der Probe PS(22,6)P2VP(16,7) mit $\phi_{PS} \approx 0,6$ nach Orientierung der Lamellen unter LAOS Bedingungen ($\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma_0 = 50$ %, $T = 180$ °C, $t = 7$ h). Aufgrund der Asymmetrie in der Lamellendicke sind Maxima bei geraden Vielfachen von q_0 zu beobachten.

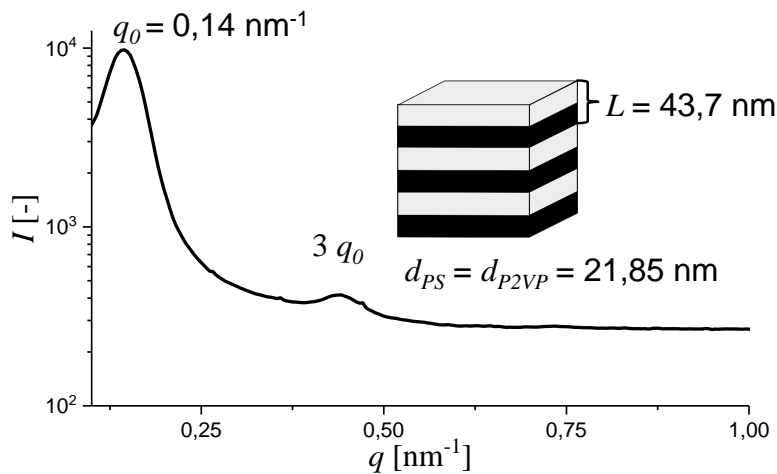


Abbildung 4.7: 1D Darstellung der Streuintensität der Probe PS(32,0)P2VP(32,8) mit $\phi_{PS} \approx 0,5$ nach Orientierung der Lamellen unter LAOS Bedingungen ($\omega_1/2\pi = 0,1$ Hz, $\gamma_0 = 100$ %, $T = 180$ °C, $t \approx 1,5$ h). Aufgrund der Symmetrie in der Lamellendicke sind keine Maxima bei geraden Vielfachen von q_0 zu beobachten.

4.3 Bestimmung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs

Die Bestimmung des Ordnungs-Unordnungs Übergangs an einer bestimmten Temperatur T_{ODT} kann zum Einen helfen das simulierte Polymersystem dem experimentelle System anzupassen, andererseits ermöglicht das Erhitzen einer Polymerschmelze über T_{ODT} das Löschen einer Vororientierung. Bei der Kenntnis einer Übergangstemperatur eines Polymers mit bekanntem N und $\chi N = 10,5$ am Übergang zu einer homogenen Schmelze, kann χ bei dieser Temperatur berechnet werden. Bei mindestens zwei solcher Übergänge verschiedener Proben können, wie im Anhang genau aufgeführt (A.2.1), sogar die Parameter A und B zur temperaturabhängigen Beschreibung von χ ($\chi = A - \frac{B}{T}$) berechnet werden. In dieser Arbeit konnte T_{ODT} jedoch nur für die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) festgestellt werden.

Rheologie

Falls eine beliebige Blockcopolymerschmelze erhitzt wird, verringern sich dabei das Speichermodul G' und das Verlustmodul G'' kontinuierlich, jedoch zeigt die Schmelze beim Übergang von einer phasenseparierten zu einer homogenen Schmelze ($\chi N = 10,5$) ein davon abweichendes Verhalten. Bei diesem Übergang verschwindet die räumliche Trennung zwischen den verschiedenen Polymerblöcken und die Module G' und G'' zeigen durch eine drastische Abnahme diesen Übergang an.

Für die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) konnte T_{ODT} in rheologischen Experimenten als Schnittpunkt zweier Annäherungsgeraden an G' und G'' , wie in Abbildung 4.8 dargestellt, bestimmt werden. Die erste Linie wurde durch das anpassen einer Gerade an 10 Datenpunkte in einem Temperaturbereich von 210 - 220 °C durch ein Polynom erster Ordnung erhalten. Diese Daten besitzen einen ausreichenden Temperaturabstand zu T_{ODT} um eine lineare Annäherung zu rechtfertigen. Die Daten mit der merklich größten Änderung von G' und G'' (3 Datenpunkte) wurden ebenso angenähert und T_{ODT} wurde als Temperatur des Kreuzungspunkts der beiden Geraden bei 226.4 °C für mehrere Heiz- und Kühldurchläufe bestimmt.

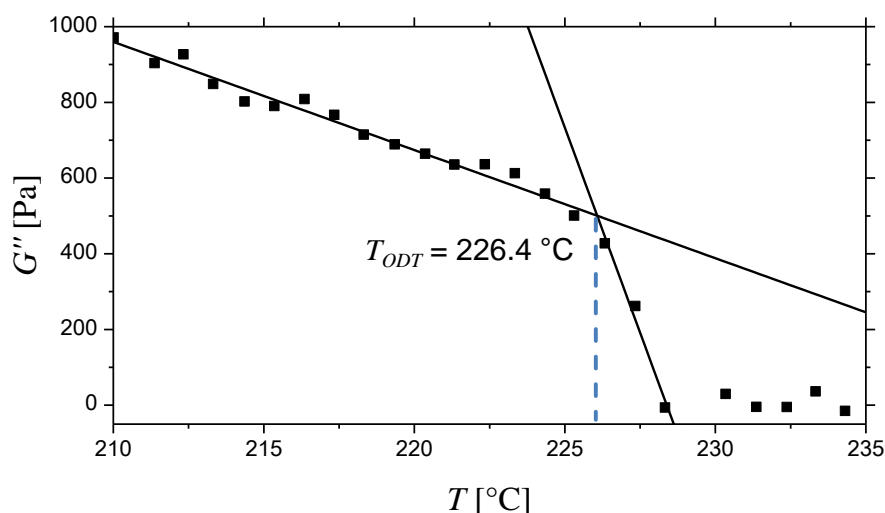


Abbildung 4.8: Bestimmung von T_{ODT} der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) als Schnittpunkt zweier Annäherungsgeraden an die Daten im Temperaturbereich 210 - 220 °C und den steilen Abfall von G'' . Die Probe wurde bei $\gamma_0 = 1 \%$, $\omega_1/2\pi = 6,3$ Hz und einer Temperaturänderungsrate von $\Delta T = 1$ K min^{-1} gemessen. Zur besseren Lesbarkeit ist nur ein Heizdurchlauf dargestellt. T_{ODT} wurde durch vier Messungen bei 226,4 °C bestimmt. Die Grafik ist adaptiert aus [48].

DSC

Der Übergang erster Ordnung zwischen dem geordneten Zustand und der homogenen Schmelze kann durch Extrema des Wärmeflusses in DSC Experimenten festgestellt werden. (Abbildung 4.9) [141]. Jedoch führen verschiedene Temperaturänderungsraten zu unterschiedlichen Werten für T_{ODT} , die sich bei Verringerung der Rate einander annähern. Die Ergebnisse für die am nächsten zusammen liegenden Werte für T_{ODT} wurden mit Raten von 5 K min^{-1} realisiert. Bei niedrigeren Änderungsraten konnte das Signal der Probe nicht mehr vom Rausch der Basislinie der Messung unterschieden werden. Die Temperaturänderungsrate wurde auf 0 K min^{-1} extrapoliert, was beim Heizen der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) zu einem extrapolierten Wert für T_{ODT} von 229,5 °C und beim Kühlen zu einem Wert von 227,7 °C führte. Es wurden endotherme und exotherme Extrema nach dem ersten Heizlauf, der die thermische Vorgeschichte der Probe löscht, verwendet um T_{ODT} zu bestimmen.

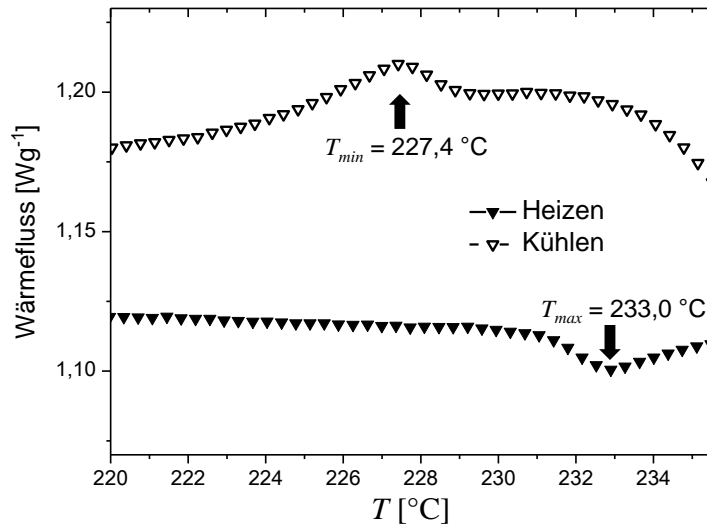


Abbildung 4.9: Bestimmung von T_{ODT} der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) durch Wärmeflusskalorimetrie. Der Übergang zur homogenen Schmelze bzw. phasenseparierten Schmelze, wurde bei $233,0 \pm 0,1 \text{ °C}$ in mehreren Heizläufen und bei $227,4 \pm 0,1 \text{ °C}$ in mehreren Kühlläufen mit einer Temperaturänderungsrate von 5 K min^{-1} bestimmt. Die Grafik ist adaptiert aus [48].

SAXS

Da es beim Erhitzen einer Polymerschmelze von $T < T_{ODT}$ zu $T > T_{ODT}$ zu einer Auflösung der Phasengrenze kommt, verringert sich das Streusignal in SAXS-Experimenten und der Übergang einer phasenseparierten zu einer homogenen Schmelze kann in Röntgenstreuexperimenten beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es kommt zu keiner Veränderung der Orientierung. Der Phasenübergang kann etwa bei der gleichen Temperatur beobachtet werden wie in rheologischen Messungen.

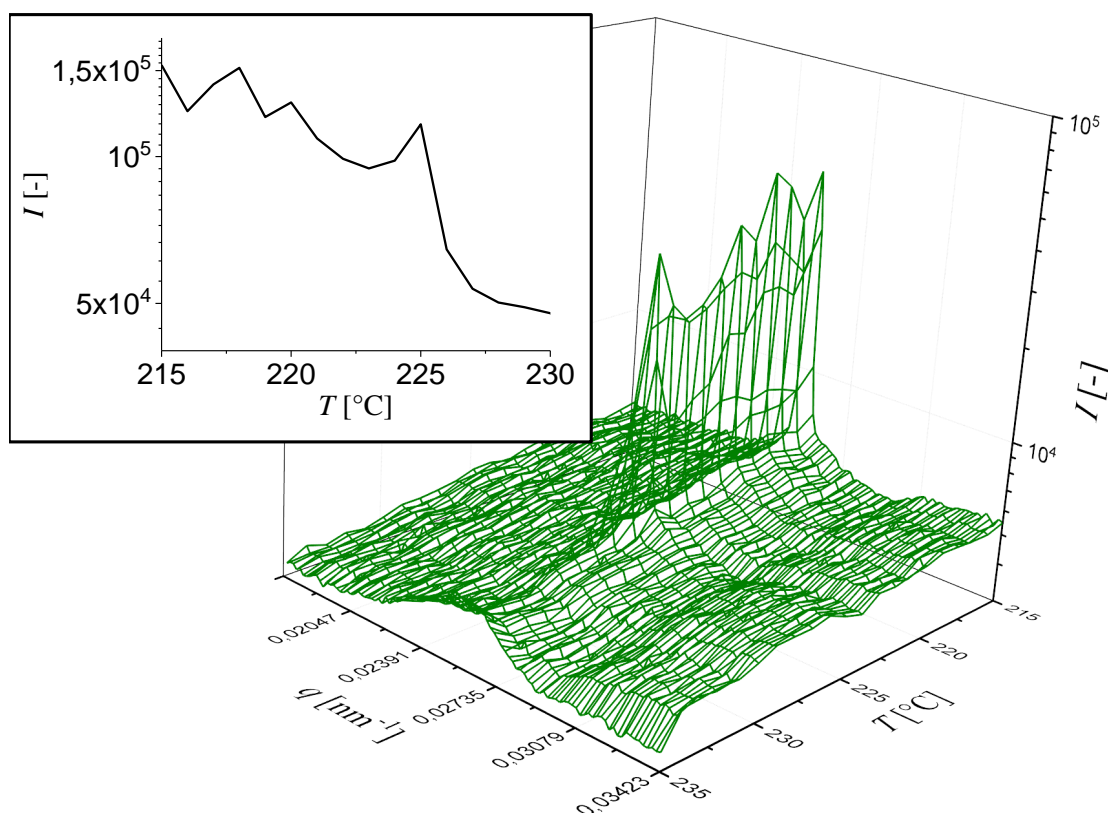


Abbildung 4.10: Bestimmung des T_{ODT} durch SAXS. Im Gittermodell ist die Streuintensität I in Abhängigkeit des Streuwinkels q und der Temperatur T dargestellt. Der Ausschnitt zeigt I während des Erhitzens der Polymerschmelze über T_{ODT} , der hier bei ≈ 226 °C gefunden wird.

4.4 Rheologische Eigenschaften im linearen Bereich

Um die Besonderheiten des Fließverhaltens der Blockcopolymerer besser verstehen zu können wurden zunächst die Fließeigenschaften der Homopolymere untersucht. Das frequenzabhängige Verhalten der Polymerschmelzen von PS und P2VP ist exemplarisch in Abbildung 4.11 gegenübergestellt. Als Referenztemperatur wurden für beide Polymere $T_{Ref} = 160$ °C gewählt. Es wurden lineare Polymere mit ähnlichen Molekulargewichten verglichen. Die Kurven lassen sich beide in die drei Bereiche Fließzone, Gummiplateau und Übergangszone zur Glaszone unterteilen

(vgl. Abbildung 2.15 im theoretischen Teil dieser Arbeit). Sowohl G' als auch G'' von PS und P2VP in der Fließzone verlaufen nahezu parallel zueinander ($G'_{PS} \propto \omega_1^{1,77}$, $G'_{P2VP} \propto \omega_1^{1,44}$, $G''_{PS} \propto \omega_1^{0,91}$, $G''_{P2VP} \propto \omega_1^{0,83}$). Abweichungen können unter anderem durch den Unterschieden im Molekulargewicht erklärt werden. So resultiert eine Erhöhung des Molekulargewichts in höheren Relaxationszeiten und einer Überschneidung von G' und G'' bei geringeren Werten von $\omega_1/2\pi$, wie es in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Die aus den Kreuzungspunkten von G' und G'' berechneten längsten Relaxationszeiten τ sowie Segmentrelaxationszeiten τ_{seg} sind tabellarisch im Anhang zusammengefasst (Abschnitt A.2), wie auch die aus den Masterkurven berechneten Verschlaufungsmolekulargewichte. Diese lassen sich gemäß $M_e = \frac{\rho RT}{G_{min}^0}$ berechnen und besitzen einen durchschnittlichen Wert von $M_{e,PS} \approx 24\,100\text{ g mol}^{-1}$ für PS, $M_{e,P2VP} = 35\,900\text{ g mol}^{-1}$ für P2VP und $M_{e,PEMA} \approx 10\,100\text{ g mol}^{-1}$ für PEMA. Zu ihrer Berechnung wurde eine Dichte von $\rho = 1,05\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für Polystyrol [105], von $\rho = 1,14\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für P2VP [63, 142] und von $\rho = 1,11\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für PEMA verwendet.

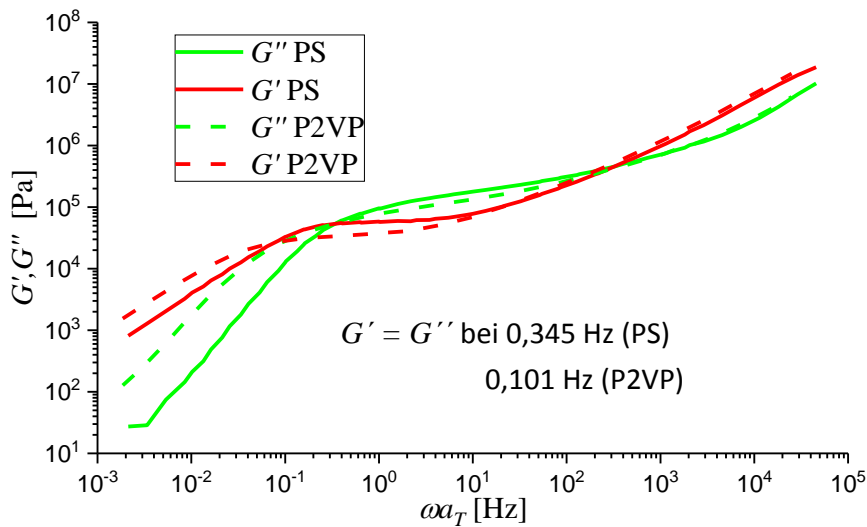


Abbildung 4.11: Überlagerung der frequenzabhängigen Modulen von PS und P2VP eines ähnlichen Molekulargewichts (PS(104,8) $M_w = 107\,800\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,03, P2VP(107,9) $M_w = 135\,900\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,16) $T_{Ref} = 160\text{ °C}$. PS und P2VP zeigen ein ähnliches rheologisches Verhalten.

Das frequenzabhängige rheologische Verhalten einer Homopolymerschmelze (PS) ist dem einer Diblockcopolymerschmelze in Abbildung 4.12 gegenübergestellt. Die

vergleichenen Polymere besitzen ähnliche Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen (PS(76,7) $M_w = 78\,700\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,03; PS(32,0)P2VP(32,8) $M_w = 71\,900\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,11), sodass Unterschiede größtenteils auf das Vorhandensein von Grenzflächen zwischen den Lamellen und zwischen unterschiedlich orientierten Domänen zurückzuführen sind. Deutliche Unterschiede zeigen sich im Bereich der Fließzone. Zum Einen sind G' und G'' hier weniger stark von $\omega_1 a_T$ abhängig, was auf eine durch die Grenzflächen eingeschränkte Relaxation der Polymerketten zurückzuführen ist (PS(76,7) $G' \propto \omega_1^{1,86}$, $G'' \propto \omega_1^{0,94}$; P(32,0)P2VP(32,8) G' und $G'' \propto \omega_1^{0,66}$)[114]. Zum Anderen kommt es bei $\omega a_T \approx 0,01\text{ Hz}$ im gezeigten Beispiel zu einem weiteren Kreuzungspunkt der Module. Das veränderte Relaxationsverhalten äußert sich in letztendlich in einer deutlich erhöhten längsten Relaxationszeit τ in der Blockcopolymerschmelze ($\tau_{PS} \approx 0,645\text{ s}$; $\tau_{PS-b-P2VP} \approx 125,205\text{ s}$).

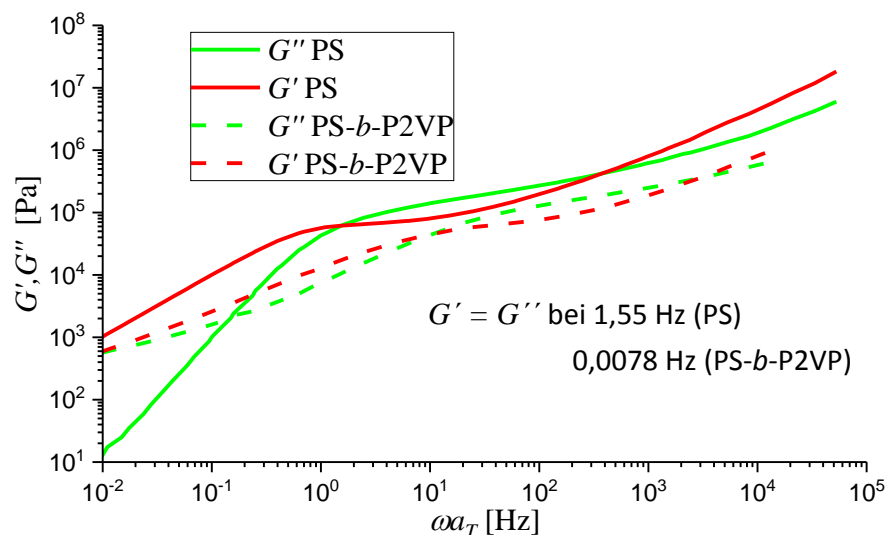


Abbildung 4.12: Überlagerung der frequenzabhängigen Modulen von PS und PS-*b*-P2VP eines ähnlichen Molekulargewichts (PS(76,7) $M_w = 78\,700\text{ g mol}^{-1}$ PDI = 1,03, PS(32,0)P2VP(32,8) $M_w = 71\,900\text{ g mol}^{-1}$ PDI = 1,11) $T_{Ref} = 160\text{ }^\circ\text{C}$. Besonders in der Fließzone sind Unterschiede im Verhalten der Polymerschmelze zu beobachten. Die Messungen der Diblockcopolymerschmelze erfolgten alle unterhalb T_{ODT} .

4.5 Dielektrische Eigenschaften

Um experimentelle Parameter zur späteren Verfolgung der Orientierungsexperimente zu ermitteln und gegebenenfalls Unterschiede zu den Diblockcopolymeren zu finden, wurden zunächst dielektrische Messungen an nicht gescherten Homo- und Diblockcopolymeren, an einem Versuchsaufbau wie in Abbildung 4.13, durchgeführt.

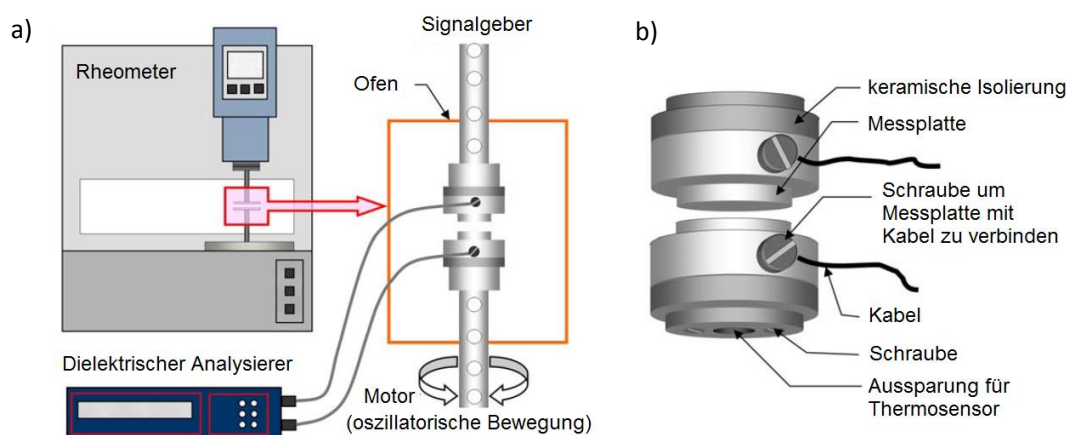


Abbildung 4.13: a) Versuchsaufbau der Dielektrischen Messung b) Detailansicht der verwendeten Geometrie [84].

Wie in Kapitel 2.5 bereits erläutert, wird mit der dielektrischen Spektroskopie das Relaxationsverhalten von Polymeren untersucht. Hierbei können die Polymere nach W.H. Stockmayer in drei verschiedene Klassen unterteilt werden (vgl. Abbildung 4.14 auf Seite 70)[143].

Typ A Bei diesem Typ liegt der Dipolvektor entlang des Polymerrückgrats. Die Summe über alle Dipolkomponenten entspricht bei dieser Gruppe dem Kettenabstand des Polymerknäuels. Die dielektrische Spektroskopie ermöglicht somit die Bewegung der gesamten Kette zu verfolgen. Ein Beispiel für ein Polymer diesen Typs ist 1,4-cis-Polyisopren.

Typ B Der Dipolvektor der Polymeren diesen Typs liegt senkrecht zu ihrem Rückgrat. Polystyrol, Polyvinylchlorid und Poly(4-vinylpyridin) sind Beispiele für Polymere diesen Typs.

Typ C Polymere diesen Typs besitzen ein Dipolmoment in den Seitengruppen. Die dielektrische Spektroskopie ermöglicht eine Differenzierung der Seitengruppen und eine Untersuchung ihrer Dynamik. Polyacrylate und Polymethacrylate können dieser Gruppe zugeordnet werden.

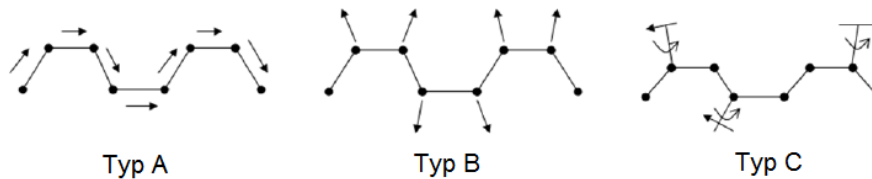


Abbildung 4.14: Die drei unterschiedlichen Polymertypen nach Stockmayer [144, 143]. Typ A: Der Dipolvektor liegt entlang des Polymerrückgrats. Typ B: Der Dipolvektor liegt senkrecht zum Polymerrückgrat. Typ C: Der Dipolvektor befindet sich in den Seitengruppen.

Das Polystyrol kann somit klar dem Typ B zugeordnet werden. Das Poly-2-vinylpyridin besitzt ein, wie für ein Typ C Polymer übliches, Dipolmoment an einer drehbaren Seitengruppe [143]. Ein Umklappen des Pyridinrings ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Trigonometrischen Überlegungen zu Folge resultiert aus diesem schnellen Umklappen (vgl. Umklapprate von PS bei $T = T_g \approx 100 - 1000$ MHz [145]) ein Dipolmoment $\vec{\mu}$, welches dem halben Dipolmoment des Pyridins entspricht ($\cos(60) \cdot \vec{\mu}$) und senkrecht zum Polymerrückgrat ausgerichtet ist. Aus diesem Grund kann P2VP als eine Mischung aus einem Typ B und Typ C Polymer aufgefasst werden.

Polymere des Typs B besitzen nur einen sogenannten α -Mode. Dieser ist unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers [147], wie es in Abbildung 4.16, in der der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\omega_1)$ der Polymerproben PS(55,6) und PS(75,9) gegenübergestellt ist, zu erkennen ist. So liegen die Maxima der Proben PS(55,6) und PS(75,9) in Abbildung 4.16 beispielsweise nur $\omega_1/2\pi_{diel} < 1100$ Hz auseinander. Das Molekulargewicht zeigt im Vergleich der PS Proben lediglich einen Einfluss auf den Maximalwert von $\varepsilon''(\omega_1)$. Bei steigenden Temperaturen sind die Segmentbewegungen der Ketten schneller, weswegen die Maximalwerte zu höheren Frequenzen verschoben sind.

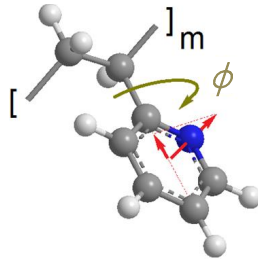


Abbildung 4.15: Monomereinheit des P2VP. Das Umklappen des Pyridinrings um $\phi = 180^\circ$ resultiert in einem um einen Faktor 2 geringeren effektiven Dipolmoment, welches senkrecht zum Polymerrückgrat ausgerichtet ist [146].

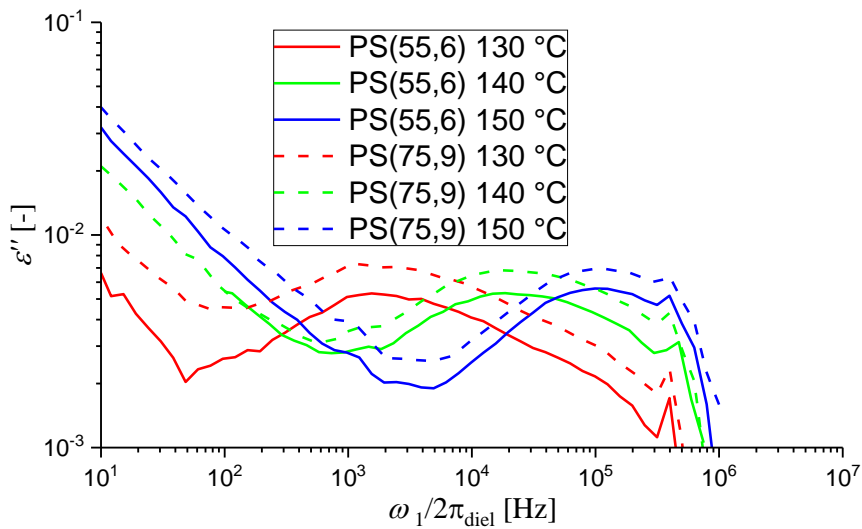


Abbildung 4.16: Dielektrischer Verlust $\varepsilon''(\omega_1)$ im dielektrischen Frequenzbereich $\omega_1/2\pi_{diel} = 10\text{-}10^7$ Hz für die Temperaturen $T = 120\text{-}180^\circ\text{C}$. Das Maximum des dielektrischen Verlusts $\varepsilon''(\omega_1)$ zeigt keine Molekulargewichtsabhängigkeit, sondern nur eine Temperaturabhängigkeit (vgl. TTS in Abschnitt 2.3.2 ab Seite 27) [147].

Der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\omega_1)$ wurde frequenzabhängig für die Homopolymere PS, P2VP und für das Blockcopolymersystem PS-*b*-P2VP bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Der frequenzabhängige dielektrische Verlust ε'' von P2VP bei verschiedenen Temperaturen und aus den dielektrischen Messungen ermittelte Relaxationszeiten sind im Anhang zusammengefasst(A.2). Das für die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) bei Temperaturen zwischen 120 °C und 180 °C ermittelte $\varepsilon''(\omega_1)$ ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Aus diesem können dielektrische Frequenzen ω_{diel} für spätere Orientierungsexperimente bei Temperaturen $T > 180$ °C ermittelt werden, bei denen $\varepsilon''(\omega_1)$ ein Maximum besitzt.

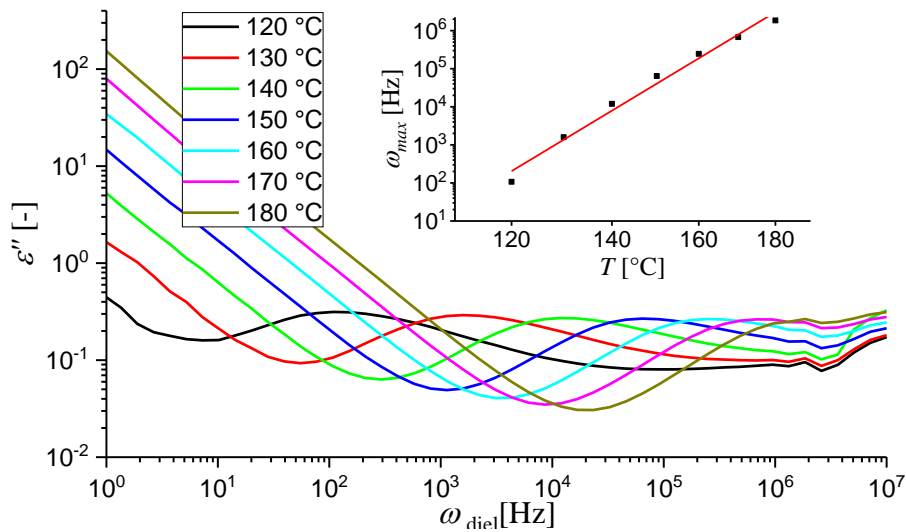


Abbildung 4.17: Dielektrischer Verlust $\varepsilon''(\omega_1)$ der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) im dielektrischen Frequenzbereich $\omega_{diel} = 10$ - 10^7 Hz für die Temperaturen $T = 120$ - 180 °C.

In Abbildung 4.18 sind die dielektrischen Relaxationszeiten τ_{diel} für das Diblockcopolymer PS-*b*-P2VP abgebildet. Die Relaxationszeiten sind invers proportional zur Temperatur gemäß $\tau_{diel} \propto T^{-67,3}$. Ein Vergleich mit den Relaxationszeiten der Homopolymere PS und P2VP zeigt, dass τ_{diel} durch die Grenzfläche zwischen den beiden Polymerblöcken höchstens minimal verändert wird. Dies ist zu erwarten, da eine Verbindung zweier Polymerblöcke keinen Einfluss auf das Dipolmoment senkrecht zur Polymerkette besitzt. Der Vergleich des PS mit dem P2VP, sowie dem PS-*b*-P2VP zeigt, dass das durch den Stickstoff im 2VP erhöhte Dipolmoment in einem höheren Maximalwert von $\varepsilon''_{max}(\omega_1)$ resultiert. Bei PS liegt dieser im

Bereich von $5 - 7 \cdot 10^{-3}$ (für die untersuchten Proben) wohingegen er bei P2VP mit $0,5 - 1$ um etwa zwei Dekaden höher liegt. Das Blockcopolymer PS-*b*-P2VP zeigt mit $\varepsilon''_{max}(\omega_1) \approx 0,2 - 0,3$ einen dielektrischen Verlust, der eher dem des P2VP entspricht und bei einer zu den Elektroden senkrechten Ausrichtung der Lamellen weiter erhöht werden kann.

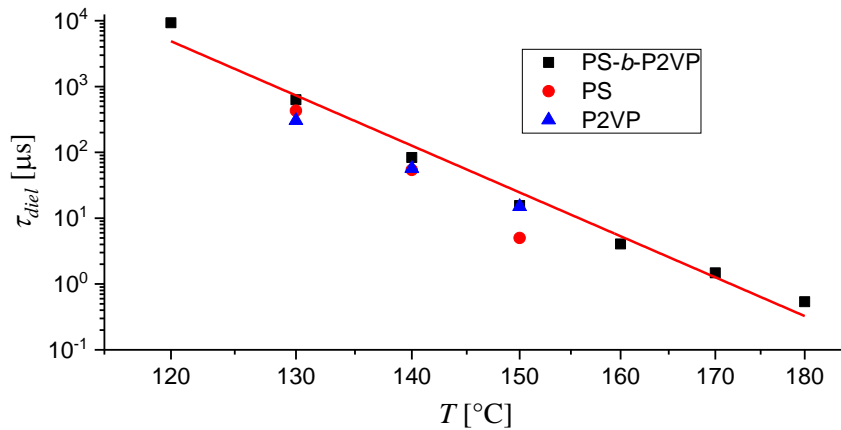


Abbildung 4.18: Aus den Maxima von $\varepsilon''(\omega_1)$ berechnete dielektrische Relaxationszeiten τ_{diel} des Diblockcopolymers PS-*b*-P2VP. Die Grenzfläche zwischen den Polymerblöcken zeigt keinen großen Einfluss auf τ_{diel} . Die Gerade verdeutlicht die Proportionalität $\tau_{diel} \propto T^{-67,3}$ von PS-*b*-P2VP.

4.6 Vergleich von Experiment und Simulation

In rheologischen Experimenten und Computer Simulationen sind unterschiedliche Größen zugänglich. Die Viskosität von Polymerschmelzen, mit einem Fokus auf die Dynamik der beiden Polymerblöcke, ist jedoch in beiden Methoden zugänglich. Das Ziel des Vergleichs von Experiment und Simulation besteht darin die Simulationsparameter so einzustellen, dass das Experiment optimal abgebildet werden kann.

Viskosität in Computer Simulationen

Um die Viskosität in Computer Simulationen zu bestimmen, wird das *Reverse Non Equilibrium Dynamics Molecular Dynamics*(RNEDMS) Schema, das von Müller-Plathe entwickelt wurde, verwendet. In dieser Methode wird ein festgesetzter Impulsfluss j_p auf das System angewendet. Die Viskosität η wird durch Messung der Steigung $\dot{\gamma}$ des resultierenden Geschwindigkeitsprofils bestimmt.

$$\eta = j_p / \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

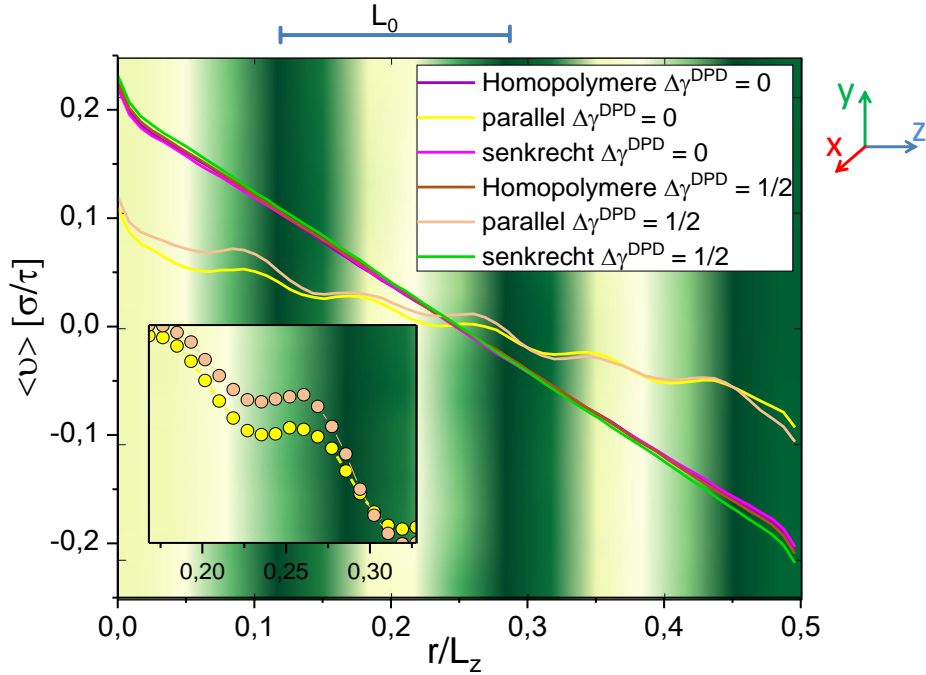


Abbildung 4.19: Gemitteltetes Geschwindigkeitsprofil des Systems bei Anwendung eines konstanten Impulsflusses j_p . Der Reibungsparameter γ^{DPD} führt zu verschiedenen Geschwindigkeits- und damit verbundenen Viskositätsprofilen. Die Hintergrundfarbe stellt den ortsabhängigen (r) Volumenbruch ϕ der parallel orientierten Konfiguration dar. Es ist nur eine Hälfte der Simulationsbox mit der Kantenlänge in Z -Richtung L_z dargestellt. Die Scherung findet entlang der X -Richtung statt. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle[48].

Wegen des vergleichenden Charakters in der Computersimulation, werden alle Ergebnisse für Viskositätsmessungen auf eine Viskosität η_0 einer Homopolymerschmelze mit dem Reibungsparameter $\gamma^{\text{DPD}} = 1$ normalisiert. Für eine Homopolymerschmelze kann die Viskosität durch den Reibungsparameter γ^{DPD} eingestellt werden. Bei größerem γ^{DPD} findet ein erhöhter Impulsaustausch benachbarter Partikel statt, was durch diese erhöhte Kopplung der Partikel in einer höheren Viskosität resultiert. Abbildung 4.19 zeigt das Geschwindigkeitsprofil in Bezug auf die Referenzviskosität $\gamma^{\text{DPD}} = 1,0$. Abbildung 4.20 zeigt das Ergebnis für unterschiedliche γ^{DPD} und zeigt damit die Zunahme der Viskosität als Funktion des Reibungsparameters γ^{DPD} . Somit sind unterschiedliche Mobilitäten für Schmelzen mit den gleichen statischen Eigenschaften durch Variation von γ^{DPD} erhaltbar. Dies ist eine Folge

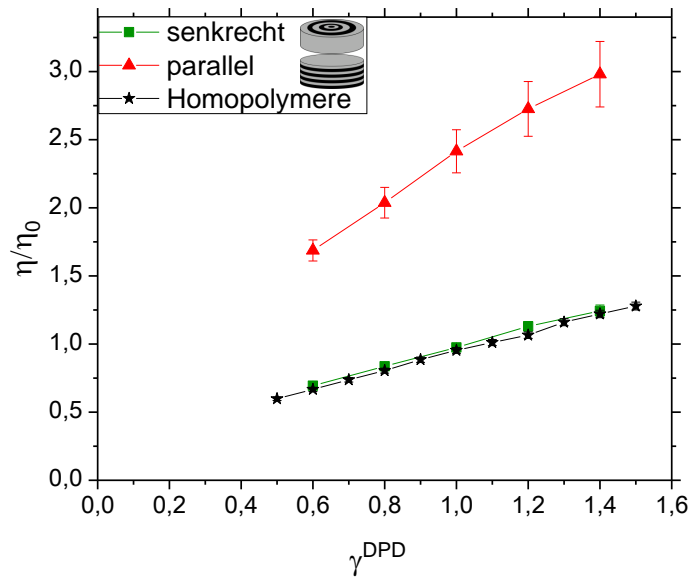


Abbildung 4.20: Viskosität als Funktion des Reibungsparameters γ^{DPD} . Wie erwartet erhöht sich die Viskosität linear mit der Reibung. Ein weiterer Einfluss liegt in der Orientierung der Lamellen. Die Grafik ist adaptiert aus [48].

des vergrößerten Modells, bei dem Reibung hauptsächlich durch den Thermostaten erzeugt wird.

Abbildung 4.20 zeigt außerdem die Viskosität zweier Konfigurationen eines Diblockcopolymers. Die senkrechte Konfiguration besitzt hierbei genau die gleiche Viskosität wie die Homopolymere. In der parallelen Konfiguration, die bei den Simulationsbedingungen nicht besonders stabil ist (siehe Abschnitt 4.7, Seite 81), ist die Viskosität deutlich erhöht.

Die senkrechte Konfiguration zeigt in Abbildung 4.19 ein lineares Geschwindigkeitsprofil ähnlich wie die Homopolymere. Die beiden Profile überlappen sogar so weit, dass es schwer fällt zwischen diesen zu unterscheiden. In beiden Konfigurationen kreuzt das Geschwindigkeitsprofil die Grenzflächen zwischen Lamellen nicht, was die ähnlichen Eigenschaften erklärt. Im Gegensatz dazu schneidet der Schergradient die Grenzfläche zwischen Lamellen in der parallelen Konfiguration. An Kreuzungspunkten mit Grenzflächen werden die unterschiedlichen Viskositäten der Grenzfläche und dem Inneren der Lamelle klar ersichtlich. Der Impuls kann leichter über die Grenzfläche transportiert werden, was diese viskoser macht. An der

Grenzfläche ändert der Geschwindigkeitsgradient $\dot{\gamma}$ sein Vorzeichen (Abbildung 4.19, Seite 75).

Die zwei unterschiedlichen Regionen unterschiedlicher Mobilitäten in der parallelen Konfiguration vergrößert die Viskosität um einen Faktor > 2 verglichen mit Homopolymeren und der senkrechten Konfiguration. Die Simulation sagt voraus, dass eine stark unterschiedliche Mobilität in den beiden Blöcken die Viskosität des Systems verringern kann. Diese Reduktion der Viskosität trifft für die parallele Konfiguration zu, welche eine signifikant höhere Viskosität als die senkrechte Konfiguration und eine Homopolymerschmelze der beiden Komponenten A und B besitzt. In der Simulation gibt es keinen Unterschied in der Viskosität zwischen der senkrechten Konfiguration und Homopolymerschmelzen, da der Geschwindigkeitsgradient in beiden Fällen keine Grenzflächen zwischen Lamellen schneidet. Im Experiment liegt die Viskosität höher als durch die Simulation vorausgesagt, was auf eine

Anpassung der Simulationsparameter durch rheologisch bestimmte Faktoren

Um lediglich die Mobilität der unterschiedlichen Polymerblöcke untersuchen zu können ist es wichtig, dass diese kurz genug sind um nicht zusätzlich noch verschlauft vorzuliegen. Andernfalls würden die topologischen Effekte der Verschlaufungen die Analyse der Mobilität stören. Weiter wurden für den Vergleich der tatsächlichen Homopolymere ähnliche Molekulargewichte der unterschiedlichen Proben gewählt. Auf diesem Weg soll der Einfluss des Molekulargewichts auf die Viskosität minimiert werden. Zudem ist dies nahe der experimentellen Situation der Blockcopolymeren, bei der die zwei miteinander verbundenen Polymerblöcke einen ähnlichen Volumenanteil aufweisen müssen um Lamellen formen zu können.

Experimentell wurde der Absolutwert der komplexen Viskosität der Homopolymerschmelzen in dynamischen Experimenten mit variierender Frequenz bestimmt, wie in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Absolutwert der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ zu niedrigen Frequenzen hin, bis ein Plateauwert η_0 erreicht wurde. Dieser wurde unterhalb $\omega_1 = 40$ bis 60 rad s^{-1} , je nach Polymerprobe, erreicht. Dieses experimentell bestimmte η_0 wurde weiter mit Ergebnissen der Computersimulation verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 zusammengefasst. Zusätzlich

sind die erhaltenen Werte in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

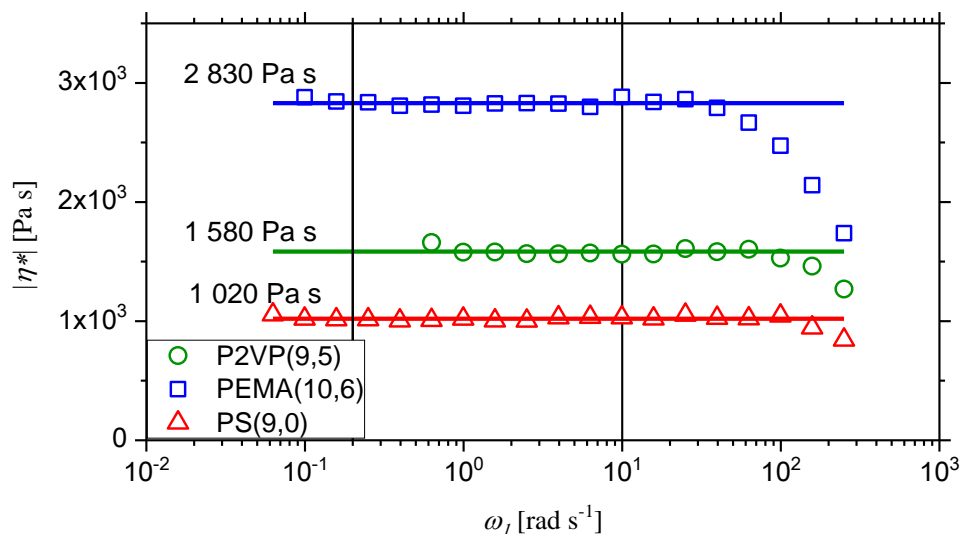


Abbildung 4.21: Bestimmung der Nullscherviskosität η_0 in rheologischen Experimenten mit einer Deformation von $\gamma_0 = 10\%$ bei einer Temperatur von $T = 140\text{ °C}$. Die schwarze, senkrechte Linie zeigt an welche Werte zur Ermittlung des Plateauwerts η_0 verwendet wurden. Die erhaltenen Werte sind als Geraden eingezeichnet. Die Grafik ist adaptiert aus [48].

Es wird sich auf zwei Kombinationen von Polymeren für Diblockcopolymeren beschränkt: PS-*b*-P2VP und P2VP-*b*-PEMA. Bei PS-*b*-P2VP besitzt PS und bei P2VP-*b*-PEMA besitzt P2VP die relativ niedrigere Viskosität η_0 .

Die niedrigere Viskosität wird als Bezug verwendet und die erhaltenen Viskositäten werden auf diese Referenzviskosität η_{ref} normiert. Aus experimentellen Gründen ist das Molekulargewicht der Polymerproben nicht identisch. Für den unverschlaufte Fall kann angenommen werden, dass die Viskosität linear mit dem Molekulargewicht skaliert, weswegen die Viskositäten weiter normalisiert werden können ($\eta/\eta_{\text{ref}} \cdot M_w^{\text{ref}}/M_w$). In der Computersimulation hängt die Viskosität linear vom Reibungsparameter γ^{DPD} ab. Der niedrigste sinnvolle Reibungsparameter bei dem Rouse-Dynamiken erhalten werden, ist in der gegebenen Situation $\gamma^{\text{DPD}} = 0.5$. In der Computersimulation wird dieser Wert der Reibung als Referenz verwendet η_{ref} . Wegen der linearen Abhängigkeit wird eine lineare Regression verwendet um die

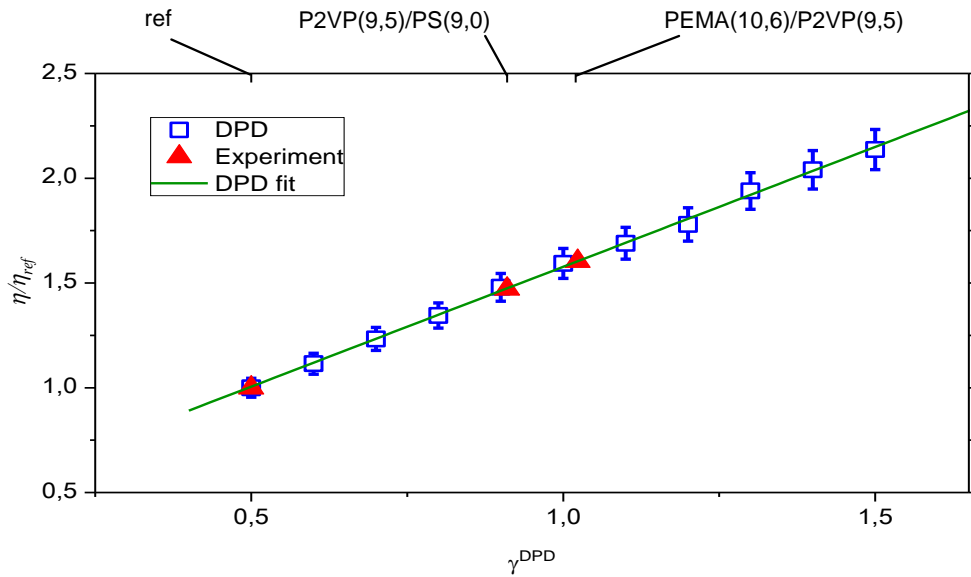


Abbildung 4.22: Vergleich der experimentellen und mittels DPD simulierten Viskositäten, normalisiert auf das jeweilige Bezugssystem. Die lineare Anpassung zeigt, welche Werte der Reibung γ^{DPD} benötigt werden um die experimentelle Situation der beiden unterschiedlichen Diblockcopolymere nachzustellen. Die Grafik ist adaptiert aus [48].

folgende Funktion anzunähern.

$$\eta(\gamma^{\text{DPD}})/\eta_{\text{ref}} = A \cdot \gamma^{\text{DPD}} + B. \quad (4.4)$$

Die erhaltenen Werte sind folgende:

$$A = 1.14 \pm 0.02 \quad \text{und} \quad B = 0.43 \pm 0.02 \quad (4.5)$$

Mit dieser Relation kann für jedes gegebene Verhältnis η/η_{ref} das korrespondierende $\gamma^{\text{DPD}} = (\eta/\eta_{\text{ref}} - B)/A$ bestimmt werden, um die experimentelle Situation im DPD Modell der Computersimulation nachzustellen. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Obwohl die vorgestellten Polymersysteme keine identische Viskositäten in den beiden Polymerblöcken besitzen, können diese mittels Computersimulation nachgestellt werden. Die Kombinationen von PS mit P2VP und P2VP mit PEMA vergrößern die dazu notwendige Rechenzeit jeweils um

einen Faktor von ≈ 2 . Zudem ist das Verhältnis der Blockmobilitäten in beiden Kombinationen so ähnlich, dass kein voneinander abweichendes Verhalten für diese Kombinationen erwartet wird.

Tabelle 4.4: Nullscherviskosität: Vergleich experimenteller Daten bei $T = 140$ °C und Simulation. Für beide untersuchten Kombinationen ist der für Computersimulationen benötigte γ^{DPD} angegeben. Das Verhältnis $\gamma^{\text{DPD}}/\gamma_{0.5}^{\text{DPD}}$ gibt den Faktor an, um den die Rechenzeit durch den Molilitätsunterschied der unterschiedlichen Polymerblöcke zunimmt.

Probe	η [Pa · s]	η/η_{ref}	$\eta/\eta_{\text{ref}} \cdot M_w^{\text{ref}}/M_w^{\text{Probe}}$	γ^{DPD}	$\gamma^{\text{DPD}}/\gamma_{0.5}^{\text{DPD}}$
PS(9,0)	1 020	1,00	1,00	0,50	1
P2VP(9,5)	1 580	1,55	1,47	0,90	1,81
P2VP(9,5)	1 580	1,00	1,00	0,50	1
PEMA(10,6)	2 830	1,79	1,70	1,10	2,21

4.7 Stabilität der lamellaren Orientierungen

Eine lamellare Konfiguration ist in zwei Dimensionen translationsinvariant. Dies gilt ebenso für einen einfachen Scherfluss. Als Resultat gibt es zwei zueinander orthogonale mögliche Konfigurationen für Lamellen im Scherfluss: Die senkrechte und die parallele Konfiguration (Abbildung 4.23 a) und c))

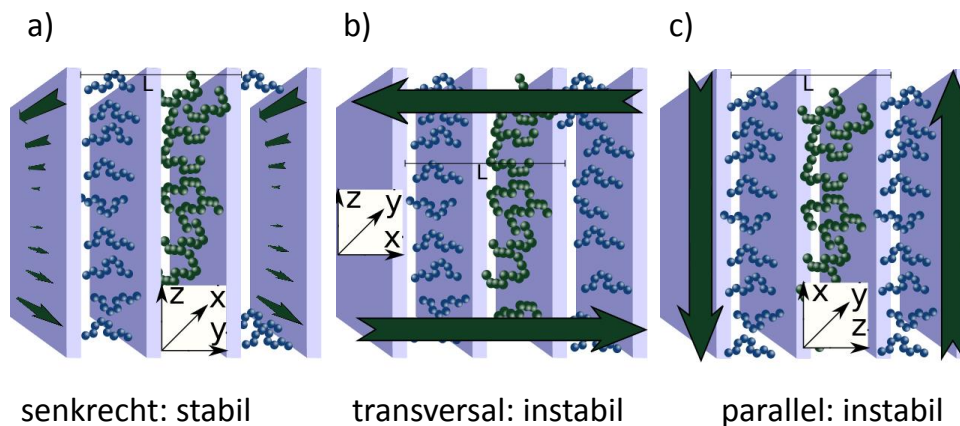


Abbildung 4.23: Lamellare Konfigurationen in Bezug zur Flussrichtung in einem Scherfluss. a) senkrecht: Der Gradient des Scherflusses liegt innerhalb der Ebene der Lamellen. Diese Konfiguration ist im Scherfluss stabil. b) transversal: Der Fluss ist senkrecht zur Ebene der Lamellen. Diese Konfiguration ist instabil. c) parallel: Die Polymerketten in den Lamellen stehen einander gegenüber und bewegen sich wie zwei gegenüberstehende Polymerbürsten im Scherfluss. Diese Konfiguration ist in der Simulation instabil. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Als ersten Schritt zur Bestimmung der stabilen lamellaren Orientierung kann die transverse Konfiguration vernachlässigt werden, die in Abbildung 4.23 b) dargestellt ist. Der Fluss deformiert und dehnt die Lamelle bis dieser die Lamellen zerstört. Für die beiden anderen Konfigurationen existiert kein solches geometrisches Argument um deren Stabilität zu bestimmen. Im Folgenden wird das Konzept des Rayleighian verwendet um die Stabilität der Orientierungen bei einfacher Scherung zu bestimmen. Dies wurde als Äquivalent zur Freien Energie für nicht-Gleichgewichts Situationen vorgeschlagen[149, 150].

4.7.1 Computer Simulationen

Senkrecht und die parallel orientierte Lamellen werden in einer Simulationsbox mit den Dimensionen $2L_x = 2L_y = L_z$ mit dem Schergradienten in Z-Richtung bei stationärer Scherung ($\gamma(t) = \dot{\gamma}(t) = \text{konstant}$) simuliert. Die Normalvektoren der Lamellengrenzflächen zeigen bei der senkrechten Konfiguration in Y-Richtung und bei der parallelen Konfiguration in Z-Richtung (vgl. Abbildung 4.23). Die Dimensionen der Simulationsbox sind proportional zu dem natürlichen Lamellenabstand $L = 1.74R_{eo}$ mit $L_x = 2L$ für die gewählte Inkompatibilität $\chi N = 32$.

Nur für diese Stabilitätsanalyse wird eine niedrigere Kompressibilität verwendet durch $v_{AA} = v_{BB} = 0.5$. Zusätzlich wird der Lowe-Anderson Thermostat [151] verwendet statt des DPD Thermostaten. Beide implementieren die gleichen physikalischen Konzepte, weswegen die Ergebnisse transferierbar sind, allerdings werden in diesem Fall identische Reibungen für die Polymerblöcke A und B verwendet. Der Impulsfluss j_p des RNEMDS wird so niedrig gewählt, dass alle Lamellen in ihrer ursprünglichen Konfiguration bleiben. Somit entspricht die Situation einem Gleichgewichtszustand.

Der Rayleighian ist die Energie, die sich aus zwei Beiträgen zusammengesetzt:

$$R = \underbrace{\dot{F}}_{\text{Änderung der freien Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2}\Sigma T}_{\text{dissipierte Energie}} \quad (4.6)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen implizieren, dass sich die Freie Energie im System nicht verändert ($\dot{F} = 0$).

Die Simulation von Homopolymeren und der Konfiguration a) in Abbildung 4.23 kann für alle Scherraten durchgeführt werden, wobei für die parallele Konfiguration ein Gleichgewichtszustand nur für niedrige Scherraten realisiert werden konnte. Oberhalb dieser führen parallele Lamellen einen Übergang in der Simulation aus. Für die Stabilitätsanalyse verletzt dieser Übergang die Gleichgewichtsannahmen und die Simulation dieses wird deswegen nicht weiter beschrieben. Zusätzlich ist der Übergang bereits ein Hinweis, dass die parallele Konfiguration instabil sein könnte. Der Rayleighian, der im System gemessen wird, kann quantifizieren welche der beiden Konfigurationen stabiler ist. Aus den Simulationsdaten kann entnommen werden, dass die parallele Konfiguration weniger stabil als die senkrechte

ist. Der Rayleighian hat den selben Wert für eine Scherrate von 0 s^{-1} in beiden Orientierungen, was erwartet wird, da es sich bei beiden Konfigurationen um einen Gleichgewichtszustand handelt. Sobald die Symmetrie durch Einführen eines Scherflusses gebrochen wird, wächst der Rayleighian für die parallele Konfiguration schneller als für die andere Orientierung. Die parallele Orientierung ist als Konsequenz dessen instabil oder metastabil. Anhand der Computersimulation wird erwartet, dass die parallele Konfiguration für unendliche Beobachtungszeiten in die senkrechte Konfiguration übergeht.

Da es möglich ist für die parallele Konfiguration Gleichgewichtsbedingungen bei niedrigen Scherraten zu erreichen, wird angenommen, dass es sich um einen metastabilen Zustand dieser Konfiguration handelt. Allerdings verringert sich diese Metastabilität bzw. die Übergangsgrenze zur senkrechten Konfiguration verringert sich stark für hohe Scherraten und es kann kein Gleichgewichtszustand mehr erreicht werden. Folgende Untersuchungen des Übergangs bei hohen Scherraten unterstützt diesen Schluss.(4.7.2).

Um den Stabilitätsunterschied der beiden Orientierungen zu verstehen, werden die Geschwindigkeitsprofile im deformationsspannungskontrollierten Scherfluss untersucht. In der parallelen Konfiguration kreuzt der Gradient der Geschwindigkeitsprofile die Grenzfläche zwischen den Lamellen, allerdings nicht in den beiden anderen Fällen (Homopolymerschmelze und senkrechten Orientierung). Abbildung 4.19 auf Seite 75 zeigte die Geschwindigkeitsprofile in der Simulationsbox für alle drei Fälle. Um den Schnitt mit den Grenzflächen im Fall der parallelen Konfiguration zu verdeutlichen, ist der Hintergrund der Abbildung in Abhängigkeit der Dichte bzw. der Polymersorte eingefärbt.

Für Homopolymere sowie die senkrechte Orientierung ist das Geschwindigkeitsprofil linear und somit homogen in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten. Für die parallele Orientierung ändert sich die Geschwindigkeit bzw. Viskosität als Funktion des Orts r . An der Lamellengrenzfläche nähert sich die Steigung des Geschwindigkeitsprofils einer Steigung von null an, was bedeutet dass der Impulstransport über die Lamellengrenze limitiert ist. Die Schubspannung hingegen zeigt einen nahezu konstanten Wert über die Lamellengrenzen hinweg, was bedeutet, dass die Viskosität gemäß $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ an den Grenzflächen drastisch zunimmt. Dies erhöht die Viskosität des gesamten Systems und erhöht damit die Energiedissipation in

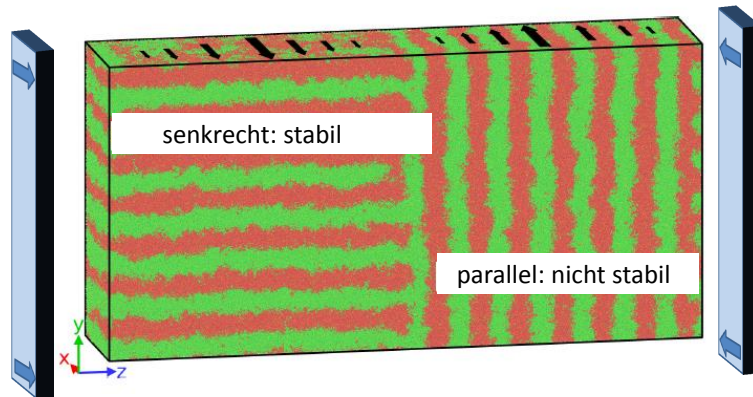


Abbildung 4.24: Momentaufnahme der Ausgangskonfiguration der Untersuchungen des Übergangs bei einfacher Scherung. Der Gradient des Geschwindigkeitsprofils ist parallel zur Z-Achse und die Scherrichtung ist parallel zur X-Achse, was zusätzlich durch die Ebenen verdeutlicht wird. Daraus resultiert, dass die linke Seite der Simulationsbox stabil (vgl. Abbildung 4.23 a) und die rechte Seite nicht stabil ist (vgl. Abbildung 4.23 c). Durch periodische Randbedingungen werden zwei Grenzflächen zwischen den Polymerkörnern simuliert. Die Pfeile am oberen Rand der Simulationsbox deuten das Geschwindigkeitsprofil in der Polymerschmelze an. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle [148].

diesem, was mit einer geringeren Stabilität dieser Orientierung einhergeht.

4.7.2 Übergang von der parallelen in die senkrechte Orientierung

Um den Übergang der instabilen parallelen Konfiguration in die stabile, senkrechten Konfiguration untersuchen zu können, wird ein System beobachtet, welches groß genug ist, um Körner beider Orientierungen zu enthalten (siehe Abbildung 4.24). Zusätzlich enthält der betrachtete Bereich wegen periodischer Randbedingungen zwei Grenzflächen zwischen diesen Körnern, die wichtig sind, da die Proben in der experimentellen Situation ebenfalls aus vielen aneinander angrenzenden Körnern verschiedener Orientierung bestehen. Somit kann die Grenzfläche im Übergang einer Kornorientierung in eine andere, besonders im Fall der Schrumpfhypothese (Mechanismus 2 in Abbildung 1.3 der Einleitung), eine wichtige Rolle spielen.

Die Dimensionen des Systems werden folgendermaßen gewählt: $\frac{14}{3}L_x = 2L_y =$

$L_z = 14L$. Die X-Dimension ist so gewählt, damit selbst die durch die Scherung gestreckten Polymerketten, nicht mit ihrem periodischen Ebenbild interagieren können. Die anderen beiden Dimensionen ermöglichen sieben ganze Lamellen für jedes Polymerkorn, was ausreicht um Grenzfläche und Volumen voneinander zu trennen. Abbildung 4.24 zeigt den Ausgangszustand. Die Regionen, welche durch den zur Deformation nötigen RNEMDS (*Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation*) unphysikalisch gestört werden, befinden sich in der Mitte der Körner, um einen unerwünschten Einfluss auf die Dynamik der Grenzflächen zu vermeiden.

Beschreibung des schnellen Übergangs bei hohen Scherraten

Zunächst wird der einfachste Fall eines Übergangs bei konstanter Deformation untersucht. Jedoch macht der Impulsfluss j_p die parallele Konfiguration instabil und es muss sichergestellt werden, dass der Übergang aus der Gleichgewichtskonfiguration nicht schon vor dem Beginn der einfachen Scherung stattfindet.

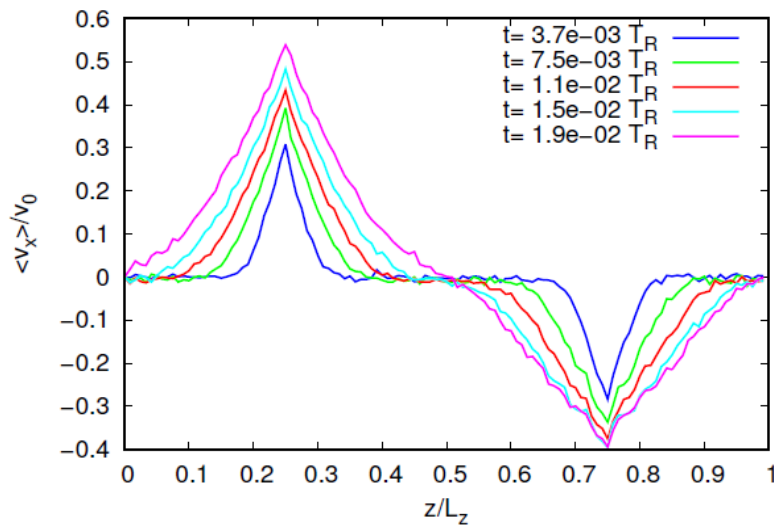


Abbildung 4.25: Zeitliche Entwicklung des Geschwindigkeitsprofils zu Beginn der Deformation. Bei der Änderung der Scherprofile handelt es sich um einen schnellen Prozess und ein stabiler, stationärer Fluss ist nach einer Zeit von nur $0.02 \cdot T_R$ erreicht. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle [148].

Als Indikator hierfür wird das Geschwindigkeitsprofil in der Simulationsbox zu

Beginn eine Simulation betrachtet, wie in Abbildung 4.25 dargestellt. Ein stabiles Scherprofil wird nach einem Bruchteil der Kettenrelaxationszeit T_R erhalten. Im Fall der senkrechten Konfiguration wird ein lineares Profil erhalten und im Fall der parallelen Konfiguration das in Abbildung 4.19 dargestellte gewellte Profil. Ist keine Änderung in der räumlichen Zusammensetzung der Polymerschmelze bemerkbar bedeutet dies, dass die Etablierung eines Scherflusses nicht mit späteren Konfigurationsübergängen wechselwirkt.

Die nächste Phase des Übergangs ist ein Prozess, der als Zerfall der Ordnung der Lamellen beschrieben werden kann. Dieser Zerfall betrifft nur die Anisotropie der Lamellen und nicht deren Phasenseparation. Abbildung 4.26 zeigt eine Momentaufnahme der Konfiguration zu Beginn des Übergangs. Die Orientierung der Lamellen ist auf der rechten Seite klar erkennbar gebrochen, die Mikrophasenseparation ist allerdings immer noch vorhanden. Die linke Seite der Simulationsbox mit der senkrechten Orientierung wird durch den Scherfluss nicht beeinflusst.

Für weitere Untersuchungen dieses Übergangszustands wird eine Fourier-Transformation, analog eines Streuexperimentes, verwendet. Die Symmetrie des Systems erlaubt eine Verringerung der X-Dimension ohne Verlust von Informationen über mögliche lamellare Orientierungen.

$$\phi(y, z) = \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle_x = \left\langle \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})} \right\rangle_x \quad (4.7)$$

Aus diesem reduzierten Ordnungsparameter kann durch die Fourier-Transformation ein zweidimensionaler Strukturfaktor $S(q_y, q_z)$ erhalten werden, welcher der Intensität I in Röntgenstreuexperimenten entspricht. Abbildung 4.27 zeigt den Strukturfaktor des Übergangszustands jeweils für die Hälfte mit den senkrecht orientierten und den gerade zerfallenden Lamellen. Wie erwartet zeigt die senkrecht orientierte Hälfte eine klar definierte Längenskala und Orientierung. Die Hälfte mit den zerfallenden Lamellen zeigt zwei Aspekte des schnellen Übergangs. 1) Der Strukturfaktor besitzt eine spitz zulaufende Struktur, was anzeigt, dass das System komplett mikrophasensepariert vorliegt. Die Tatsache, dass die Mikrophasenseparation den Übergang einer Orientierung in die andere übersteht, entkräftigt die Hypothese des Umorientierungsmechanismus über ein Aufschmelzen ungünstig

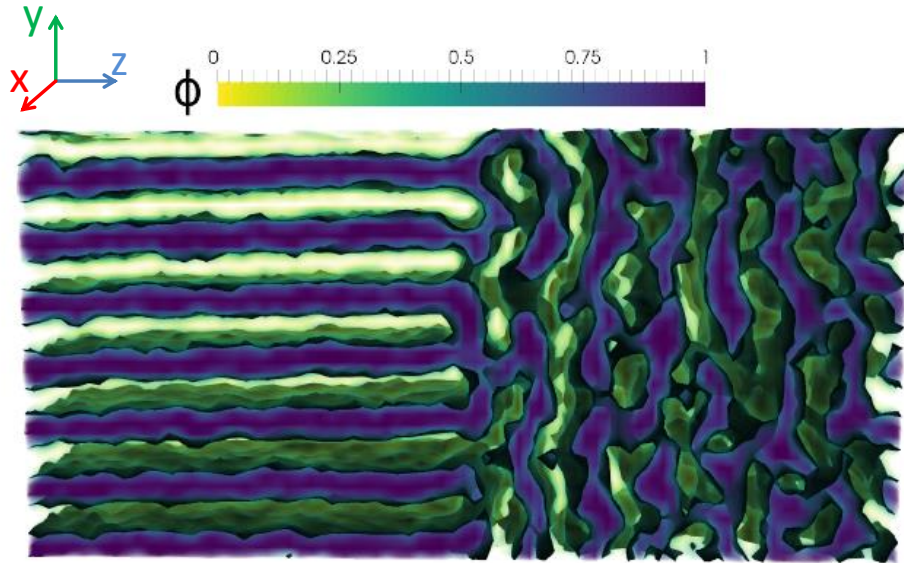


Abbildung 4.26: Momentaufnahme der Zusammensetzung $\phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})}$ während des Zerfalls der Lamellen in der anfänglich parallelen Orientierung bei einfacher Scherung in X-Richtung. Grenzflächen mit $\phi = 0, 5$ sind schwarz dargestellt. Die Aufnahme wurde nach $t \approx 0.18T_R$ nach Beginn der Scherung erstellt. In der rechten Hälfte führen die Lamellen einen Übergang aus der parallelen in die senkrechte Orientierung durch. Die Polymerschmelze ist hierbei zu jedem Zeitpunkt phasensepariert, jedoch wird die Ordnung der Lamellen während des Übergangs stark gestört. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle [148].

orientierter Polymerkörner (Mechanismus 3 in der Einleitung; Abbildung 1.3 auf Seite 6). 2) Die dominante Längenskala entspricht in etwa der Lamellendicke, was anzeigt, dass kein kollektives Verhalten auf einer größeren Längenskala eine Rolle spielt. Dies wird durch das Verhalten des radialen Struktur factors $S(|q|)$ in Abbildung 4.27 unterstützt. Anstelle eines Maximums, welches eine isotrope Orientierung andeutet, wird ein Ring beobachtet. Dieser besagt, dass alle möglichen Orientierungen der Lamellen im System präsent sind. In einem kleinen System wie der Simulationsbox ist dies ein Indiz für kleine Domänen, mit dominanten Längen in allen Orientierungen.

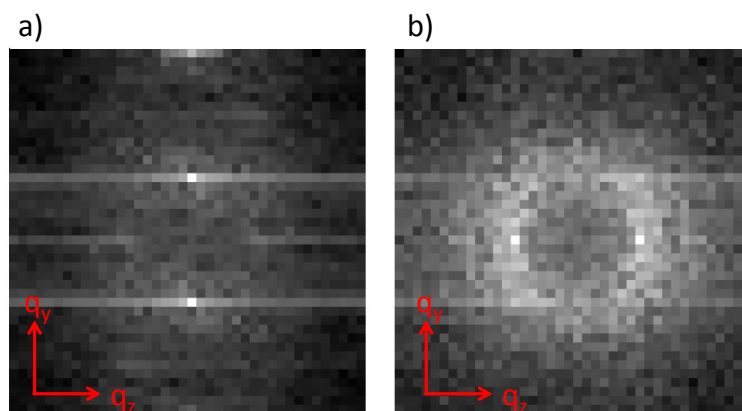


Abbildung 4.27: Logarithmische Darstellung des zweidimensionalen Struktur factors der gescherten Lamellen während des Übergangs ($\log |S(q_y, q_z)|$). a) Senkrecht orientierte linke Seite der Simulationsbox. Die dominante Längenskala und Orientierung ist klar erkennlich. b) Rechte Seite der Simulationsbox beim Zerfall der Lamellen. Die alte Orientierung ist noch dominierend, aber neue Orientierungen erscheinen auf dem Ring der entsprechenden Längenskala. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Um die Orientierungssymmetrie zu quantifizieren wird der zweidimensionale Struktur factor azimuthal gemittelt.

$$S(\theta) = \int dq_x dq_y S(q_x, q_y) \delta \left(\sin(\theta) - \frac{|q_y|}{|q|} \right). \quad (4.8)$$

Zu jeder Zeit zeigt die linke Seite der Simulationsbox ein Maximum für die senkrechte Orientierung. Während des Zerfalls der rechten Seite wird zunächst ein

Maximum beobachtet, das aus der früheren Orientierung resultiert. Allerdings wird dieses Maximum immer breiter während die Konfiguration ihre lamellare Orientierung verliert, bis $S(\theta)$ bei $t \approx 0.42T_R$ flach wird. Dies zeigt an, dass alle Orientierungen gleichermaßen vertreten sind. Die Verbreiterung, das Verschwinden des alten Peaks und das Entstehen eines neuen erlaubt den Schluss, dass keine kollektive Neuorientierung von Polymerkörnern durch deren Drehung stattfindet. Bei einer Drehung würde sich nur die Position aber nicht die Breite des Maximums ändern.

Nach der Verringerung von $S(\theta)$ entsteht ein neuer Peak einer neuen Orientierung, welcher eine Reorientierung in die senkrechte Orientierung anzeigt. Diese neue Orientierung ist nicht perfekt und weist Defekte auf. Jeder Defekt kann in senkrechte und parallele Komponenten zerlegt werden und ist infolge dessen nicht stabil. Die auftretenden Defekte können mit früheren Analysen von Defekten in lamellaren Mustern verglichen werden[152]. Wegen des Scherflusses wird für diese Defekte nicht dieselbe Stabilität oder Auslöschungsdynamik erwartet wie in einer Gleichgewichtssituation. Im zeitlichen Verlauf verschwinden die Defekte allmählich. Die dafür notwendige Zeit entspricht in etwa der Zeit, die zum kompletten Zerfall der parallelen Phase nötig ist. Dies legt nahe, dass ein ähnlicher Mechanismus eine treibende Kraft sein könnte. Letztendlich kann ein defektfreier Zustand mit einer senkrechten Orientierung erreicht werden.

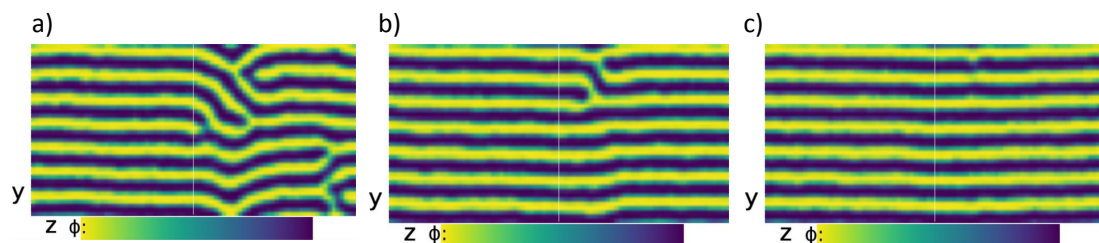


Abbildung 4.28: Räumliche Zusammensetzung $\phi(y, z)$ während des Reorientierungsprozesses. a) Die erste Momentaufnahme zeigt den Zustand nach $\approx 1.2T_R$. Die beiden anderen Momentaufnahmen sind zu deutlich späteren Zeiten erstellt ($\approx 2.7T_R$ b)) und $\approx 3T_R$ c)). Diese zeigen einen bereits beschriebenen Versetzungseffekt[152]. Wegen des Scherflusses wird ein abweichendes Defektauslöschungsverhalten erwartet als bei Gleichgewichtsbedingungen. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Um den zeitlichen Verlauf des Übergangs zusammenzufassen, wird der Fokus auf die Molekülausdehnung als Funktion der Zeit gelegt. Der End-zu-Endabstand $R_e^2 = R_{ex}^2 + R_{ey}^2 + R_{ez}^2$ wird als Funktion der Zeit gemessen, wodurch die Ausdehnung und die Orientierung der Moleküle in der Simulationsbox ersichtlich wird. Die Moleküle sind standardmäßig über eine Grenzfläche ausgedehnt, was genutzt werden kann um die verschiedenen Orientierungen voneinander zu unterscheiden. Die Moleküle werden anhand ihres Schwerpunktes der linken bzw. der rechten Seite der Simulationsbox zugeordnet und durch diese Separation der Moleküle können die unterschiedlichen Ausdehnungen während des Übergangs verglichen werden, wie in Abbildung 4.29 dargestellt.

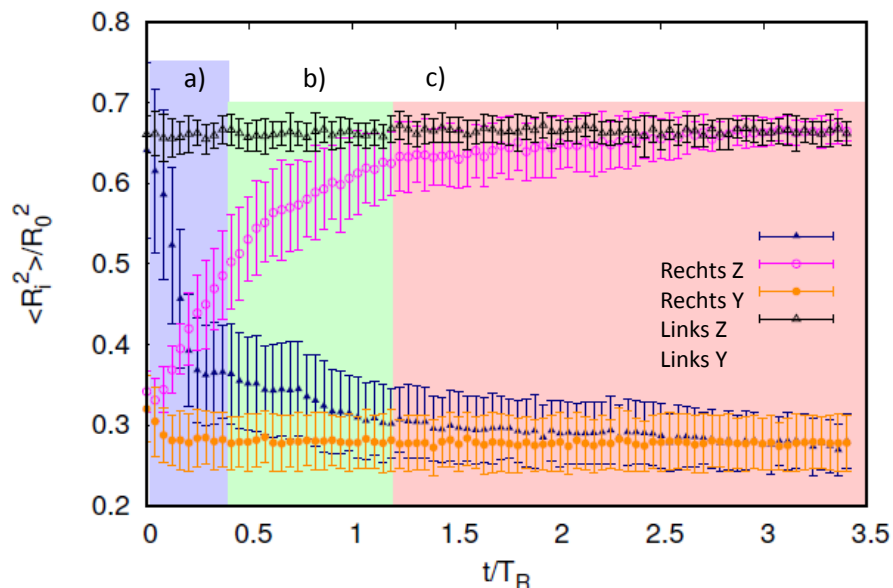


Abbildung 4.29: Molekülausdehnung entlang der unterschiedlichen Raumrichtungen für die linke (senkrecht orientiert) und rechte Seite (parallel orientiert) der Simulationsbox als Funktion der Zeit. Die Ausdehnung in X-Richtung ist nicht dargestellt, da die Moleküle in dieser Dimension durch den Scherfluss gestreckt werden und keine wichtigen Informationen über die räumliche Zusammensetzung in dieser enthalten sind. Der Übergang kann nach Erreichen eines stabilen Flusses nach $0.02 \cdot T_R$ (vgl. Abbildung 4.25) in den Zerfall der Lamellen (a)), eine Reorientierung in die stabile Konfiguration (b)) und eine Defektauslöschung (c)) unterteilt werden. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle [148].

In der X-Richtung wird die Molekülausdehnung durch den Scherfluss dominiert

und keine Lamellengrenzen stehen orthogonal zu dieser Richtung, weswegen keine Erkenntnis zu dem Übergang aus Untersuchungen der Ausdehnung entlang dieser Richtung gewonnen werden kann und lediglich die Y- und die Z-Komponente verwendet werden. In der Startkonfiguration sind die Moleküle über die jeweiligen Grenzflächen ausgedehnt. Daher zeigen die beiden Seiten der Simulationsbox gegensätzliche Eigenschaften. Während des Übergangs wechselt die parallel orientierte Seite ihre Orientierung um zur senkrecht orientierten Seite der Simulationsbox zu passen. Hierbei verlassen die Lamellen die parallele Orientierung schneller, als dass sie sich in der senkrechten Orientierung neu anordnen. Dies unterstützt die bereits beschriebene zweistufige Dynamik, bei der im ersten Schritt die alte Orientierung zerstört wird und im zweiten Schritt eine Reorientierung in der neuen Orientierung stattfindet. Die zuvor beschriebenen Charakteristiken der räumlichen Komponente wird durch die molekulare Orientierung unterstützt, obwohl die exakten Zeitpunkte, die die Übergangsphasen trennen, durch die Kettenausdehnung anders definiert wären (Abbildung 4.29). Die eingefärbten Zeitachsen heben die unterschiedlichen Zeiten, die für den Prozess benötigt werden, hervor. Der Anfang der Scherung findet deutlich schneller statt als die anderen Prozesse, da nur Änderungen in der Größenordnung einzelner (Quasi-)Monomere erforderlich sind. Der Zerfall der Lamellen dauert deutlich kürzer als die spätere Etablierung der senkrechten Phase. Analog zu ungescherten Konfigurationen nimmt das Auslöschung von Defekten deutlich längere Zeiten in Anspruch.

Widerlegung des Orientierungsmechanismus 2 (vgl. Abbildung 1.3 auf Seite 6)

In der Diskussion des zeitlichen Verlaufs der Umorientierung wurden in der Simulation gefunden, dass die Hypothesen der rotierenden und der schmelzenden Polymerkörner nicht zutreffen. Allerdings wurde der Mechanismus der kleiner werdenden Domänen noch nicht weiter betrachtet. Um Effekte der Korngrenzen zu untersuchen wird ϕ über die stabile lamellare Einheitszelle in Y-Richtung gemittelt und so eine Einheitszelle, bestehend aus einer Wiederholeinheit erhalten (siehe Abbildung 4.30).

In der Zerfallsphase des Übergangs verschwindet die lamellare Konfiguration homogen. In der darauffolgenden Reorientierungsphase gibt es keinen einschränkenden

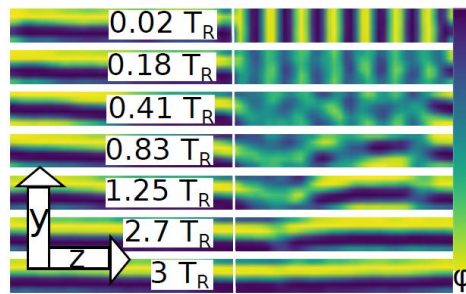


Abbildung 4.30: Zeitliche Evolution von ϕ in einer durch Mittelung in Y-Richtung erhaltenen Einheitszelle. Die Lamellen zerfallen und bilden sich nicht gehäuft an der Korngrenze. Dies weist darauf hin, dass keine Umorientierung durch ein Schrumpfen eines parallel Orientierten Korns stattfindet. Unscharfe Phasengrenzen (z.B. bei $0.41T_R$) sind nicht auf eine verringerte Phasenseparation zurückzuführen, sondern resultieren aus der Mittelung während des Übergangszustands, in dem keine Vorzugsrichtung vorliegt. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Effekt an der Grenzfläche. Würde die Schrumpfhypothese zutreffen, sollten sich neu bildende Lamellen zunächst an der Grenzfläche bilden und allmählich in die rechte Seite der Simulationsbox wachsen. Die Lamellen bilden sich jedoch vorzugsweise im Zentrum und wachsen von dort aus zur Grenzfläche, wo sie sich mit den bereits existenten Lamellen verbinden. Diese Dynamik ist der Hauptgrund für die Entstehung von Defekten während einer Umorientierung, da die neuen Lamellen in Bezug zu den bestehenden versetzt sind. Wenn sich die Lamellen verbinden werden Defekte gebildet und erst später ausgelöscht.

4.7.3 Langsamer Übergang bei niedrigen Scherraten

Der zuvor beschriebene Übergang bei Scherraten von $Wi = 94 - 200$ ist schnell da der Eintrag von Energie durch den Scherfluss groß genug ist um die parallele Orientierung augenblicklich zu destabilisieren. Es wird nun das gleiche System wie zuvor untersucht, jedoch ist die angewendete Schubspannung nur halb so hoch wie bei dem schnellen Übergang, sodass der Scherfluss nicht ausreicht um die Lamellen zu zerstören.

Wie im Fall des schnellen Übergangs (Abbildung 4.25), findet die Etablierung eines stabilen Flusses deutlich schneller statt als Übergänge in der räumlichen

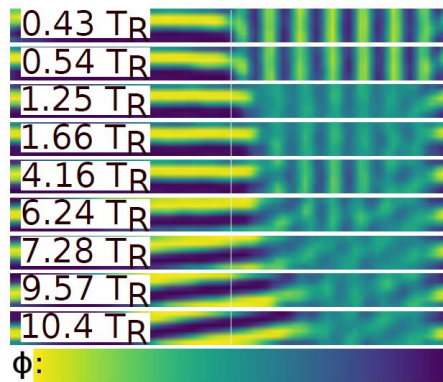


Abbildung 4.31: Über eine Einheitszelle gemittelte Zusammensetzung ϕ für den langsamen Übergang bei einer Weissenbergzahl $Wi \approx 49$. Die Grenzfläche verlagert sich entsprechend des Mechanismus 2 immer weiter in Richtung des nicht stabilen Polymerkorns. Die für diesen Übergang benötigte Zeit ist um eine Größenordnung länger als für den schnellen Übergang der in Abschnitt 4.7.2 beschrieben ist. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Zusammensetzung ϕ .

Wenn der Übergang mit den selben Methoden wie für Abbildung 4.30 untersucht wird, dann kann der Prozess, der durch den Schrumpfmeechanismus beschrieben wird, bekräftigt werden. Abbildung 4.31 zeigt den zeitlichen Verlauf des gemittelten ϕ pro Einheitszelle. Die Grenzfläche wandert im zeitlichen Verlauf, während das Polymerkorn in der nicht stabilen parallelen Orientierung schrumpft. Im Folgenden wird dieser Übergang im Detail betrachtet.

Vier Aspekte von Abbildung 4.31 können hervorgehoben werden:

- 1) Die nicht stabilen Lamellen scheinen in ihrer Konfiguration destabilisiert zu werden
- 2) Die Bewegung der Grenzfläche scheint zeitlich eher Schrittweise als kontinuierlich zu erfolgen
- 3) Zu späteren Zeiten neigen sich die stabilen Lamellen klar erkennbar.
- 4) Da im untersuchten Zeitraum keine vollständig stabil orientierte Konfiguration erreicht wurde, ist die für eine vollständige Neuordnung nötige Zeit um etwa eine Größenordnung länger als für den schnellen Übergang

Obwohl die erste Momentaufnahme ($0.54T_R$) von Abbildung 4.32 Fluktuationen der parallelen Lamellen zeigt, kann keine Destabilisierung der Lamellen festgestellt werden. Darüber hinaus sind diese Fluktuationen weniger stark ausgeprägt als im Fall des schnellen Übergangs, bei dem zu dieser Zeit bereits ein kompletter

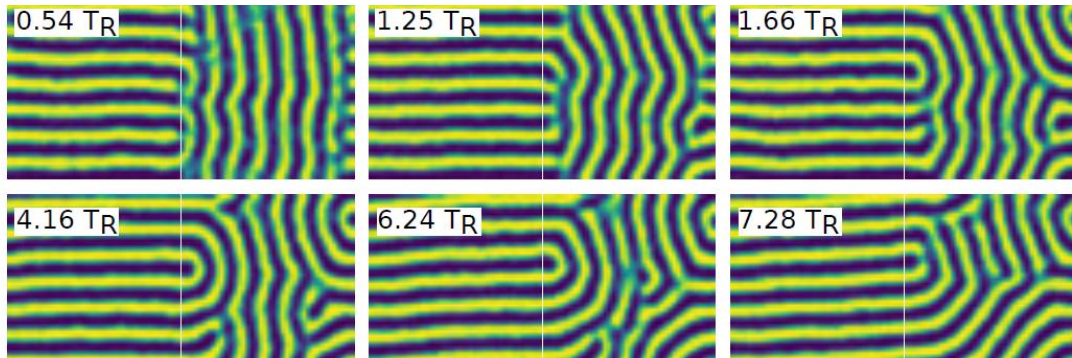


Abbildung 4.32: Zweidimensionale Darstellung der Zusammensetzung ϕ während des langsamen Übergangs bei einfacher Scherung. Der zeitliche Verlauf zeigt einen zum schnellen Übergang unterschiedlichen Mechanismus. Zu späteren Zeiten spielen Effekte, die aus den Grenzen der Simulationsbox resultieren eine Rolle, weswegen diese Zeiten nicht weiter berücksichtigt werden. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Zerfall der Lamellen beobachtbar ist (vgl. Abbildung 4.26). Stattdessen wellen sich die Lamellen besonders in den Zeiten zwischen $1.25T_R$ und $1.66T_R$, was in der Mittelung der Einheitszelle (Abbildung 4.31) erscheint, als würden sich die Lamellen auflösen.

Eine mögliche Erklärung dieses Wellenbildungseffekts liegt in einer Kompression der parallelen Lamellen. Direkt an der Grenzfläche können einzelne Ketten von parallelen in senkrechte Lamellen diffundieren. Normalerweise wäre dieser Vorgang langsam, da ein ganzer Polymerblock durch eine inkompatible Domäne wandern muss, allerdings ist aus früheren Untersuchungen bekannt, dass die Rotation der Kettenmoleküle durch den Scherfluss angetrieben wird. Als Konsequenz dessen unterstützt der Scherfluss die Kettendiffusion über eine Korngrenze hinaus. Diese Bewegung vergrößert das Volumen der stabilen senkrechten Körner. Andererseits bleibt die Anzahl der Lamellen in den parallelen Körnern konstant. Dies resultiert in einer Kompression der Lamellen in den parallelen Körnern. Es ist bereits bekannt, dass sich Lamellen unter Kompression wellen [153]. In der referenzierten Studie zeigen Kodama und Doi, dass eine scherinduzierte Kompression/Expansion der Grund für die Wellenbildung in Lamellen ist.

Eine Konsequenz dieses Mechanismus ist das Verschmelzen paralleler Lamellen mit senkrechten, wo immer die parallelen Lamellen sich in Richtung der senkrechten

Lamellen des selben Typs wellen (Abbildung 4.32 bei $t = 1.25T_R$).

Die verbundenen Lamellen beschreiben eine halbkreisförmige Form in einem vorherigen parallelen Korn ($t = 4.16T_R$). Die halbkreisförmigen Strukturen wachsen zunehmend in das parallele Korn hinein. Dieser Prozess kann zu den Zeiten $t = 1.66T_R$ und $t = 6.24T_R$ beobachtet werden. Andererseits brechen die T-förmigen Defekte im Zentrum der Halbkreise von Zeit zu Zeit auf und formen eine komplett orientierte senkrechte Lamelle. Genau bei einer T-Verbindung wird ein Teil der Lamelle stark gebogen und liegt in einem 90° Winkel zur stabilen Orientierung. Beide Effekte destabilisieren die Lamelle und fördern den Zerfall dieses Bereichs. Beispiele hierfür können bei den Zeiten $t = 1.25T_R$ und $t = 7.28T_R$ gesehen werden. Diese Aufbrechen einzelner Lamellen ist der Grund für das schrittweise Wachstum der stabil orientierten Lamellen. Die geringe Größe der Simulationsbox verursacht Abweichungen von experimentellen Erwartungen sobald zwei sich gegenüberstehende Grenzstrukturen miteinander interagieren, wie es zu späteren Zeiten als $6.24T_R$ beobachtet werden kann. Zwei sich gegenüberstehenden Zentren der halbkreisförmigen Lamellen sind anfangs optimal zueinander ausgerichtet und optimieren den zur Verfügung stehenden Platz, indem sie die gesamten Lamellen der Simulationsbox verdrehen. Diese Drehung wird besonders in der gemittelten Einheitszelle (Abbildung 4.31) klar, ist aber in makroskopischen Polymerschmelzen, bei denen die Polymerkörner aus hunderten Lamellen bestehen, nicht zu erwarten.

Ein anderer Effekt der räumlichen Beschränkung der Simulationsbox liegt in der direkten Wechselwirkung außen liegender halbkreisförmiger Lamellen. Die Momentaufnahme bei $t = 7.28T_R$ zeigt ein Aufbrechen und miteinander Verschmelzen außen liegender Lamellen. Obwohl dies auch bei makroskopischen Polymerschmelzen zu erwarten ist, findet dieser Vorgang erst zu späten Zeiten des Übergangs statt. Bei viel größeren Korngrößen betrifft dies möglicherweise nur kleine Bereiche der kompletten Probe. Andererseits führt der zuvor beschriebene Wachstumsmechanismus zu einer defektfreien senkrechten Orientierung. Die Wechselwirkung der halbkreisförmigen Lamellen hingegen kann zum Entstehen vieler lokal konzentrierter Defekte ($t = 7.28T_R$) führen. Da dieses Verbinden zweier gegenüberstehender halbkreisförmiger Lamellen zu einem großen Teil durch die Systemgröße bedingt ist, wird dieser im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Beobachtung des Übergangs im Experiment

Im zeitlichen Verlauf der im Experiment beobachteten Größen können Anzeichen der Übergänge identifiziert werden. Eine anfänglich schnelle Entwicklung (schneller Übergang) wird von einem deutlich langsameren Prozess gefolgt. Um dies weiter zu verfolgen wird die lineare radiale Abhängigkeit von γ_{lokal} ausgenutzt. Aus der Simulation wird erwartet, dass unterhalb einer bestimmten Deformation nur der langsame Übergang stattfindet. Um dies zu bestätigen wurden SAXS Experimente in verschiedenen radialen Abständen zum Zentrum einer einzigen orientierten Probe durchgeführt.

Die Diffraktogramme wurden azimiuthal entlang des Winkels θ integriert (siehe Abbildung 2.18, Seite 38) und die Streumaxima wurden mittels Gaussfunktionen angenähert. Die Standardabweichung σ zeigt eine Zunahme zu kleinen γ_{lokal} (Abbildung 4.33).

Ein Annäherung durch eine Gausskurve ist hier aus zwei Gründen nicht optimal. Zum Einen ist $I(\theta)$, was dem $S(\theta)$ der Simulation entspricht, nicht komplett durch eine Gaussverteilung zu beschreiben und zum Anderen führt eine Annäherung einer flachen Verteilung von I zu einem divergierenden σ .

Als Lösung wird eine andere Größe λ verwendet um die auftretenden Formen von $I(\theta)$ beschreiben zu können. Die Entropie \mathbb{S} kann beispielsweise hierfür verwendet werden. Für eine flache Verteilung, z.B. $I(\theta) \equiv 1$, wird die Entropie maximal \mathbb{S}_0 . Für Verteilungen mit Extrema verringert sich die Entropie. Sie wird folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} \mathbb{S}(I) &= - \oint d\theta AI(\theta) \log(AI(\theta)) \\ \text{mit } 1/A &:= \oint d\theta I(\theta) \quad \text{und} \quad \mathbb{S}_0 := \mathbb{S}[S(\theta) \equiv 1] \end{aligned} \tag{4.9}$$

mit einer normalisierten Intensität $AI(\theta)$. Aus Symmetriegründen muss das Integral nur für den halben Einheitskreis integriert werden. Die Diversität λ wird so definiert, dass er die gleichen Eigenschaften besitzt wie die Standardabweichung σ der Gausskurve: Divergenz für einen flachen Verlauf von I und eine Konvergenz zu Null beim Grenzfall einer Deltafunktion.

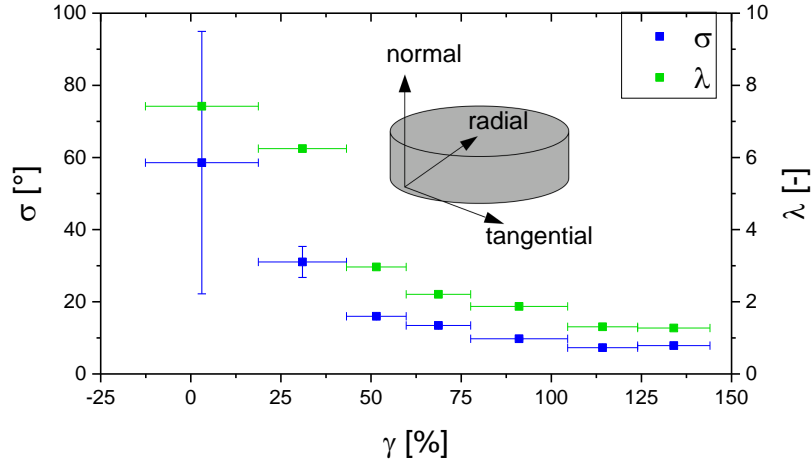


Abbildung 4.33: Der Orientierungsgrad in der in der normalen Richtung beschrieben durch σ der Annäherung der Maxima von I durch eine Gaussfunktion und die Diversität λ . Beide zeigen eine ähnliche Form und weisen auf zwei unterschiedlich geordnete Regionen innerhalb der Probe hin. Die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) wurde bei $T = 200$ °C, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma = 150$ % für $t = 3600$ s orientiert. Die Grafik ist adaptiert aus Quelle [148].

$$\lambda(I) = \log \left(\frac{1}{\mathbb{S}_0 - \mathbb{S}(I)} + 1 \right) \quad (4.10)$$

Die Standardabweichung σ und die Diversität λ sind beide zusammen in Abbildung 4.33 aufgetragen. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf, weswegen λ für die Analyse verrauschter Daten und den Vergleich von Experiment und Simulation verwendet werden kann.

Abbildung 4.33 zeigt unterschiedliche Regionen in der untersuchten Probe. Unterhalb $\gamma_{\text{lokal}} \approx 80$ % ist das System nicht vollständig orientiert, obwohl es für eine Zeit, die einem Vielfachen der Relaxationszeit entspricht, deformiert wurde. In dieser Region vergrößert sich der Grad der Orientierung vom Zentrum zum Rand, was mit den sich langsam fortbewegenden Grenzflächen des Übergangs durch Schrumpfen übereinstimmt.

Im Gegensatz dazu liegt das System für $\gamma_{\text{lokal}} > 80$ % nahezu geordnet vor. Die Lamellen werden durch den hier stattfindenden schnellen Übergang nahezu augen-

blicklich senkrecht angeordnet. Zu höheren γ_{lokal} kann nur noch eine geringfügig stärkere Ausrichtung der Lamellen beobachtet werden. Dieser Unterschied unterstützt den auf die schnelle Umorientierung folgenden langsamen Vorgang der Defektauslöschung.

Für eine detailliertere Beschreibung der Simulationen unter oszillatorischer Deformation und dem Vergleich zu experimentellen Daten, sei auf den Artikel, auf dem dieser Abschnitt basiert, verwiesen ([148]).

4.8 Orientierungsexperimente

Zur Verfolgung des Orientierungsprozesses in den Diblockcopolymeren wurden rheologische Messungen in-situ und ex-situ durch weitere Techniken wie die Kleinwinkleröntgenstreuung und die dielektrische Spektroskopie ergänzt. Hierbei ist zu beachten, dass diese Techniken, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird, unterschiedliche Informationen mit unterschiedlichen Gewichtungen liefern. Die genannten Techniken sind in Abbildung 4.34 gegenübergestellt.

Rheologie	(Rheo-)SAXS	Rheo-Dielektrik
Art des Signals <ul style="list-style-type: none"> Gemittelt über gesamte Probe Radienabhängig gewichtet 	Art des Signals <ul style="list-style-type: none"> Nur über Strahldurchmesser gemittelt (lokal) 	Art des Signals <ul style="list-style-type: none"> Gemittelt über gesamte Probe Alle Bereiche gleich gewichtet
Vorteile <ul style="list-style-type: none"> Immer in-situ Variabilität (Homogene Deformation oder homogene Probendicke) Nicht destruktive Messungen 	Vorteile <ul style="list-style-type: none"> Morphologische Informationen (Morphologie & Domänenausrichtung) Ortsaufgelöste Messungen (SAXS) Kinetische Untersuchungen (rheo-SAXS) 	Vorteile <ul style="list-style-type: none"> In-situ Messungen möglich Nicht destruktive Messungen Domänenorientierung erhaltbar
Nachteile <ul style="list-style-type: none"> Unterschiedlich gewichtete Anteile verschieden orientierter Bereiche ergeben ein Signal (PP) Möglichkeit frustrierter Lamellen (KP) 	Nachteile <ul style="list-style-type: none"> Destruktive Probenpräparation (SAXS) Erschwerte Kinetische Untersuchungen (SAXS) 	Nachteile <ul style="list-style-type: none"> Beschränkung auf Platte-Platte Geometrie Unterschiedlich orientierte Bereiche ergeben ein Signal

Abbildung 4.34: Gegenüberstellung der verwendeten Techniken zur Untersuchung der Orientierungsvorgänge in den Diblockcopolymeren. Die Abkürzungen KP und PP stehen für Kegel-Platte und Platte-Platte Geometrien.

(Rheo-)SAXS

Orientierungsvorgänge der Blockcopolymeren können zwar mittels SAXS verfolgt werden, jedoch ist bei ex-situ SAXS Messungen die Entnahme der Probe aus dem Rheometer und anschließende Präparation notwendig. Diese Methode ist somit nur geeignet um wenige Datenpunkte bei reproduzierbaren Experimenten zu erhalten bzw. um zusätzliche Informationen zu Orientierungsexperimenten, bei denen der Orientierungsvorgang anderweitig verfolgt wird, zu erhalten. Bei SAXS-Experimenten werden nur lokale Veränderungen bzw. über den Strahldurchmesser gemittelte Veränderungen detektiert, wodurch orts aufgelöste Untersuchungen möglich sind. Die kombinierte Methode Rheo-SAXS ermöglicht eine Vielzahl (bis zu 500 s^{-1}) an Streuexperimenten während des Orientierungsvorgangs. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Möglichkeit die Probe während des Orientierungsvorgangs nur in der Richtung normal zur Geometrieoberfläche zu untersuchen, stellt einen Nachteil gegenüber ex-situ SAXS Messungen dar.

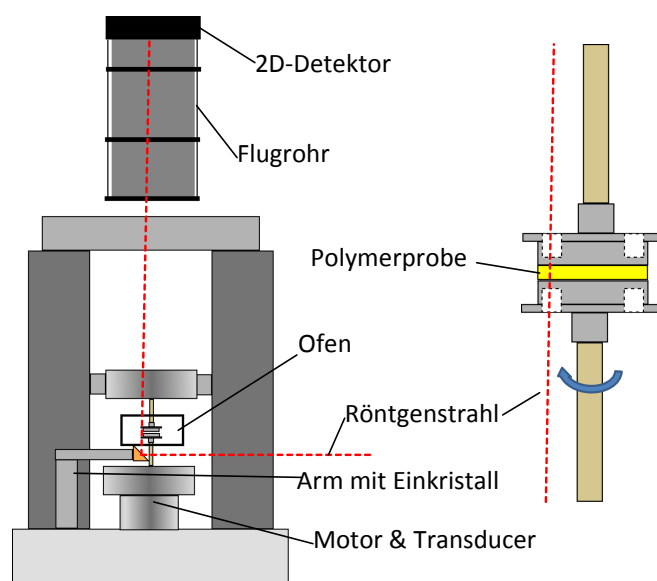


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Rheo-SAXS-Kombination. Ein Teil des eintretenden Röntgenstrahls wird durch einen Einkristall aus der Waagrechten in die Senkrechte gestreut. Im Ofen des Rheometers, wie auch in den Geometrien (vergrößert dargestellt) befinden sich Fenster, durch die der Röntgenstrahl treten kann. Der gestreute Strahl fällt nach passieren einer evakuierten, längenverstellbaren Flugröhre auf einen 2D-Detektor.

Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie, die im Abschnitt 2.5 (Seite 41) genauer beschrieben ist, erlaubt Untersuchungen in-situ zeitaufgelöste Untersuchungen des Orientierungsvorgangs der Lamellen in Diblockcopolymeren. Hierbei kann sogar deren Orientierung anhand dielektrischer Größen wie dem dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega, t)$ bestimmt werden. Somit können Orientierungsvorgänge ähnlich wie durch Rheo-SAXS verfolgt werden. Wie in Abbildung 4.34 aufgeführt, setzt sich das erhaltene Signal dabei aus Bestandteilen der gesamten Probe zusammen.

Rheologie

Zur Verfolgung des Orientierungsvorgangs der Diblockcopolymeren unter LAOS-Bedingungen können verschiedene rheologische Größen wie $G'(\omega, t)$, $G''(\omega, t)$ oder $I_{3/1}(\omega, t)$ verwendet werden. Letztere hat den Vorteil, dass die Nichtlinearität deutlich sensitiver auf Veränderungen in dem untersuchten Material reagiert. Die DBCP werden unter LAOS-Bedingungen orientiert und Daten werden parallel dazu aufgenommen. Es handelt sich um eine nicht destruktive Methode den Orientierungsvorgang zu verfolgen. Durch die Variationsmöglichkeiten der verwendeten Geometrien, wie in Abbildung 4.34 aufgeführt, setzt sich das Messsignal aus Signalen der gesamten Probe zusammen, wobei sich die unterschiedlichen Regionen der Probe gegenseitig beeinflussen.

Vergleich von Platte-Platte und Kegel-Platte Kombination

In dieser Arbeit wurden in rheologischen Experimenten je nach Fragestellung Platte-Platte Geometrien (PP) oder Kegel-Platte Geometrien (KP) verwendet. Die PP Kombination besitzt den Vorteil, dass die Lamellen sich parallel zu den Geometrieoberflächen anordnen und sich diese Anordnung durch den ganzen Probenraum defektfrei fortsetzen kann, sodass es nicht zu sogenannten frustrierten Lamellen kommen kann. Ein möglicher Nachteil der PP Kombination liegt darin, dass sich die Deformation radienabhängig zum Zentrum der Probe hin bis zu $\gamma_{\text{lokal}} = 0$ abnimmt. Da die Lamellen durch die Deformation bei großen Amplituden orientiert werden, kommt es bei der PP-Kombination zu Regionen mit unterschiedlich stark orientierten Bereichen in der Polymerschmelze, wie es schematisch in Abbildung 4.36

dargestellt ist. Die rheologischen Daten sind somit eine Mischung von Daten einer zunehmende schlechter orientierten Probe bis hin zu einer unorientierten Probe, wobei zentrumsferne Bereiche wegen des höheren Drehmoments und der größeren Fläche stärker zu dem Signal beisteuern.

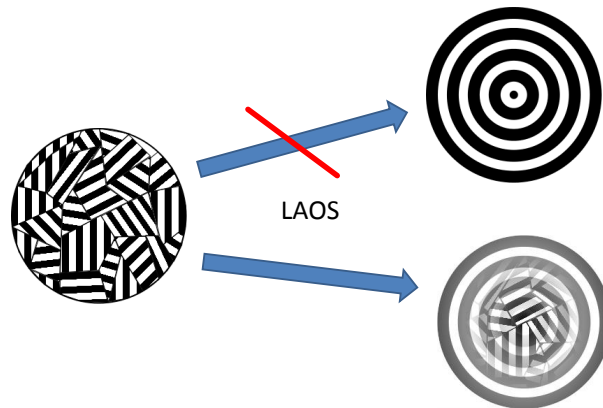


Abbildung 4.36: Schematische Darstellung der in durch ein LAOS-Experiment bei einer PP Kombination erhaltene Orientierung der Lamellen am Beispiel einer senkrechten Orientierung. Experimentell wurde dies anhand der Probe PS(8,4P2VP(8,6)($T = 200$ °C, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma = 150$ %, $t = 3600$ s.) gezeigt (vgl. Abbildung 4.33 auf Seite 97).

Die Kegel-Platte Kombination ist aus dem Grund der identischen Deformation an allen Stellen der Probe besser für einen Vergleich zur Computersimulation geeignet. Das Problem von frustrierten Lamellen kann durch die Verwendung einer Probe, die senkrecht orientiert wird, umgangen werden. Durch diese Kombination werden andere Informationen jedoch unzugänglich bzw. erschwert zugänglich. So erfordert die dielektrische Spektroskopie zueinander parallel stehende Elektroden und die verschiedenen Raumrichtungen in SAXS-Experimenten sind nicht mehr klar definiert. Die variierende Probendicke macht quantitative Aussagen über die Streuintensität in SAXS Messungen unmöglich bzw. erst durch ein aufwändiges Schneiden wohldefinierter Proben möglich.

Die Unterschiede der erhaltenen Daten rheologischer Messungen mit den unterschiedlichen Kombinationen sind exemplarisch anhand mehrerer Orientierungsexperimente bei unterschiedlichem γ_0 ($\gamma_0 = 50, 75, 100, 150, 200$ %) in Abbildung 4.37 dargestellt. In der Kegel-Platte Kombination wird im erfassten Zeitraum in allen

Orientierungsexperimenten ein niedrigerer Wert von $I_{3/1}$ erhalten. Dies ist auf die homogene Deformation (γ_{lokal} ist radienunabhängig) und die damit verbundene an allen Stellen gleichmäßige Ausrichtung der Lamellen in dieser Kombination zurückzuführen. Darüber fällt $I_{3/1}$ in der Kegel-Platte Kombination schneller ab, da die Blockcopolymerschmelze hier überall dem gleichen, maximalen γ ausgesetzt ist. Eine genauere kinetische Betrachtung der Orientierungskinetik erfolgt im folgenden Abschnitt 4.8.1.

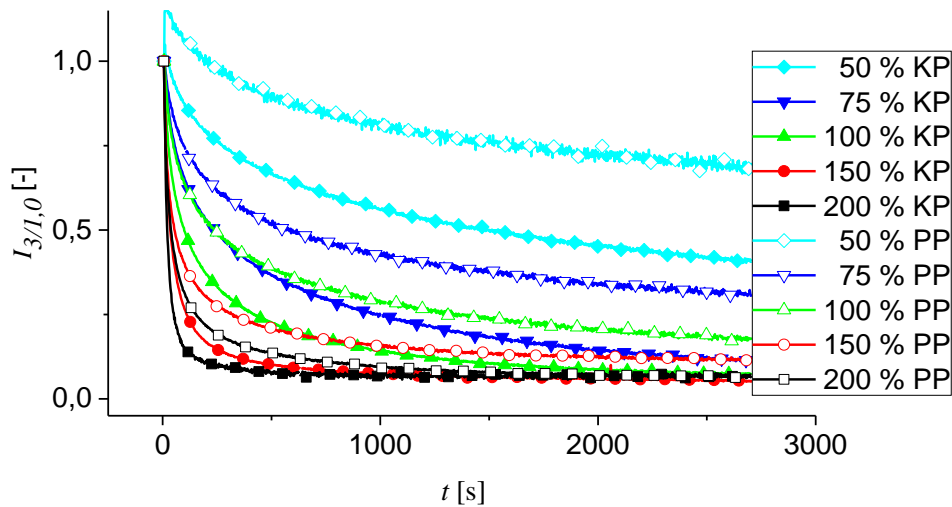


Abbildung 4.37: Vergleich der Platte-Platte (PP) und der Kegel-Platte (KP) Geometrien anhand von Orientierungsexperimenten der Probe PS(8,4)P2VP(8,6). $T = 180$ °C, $\gamma_0 = 50, 75, 100, 150, 200$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $t = 2000$ s. Wegen des einheitlichen $\gamma_{\text{lokal}} = \gamma_0$ im Fall der KP Geometrie, werden die Lamellen besser über die gesamte Probe ausgerichtet als in der PP Geometrie, was sich darin spiegelt, dass sich $I_{3/1}$ in der KP Geometrie schneller einem niedrigeren Plateauwert annähert. Aus Gründen der Lesbarkeit ist nur jeder fünfzigste Datenpunkt durch ein Symbol repräsentiert.

4.8.1 Kinetische Betrachtung

In den meisten Orientierungsexperimenten kann anfänglich eine monoton abfallende Änderung der beobachteten Größen festgestellt werden. Die beobachteten Werte nähern sich einer Art Plateauwert an, welche von den Parametern der jeweiligen Experimente abhängig ist und bei dem sich diese Werte nur noch geringfügig ändern.

Dieses Verhalten kann durch ein anfängliches schnelles Ausrichten der Lamellen in Richtung des Scherflusses und einer überlagernden, länger dauernden Auslöschung von Defekten erklärt werden.

Modelle zur Beschreibung experimenteller Daten

Zur Verfolgung der strukturellen Änderungen können, wie bereits beschrieben, unterschiedliche rheologische Größen verwendet werden, jedoch ist es sinnvoll eine auf Veränderungen möglichst sensitive Größe wie $I_{3/1}$ zu verwenden. Die Änderung der mechanischen Antwort bei Deformation im nichtlinearen Bereich zeigen eine annähernd exponentielle Abnahme. Ein einfacher theoretischer Ansatz, einen mathematischen Ausdruck zur Beschreibung des Orientierungsmechanismus herzuleiten, der bereits verwendet wurde um Orientierungsmechanismen in DBCP zu beschreiben, wird im Folgenden beschrieben[44, 154].

Es liegt zunächst nahe ein Schema erster Ordnung zu verwenden, mit der Annahme dass $I_{3/1}$ zu jeder Zeit proportional zu der Anzahl an Defekten $D(t)$ beziehungsweise der Korngrenzfläche ist. Dies kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$I_{3/1} \propto D(t) \quad (4.11)$$

Der folgende Ausdruck einer Kinetik erster Ordnung wird dann für den zeitlichen Verlauf von $I_{3/1}$ unter konstanten Scherbedingungen erhalten:

$$-\frac{dD(t)}{dt} \propto kD(t) \quad (4.12)$$

wobei k proportional zum Inversen der Orientierungszeit τ ist ($k \propto \frac{1}{\tau}$). In diesem Modell wird angenommen, dass die Orientierungszeit der Körner, wegen einer Heterogenität in deren Größe, eine gewisse Bandbreite besitzt. Diese Heterogenität wird durch den sogenannten Heterogenitätsindex β , der die Exponentialfunktion verbreitert, in dieses Modell miteinbezogen. Die einfachste Beschreibung mit den wenigsten möglichen Parametern ist die durch ein gestreckte Exponentialfunktion gegeben, wie sie im zweiten Term der Gleichung 4.13 beschrieben ist.

$$I_{3/1} \propto D(t) \propto \exp\left(\frac{1}{\tau}\right)^\beta \quad (4.13)$$

Der Gebrauch einer gestreckten Exponentialfunktion erlaubt es die makroskopische Orientierung von Blockcopolymerkörnern durch einen Rotationsmechanismus zu beschreiben. Dabei wurde in Betracht gezogen, dass die Orientierungszeiten τ eine breite und fortlaufende Verteilung besitzen, die nicht durch einen einfachen exponentiellen Zerfall ($\beta = 1$) beschrieben werden können. Zusätzlich zu der eben erwähnten Heterogenität in der Größe der Polymerkörner berücksichtigt diese Funktion den Deformationsgradienten bei parallelen Platten, welcher eine Funktion des Radius ist. Darüber hinaus werden kleine Vororientierungen in der Polymerschmelze berücksichtigt. Die verbreiterte Orientierungszeitverteilung wird dann durch die Abweichung von β ($0 < \beta < 1$) von einer idealen Exponentialfunktion ausgedrückt, bei der $\beta = 1$ ist.

Bei der Anpassung der experimentellen Daten durch eine gestreckte Exponentialfunktion kann der Orientierungsvorgang zwar weitestgehend beschrieben werden, jedoch kommt es in vielen der Experimente zu einer klar erkennbaren Abweichung dieser Funktion von den vorliegenden Daten (siehe Abbildung 4.38). Bei Anpassung der experimentellen Daten durch einen exponentiellen Zerfall ($\beta = 1$) und anschließender Freigabe von β bei festen übrigen Anpassungsparametern, werden die experimentellen Daten häufig besser angenähert wenn $\beta > 1$ gilt, was gegen die Beschränkungen dieses Modells verstößt.

Eine Abweichung zu experimentellen Daten liegt darin, dass die gestreckte Exponentialfunktion zu einem Plateauwert hin verläuft, der im Rahmen der Experimente jedoch nie ganz erreicht wird. Stattdessen zeigen die Daten (besonders bei der Platte-Platte-Geometrie) einen stetigen Abfall, der durch einen langsamen Defektvernichtungsmechanismus erklärt werden kann. Auf diesen wird in Kapitel 4.7.2 (Seite 85) genauer eingegangen. Um dieses Absinken nach dem anfänglichen Orientieren der meisten Lamellen zu beschreiben, kann die gestreckte Exponentialfunktion um einen linear abfallenden Term ($Bt + I_{3/1,\infty}$) erweitert werden.

Man erhält somit den folgenden Ausdruck

$$I_{3/1} = A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + Bt + I_{3/1,\infty} \quad (4.14)$$

Die Anpassung experimenteller Daten durch beide Modelle ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Hierzu wurden Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6)

mit $\gamma_0 = 50 \%$ (PP Kombination) und $\gamma_0 = 200 \%$ (KP Kombination) gegenübergestellt ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $t = 2000 \text{ s}$). Diese stellen die Extremfälle eines langsam und eines schnell erreichten Plateauwerts dar. Abweichungen von den experimentellen Daten können besonders in den markierten Bereichen beobachtet werden, wobei diese durch die Erweiterung um den linearen Term merklich reduziert wurden.

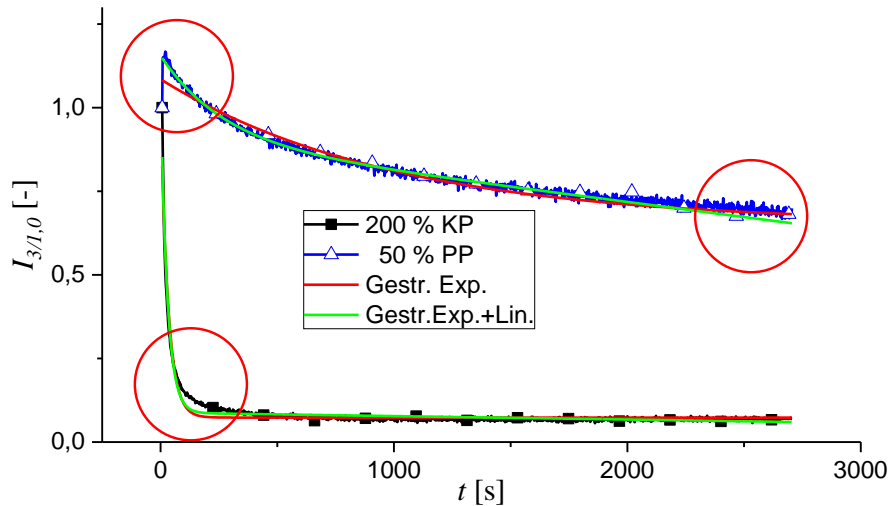


Abbildung 4.38: Anpassung experimenteller Daten durch eine gestreckte Exponentialfunktion (Gestr. Exp.; Gleichung 4.13) und die Gleichung 4.14 (Gestr.Exp.+Lin.), welche diese um einen linearen Term erweitert. Die Orientierungsexperimente wurden mit der Probe PS(8,4)P2VP(8,6), einer PP Kombination mit $\gamma_0 = 50 \%$ und einer KP Kombination $\gamma_0 = 200 \%$ ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $t = 2700 \text{ s}$) durchgeführt. Die erhaltenen zeitlichen Evolutionen von $I_{3/1}$ stellen eine langsam stattfindende, geringe Änderung und eine schnell stattfindende, große Änderung von $I_{3/1}$ dar. Andere Orientierungsexperimente zeigen wie in Abbildung 4.37 Änderungen, die zwischen diesen Extrema liegen. Regionen der größten Abweichungen von Anpassung und experimentellen Daten sind hervorgehoben. Zur besseren Übersicht sind nicht alle Datenpunkte durch Symbole repräsentiert.

Bei dieser Beschreibung handelt es sich jedoch um eine rein deskriptive Erweiterung der Anpassung durch einen exponentiellen Zerfall, die wie in einem Vergleich der Modelle (Abschnitt 4.8.1) gezeigt wird, die experimentellen Daten besser annähern kann als eine gestreckte Exponentialfunktion. Jedoch liegt dieser Anpassung kein strukturelles Modell zugrunde.

Computersimulationen (siehe Abschnitt 4.7.2, Seite 91) haben gezeigt, dass zum Auslöschung von Defekten zwei Defekte nötig sind, die sich zu einer defektfreien Lamelle verbinden, weswegen ein exponentieller Zerfall zur Beschreibung des Defektauslöschungsmechanismus sinnvoll ist. Computersimulationen legen darüber hinaus nahe, wie in Abschnitt 4.7.2 (Seite 85) beschrieben, dass es zu keiner Umorientierung durch Drehen von Polymerkörnern kommt, wodurch der Parameter β , der den Verlauf der makroskopischen Orientierung über diesen widerlegten mikroskopischen Mechanismus erklärt, nicht mehr als Heterogenitätsparameter benötigt wird. Experimentelle Daten sollten somit durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden können, die um einen Term für die Auslöschung der Defekte erweitert wird. Es ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$I_{3/1} = \underbrace{A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)}_{\text{Neuorientierung}} + \underbrace{A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)}_{\text{Defektheilung}} + I_{3/1,\infty} \quad (4.15)$$

Dieses Modell kann die experimentellen Daten, wie in Abbildung 4.39 dargestellt, über den gesamten Verlauf des Orientierungsexperiments ohne merkliche Abweichung von den experimentellen Daten beschreiben. Es sind exemplarisch Daten für Orientierungsexperimente mit einer KP Geometrie gezeigt, um lediglich die zeitliche Evolution der Orientierung und keine Heterogenitäten innerhalb der Probe zu beschreiben, die auf unterschiedliche γ_{lokal} zurückzuführen sind.

Die Deformationsabhängigkeit der Anpassungsparameter ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Klar ersichtlich ist, dass sich die Orientierungszeiten τ_1 und τ_2 mit steigendem γ verringern. Die Parameter A_1 und A_2 zeigen ein einander gegensätzliches Verhalten. Da A_1 und A_2 in Gleichung 4.15 äquivalent sind, ist bei einer Anpassung lediglich das Verhalten eines Parameters im Verhältnis zum anderen entscheidend. Dieses gegensätzliche Verhalten von A_1 und A_2 kann dadurch erklärt werden, dass bei hohen Deformationen der Orientierungsmechanismus überwiegt. Bei niedrigen Deformationen liegt die Probe schlecht orientiert vor und langsam stattfindende Umorientierungsmechanismen besitzen einen zunehmend größeren Einfluss. Ein möglicher weiterer Einfluss auf $I_{3/1}$ wird in einem späteren Abschnitt beschrieben (Abschnitt 4.8.4).

Wie bereits beschrieben, können neben $I_{3/1}$ andere rheologische Größen wie G' und

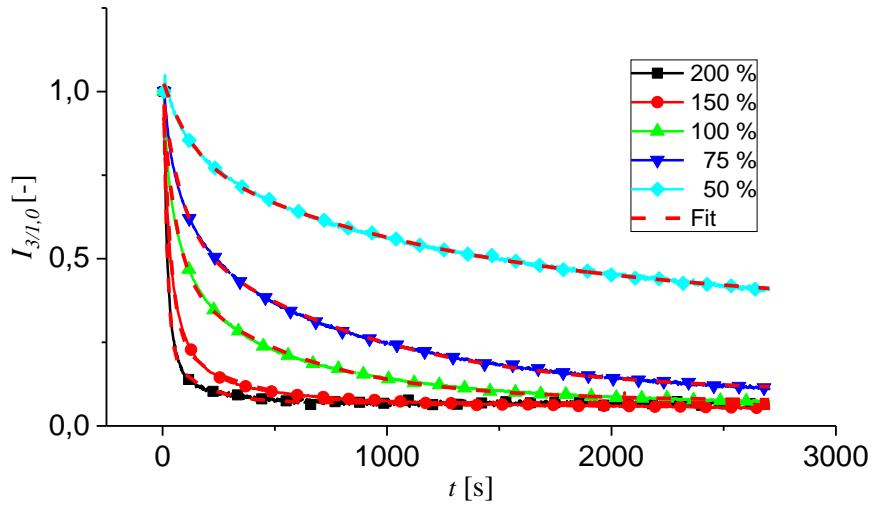


Abbildung 4.39: Anpassung experimenteller Daten durch Gleichung 4.15. Die Orientierungsexperimente wurden mit der Probe PS(8,4)P2VP(8,6), einer KP Geometrie mit $\gamma_0 = 50 - 200 \%$ ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $t = 2700 \text{ s}$) durchgeführt. Sowohl schnell als auch langsam stattfindende zeitliche Evolutions von $I_{3/1}$ können ohne große Abweichung zu experimentellen Daten beschrieben werden.

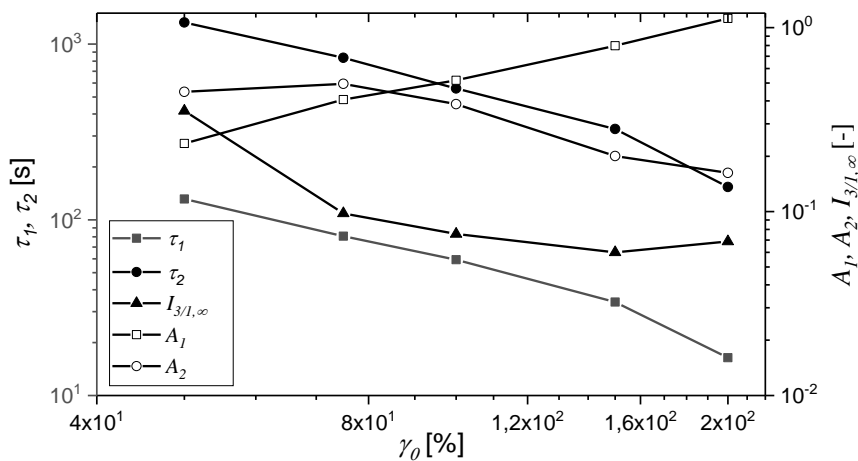


Abbildung 4.40: Parameter der Anpassung von $I_{3/1}$ durch Gleichung 4.15 der Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $\gamma_0 = 50, 75, 150, 200 \%$, $t = 2700 \text{ s}$). Mit steigendem γ_0 finden Orientierungsvorgänge schneller statt, weswegen τ_1 und τ_2 sinken.

G'' zur Verfolgung des Orientierungsvorgangs der Lamellen verwendet werden. Eine solche Anpassung durch ein biexponentielles Modell ist in Abbildung 4.41 für G'' dargestellt. Es handelt sich um die Orientierungsexperimente, deren Verlauf von $I_{3/1}$ in Abbildung 4.40 angenähert wurde. Die Änderung der Anpassungsparameter für G' und G'' von Orientierungsexperimenten mit unterschiedlichem γ_0 sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

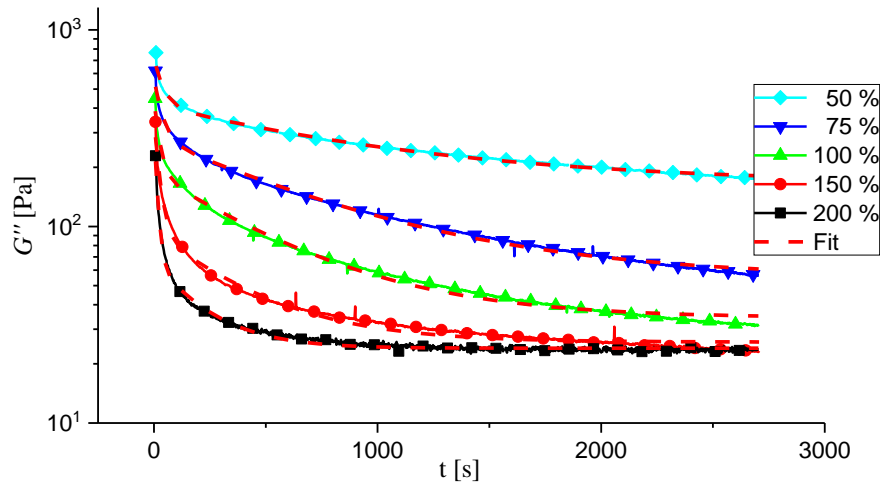


Abbildung 4.41: Anpassung von G'' der Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) durch Gleichung 4.15 ($T = 180$ °C, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma_0 = 25, 50, 75, 150, 200$ %, $t = 2700$ s).

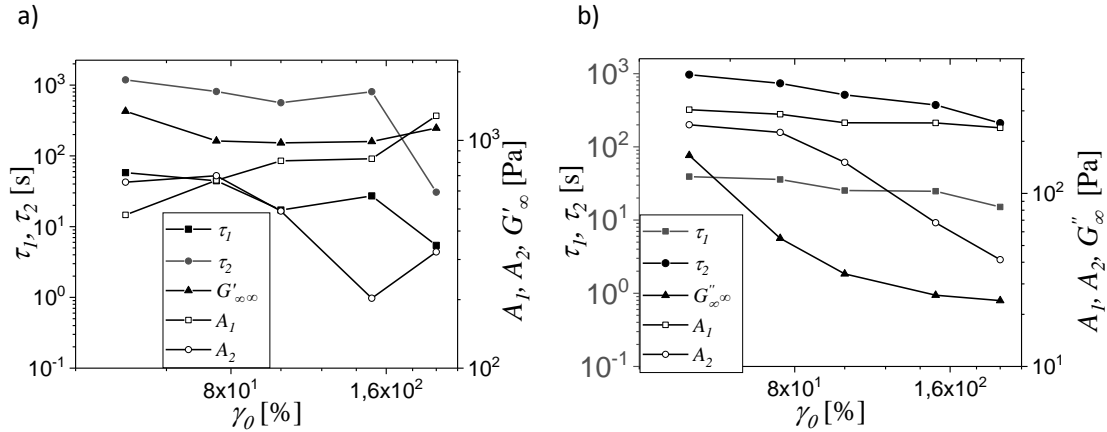


Abbildung 4.42: Anpassungsparameter von G' (a) und G'' (b) in Orientierungsexperimenten mit PS(8,4)P2VP(8,6) ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $\gamma_0 = 25, 50, 75, 150, 200 \text{ } \%$, $t = 2700 \text{ s}$) durch Gleichung 4.15. Die ähnlichen Verläufe von G' und G'' spiegeln sich in einer ähnlichen Deformationsabhängigkeit der Parameter.

Das Modell zur Beschreibung von $I_{3/1}$ kann auch die zeitliche Evolution von G' und G'' beschreiben. Bei den Parametern zeigen sich ähnliche Abhängigkeiten wie bei der Anpassung von $I_{3/1}$, so sinken die Parameter τ_1 , τ_2 und $I_{3/1,\infty}$ (bzw. G'_∞ oder G''_∞) mit Zunahme von γ_0 . Die Parameter A_1 und A_2 divergieren, wie im Fall der Beschreibung der Evolution von $I_{3/1}$, mit steigendem γ_0 .

Quantitativer Vergleich der empirischen Modelle

Zu einem quantitativen Vergleich der vorgestellten Anpassungsmodelle wurden Verläufe von $I_{3/1}$ mit nur einer geringen und mit einer starken Änderung zu Beginn der Orientierungsexperimente durch diese Modelle beschrieben. Solche Anpassungen durch eine gestreckte Exponentialfunktion (**Modell 1**) und eine um einen linearen Term erweiterte Exponentialfunktion (**Modell 2**) waren bereits in Abbildung 4.38 dargestellt. Dieser Vergleich wird nun durch das biexponentielle Modell (**Modell 3**) erweitert und quantifiziert. Zur Quantifizierung der Anpassung an die experimentellen Daten wurde das Residuum bzw. dessen Betrag verwendet. Das Residuum R_{an} definiert den Anteil der Variabilität, der durch das jeweilige Modell nicht erklärt werden kann. Es wird durch die Subtraktion der Anpassungsfunktion $f_{an}(x)$ von den experimentellen Daten d_{ex} berechnet.

$$R_{an} = d_{ex} - f_{an}(x) \quad (4.16)$$

Der Betrag der Residuen der Anpassung an $I_{3/1}$ bei der Kegel-Platte Geometrie sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

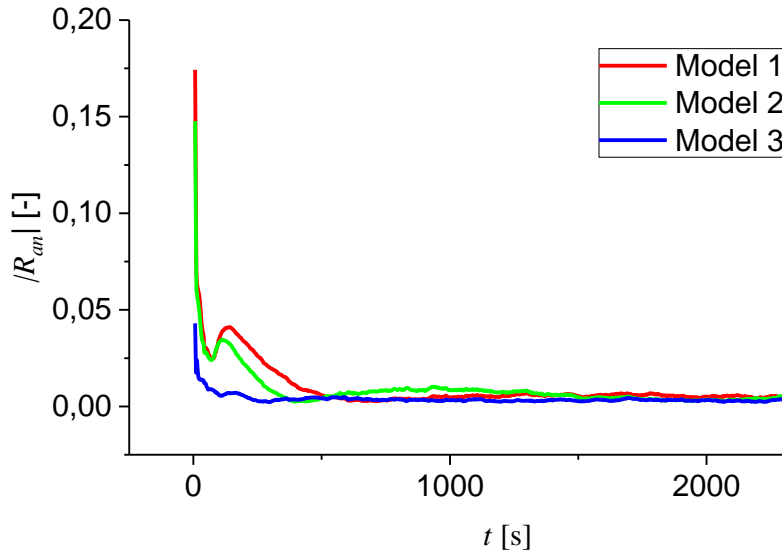


Abbildung 4.43: Betrag der Residuen der Anpassung an $I_{3/1}$ durch die drei beschriebenen Modelle. Wie bereits in Abbildung 4.38 qualitativ zu erkennen, zeigen die Modelle 1 und 2 besonders zu Beginn und gegen Ende der Orientierungsexperimente Schwächen. Das Modell 3 kann die experimentellen Daten über den gesamten Verlauf der Experimente genauer annähern.

Modell 1 und 2 beschreiben geringe Änderungen von $I_{3/1}$ indem die experimentellen Werte durch die Anpassungskurve mehrfach geschnitten werden, wobei dies bei Modell 2 weniger deutlich ausgeprägt ist. Bei $\gamma_0 = 200\%$ sind die Abweichungen der Modelle 1 und 2 und der experimentellen Daten in den ersten 500 s besonders ausgeprägt. Das Modell 3 kann die experimentellen Daten über den gesamten Verlauf der Experimente mit vergleichsweise geringen Abweichungen beschreiben. Zum Vergleich der Abweichungen, wurde das Integral von $\sqrt{R_{an}^2}$ in Tabelle 4.5 gegenübergestellt. Bei langsam stattfindenden Orientierungsvorgängen ($\gamma_0 = 50\%$) besitzt Modell 2 eine Abweichung zu experimentellen Werten, die $\approx 2/3$ der Abweichung von Modell 1 entspricht. Die Abweichung des Modells 3 entspricht sogar nur $\approx 1/3$ der Abweichung des Modells 1. Im Fall eines schnell

stattfindenden Orientierungsvorgangs ($\gamma_0 = 200\%$) sind diese Unterschiede weniger stark ausgeprägt.

Tabelle 4.5: Quantitativer Vergleich der drei Modelle durch $\sqrt{R_{an}^2}$. In allen Fällen handelt es sich um Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) mit einer KP Kombination bei $T = 180\text{ °C}$, $\omega_1/2\pi = 1\text{ Hz}$ über $t = 2700\text{ s}$. Modell 1 und Modell 3 können physikalisch begründet werden, wohingegen Modell 2 für lange Zeiten zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen führt ($I_{3/1}(t) < 0$ für $t \rightarrow \infty$).

γ_0 %	Modell 1	Modell 2	Modell 3
50	31,98	15,67	7,91
200	23,18	21,56	9,80
freie Parameter	3	4	5
Gleichung	4.13 (S. 104)	4.14 (S. 105)	4.15 (S. 107)

Zunahme von $I_{3/1}$ über dessen Ausgangswert

Bei bestimmten experimentellen Parametern kommt es zu einer Zunahme von $I_{3/1}$ während andere Observablen wie G' und G'' sinken. Bisher wurden solche Experimente in den kinetischen Untersuchungen nicht berücksichtigt, da der zeitliche Verlauf von $I_{3/1}$ hier nicht durch die beschriebenen Modelle angenähert werden kann und eine Beschreibung dieser Verläufe rein deskriptiv wäre. Ein Modell, bei dem allmählich verschwindende Korngrenzen für den zeitlichen Verlauf von $I_{3/1}$ verantwortlich sind, steht im Widerspruch zu den Beobachtungen steigender und sinkender Verläufe von $I_{3/1}$.

Allgemein steigt die Tendenz zu einer Zunahme von $I_{3/1}$ mit sinkender Temperatur, mit sinkendem ω_1 und mit sinkendem γ_0 . Bei dem Übergang des fallenden Verlaufs von $I_{3/1}$ zum steigenden Verlauf, kommt es zu Mischformen beider Verläufe. So steigt $I_{3/1}$ nahe dieses Übergangs zuerst an und zeigt dann nach einem Maximum einen den zuvor beschriebenen Experimenten ähnlichen Verlauf.

Eine mögliche Erklärung für unterschiedliche Verläufe von $I_{3/1}$ sind unterschiedliche Orientierungen der Lamellen, wie es zuvor bereits in der Literatur beschrieben wurde[44, 97]. Jedoch kam es in den beschriebenen Experimenten zu einer Orientierung und einer anschließenden Umorientierung der Lamellen. Der Wert von $I_{3/1}$

am Ende des in der Literatur beschriebenen Experimentes war jedoch niedriger als zu dessen Anfang.

Wie in Abbildung 4.44 zu sehen ist der Verlauf von $I_{3/1}$ nicht einfach mit unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen der Lamellen korrelierbar. Dielektrische Messungen zeigen anhand zueinander gegensätzlichen zeitlichen Evolutionen von ε'' im Fall der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) eine senkrechte und im Fall der Probe PS(14,7)P2VP(14,1) eine parallele Orientierung der Lamellen an, wobei in beiden Fällen ein abnehmendes $I_{3/1}$ zu beobachten ist. Hinzu kommt, dass $I_{3/1}$ einer zuvor deorientierten Probe (durch Erhitzen auf $T > T_{ODT}$) über den Anfangswert steigen kann.

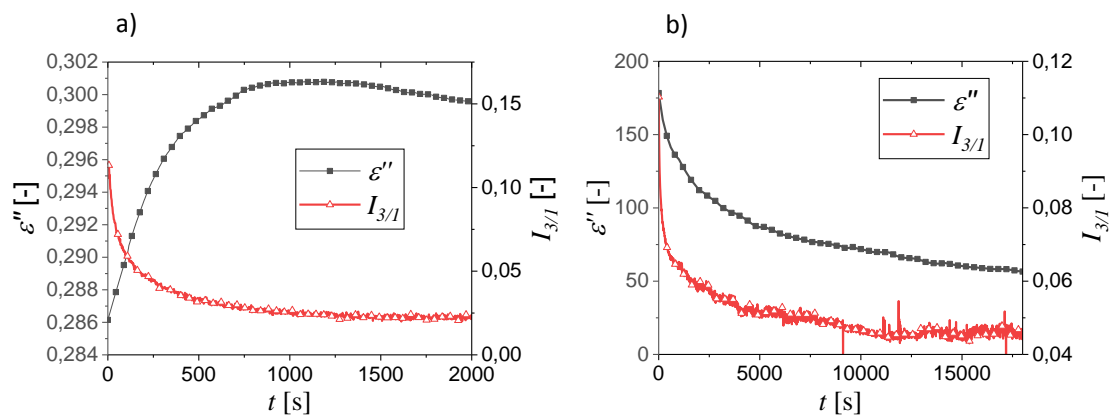


Abbildung 4.44: Die Evolutionen von $I_{3/1}$ und ε'' zeigen im Fall von PS(8,4)P2VP(8,6) (a)) ($\gamma_0 = 150$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $T = 200$ °C) einen zueinander inversen Verlauf und im Fall von PS(14,7)P2VP(14,1) (b)) ($\gamma_0 = 100$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $T = 180$ °C) einen gleichgerichteten Verlauf. Eine direkte Korrelation des Verlaufs von $I_{3/1}$ mit der räumlichen Ausrichtung der Lamellen ist somit ausgeschlossen.

Bei genauerer Betrachtung kann man erkennen, dass es im Fall einer Zunahme von $I_{3/1}$ zu einer Streuung der Daten kommt. Im folgenden Abschnitt wird auf einen möglichen Ursprung streuender Daten eingegangen.

4.8.2 Oszillationen in Orientierungsexperimenten

Erklärung der Oszillationen

In den kombinierten Techniken Rheo-SAXS und Rheo-Dielektrik können bei bestimmten experimentellen Bedingungen Oszillationen des Streusignals bzw. dielektrischer Größen wie dem dielektrischen Verlust ε'' erzeugt werden. Mögliche experimentelle Fehler, die zu periodischen Signaländerungen führen können, werden im experimentellen Teil dieser Arbeit diskutiert (Abschnitt 6.4.1, Seite 158).

Die Oszillationen besitzen einen ähnlichen Ursprung wie Schwebungen, bei denen eine Superposition zweier Schwingungen mit leicht unterschiedlichen Frequenzen zu einer Schwingung mit periodisch variierender Amplitude A_r kommt (siehe Abbildung 4.45; $A_r = A_1 + A_2$)[155]. Die Frequenz der Einhüllenden ergibt sich dabei aus den Frequenzen ω_1 und ω_2 als $\omega_r = \frac{|\omega_2 - \omega_1|}{2}$

Jedoch handelt es sich in den rheologischen Experimenten um keine Schwebung, da hier nicht mehrere Signale addiert werden. Es liegt eine periodische Veränderung in der Diblockcopolymerschmelze, hervorgerufen durch eine periodische, mechanische Deformation vor, die zu bestimmten Zeiten detektiert wird.

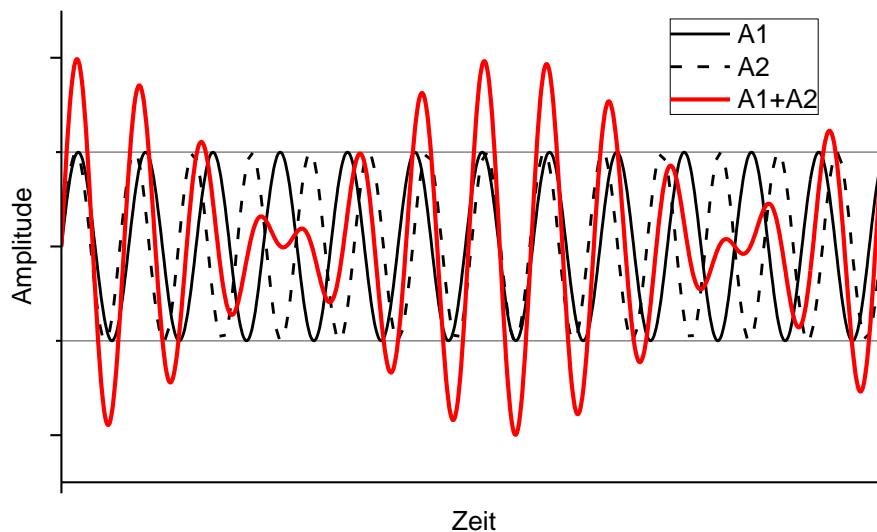


Abbildung 4.45: Schematische Darstellung einer Schwebung: Die Superposition von Schwingung 1 mit Amplitude 1 (A_1) und Schwingung 2 mit Amplitude 2 (A_2) resultiert in einem Signal mit periodischer Amplitudenänderung. Das Maximum der resultierenden Amplitude ergibt sich als Summe der Amplituden A_1 und A_2 .

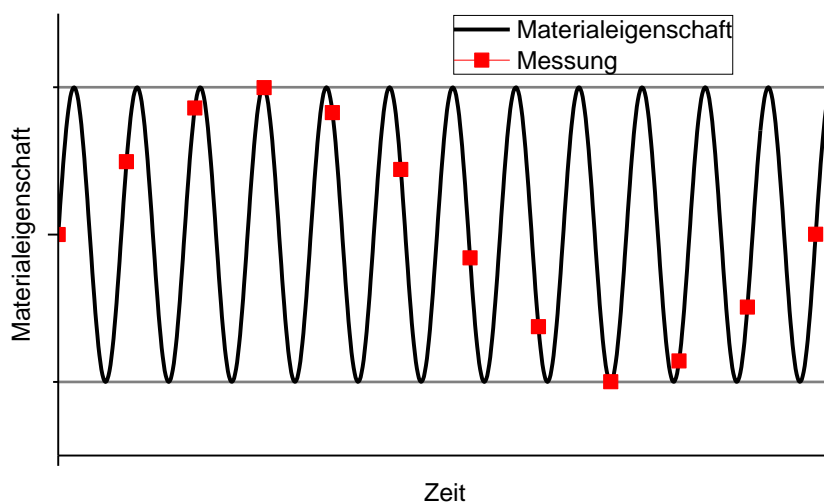


Abbildung 4.46: Eine sich periodisch ändernde Materialeigenschaft wird zu bestimmten Zeiten gemessen. Diese Messpunkte, die sich zu einem periodischen Signal zusammensetzen besitzen dabei eine Amplitude, die alleine durch die Änderung der Materialeigenschaft diktiert wird.

Die Oszillationen der Messsignale können somit vereinfacht wie in Abbildung 4.46 erklärt werden. Bei tatsächlichen Messsignalen finden die Messungen nicht zu einem infinitesimal kurzen Zeitpunkt statt, weswegen die erhaltenen Signale immer eine Mittelung über einen Zeitraum darstellen und eine Veränderung der Materialeigenschaften (z.B. Fähigkeit Röntgenstrahlen zu streuen) durch Mittelung geringer als die eigentliche Veränderung detektiert wird. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf den Experimentaltel verwiesen (Abschnitt 6.4.2, Seite 159)

Oszillationen am Beispiel Rheo-SAXS

Bei der Integration der Streuintensität I in Rheo-SAXS Orientierungsexperimenten entlang des Winkels θ , wie es in Abbildung 4.47 dargestellt ist, können Oszillationen von $I(\theta)$ festgestellt werden.

Eine Integration von I wie sie in Abbildung 4.47 dargestellt ist, führt bei einer Anregungsfrequenz $\omega_1/2\pi = 1$ Hz und einem Unterschied zur Frequenz der Streuexperimente von etwa 5 ms zu etwa 9,5 beobachtbaren Schwankungen in $I(\theta)$. Für die Ermittlung der Daten einer Oszillation werden $\frac{t_A}{t_M}$ Sekunden benötigt (z.B. $\frac{1s}{5 \cdot 10^{-3}s} = 200$ s), wobei t_A der Zeit einer Anregungsperiode und t_M die Zeit einer

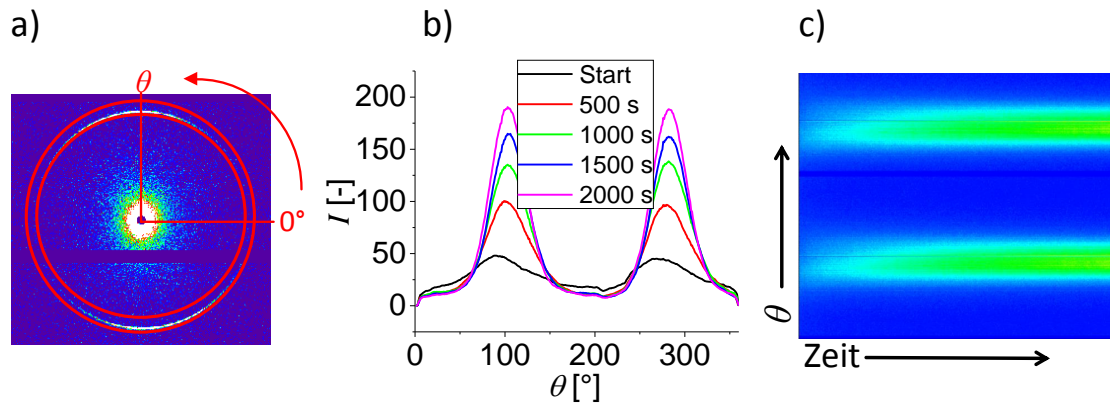


Abbildung 4.47: Auswertung der Rheo-SAXS Daten: a) Die Streuintensität I wird entlang des Winkels θ integriert. b) Es wird ein winkelabhängiges I zu verschiedenen Zeiten des Orientierungsvorgangs erhalten. c) Die einzelnen 1D-Darstellungen setzen sich zu einem zeitlichen, winkelabhängigen Verlauf von I zusammen. Gezeigt ist das Orientierungsexperiment LAOS 3 aus Tabelle 4.6 (Seite 118).

Messperiode entspricht.

Experimentelle Fehler können für diese Oszillationen, wie im Experimententeil näher ausgeführt wird (Abschnitt 6.4.1, Seite 158), ausgeschlossen werden. Dies kann zudem durch die Betrachtung des Experiments mit zwei Streuexperimenten pro Sekunde geschehen. Hierbei wird ein zeitlicher Verlauf von $I(\theta)$ wie in Abbildung 4.48 beobachtet, bei dem ein lokales Maximum von $I(\theta)$ und ein lokales Minimum von $I(\theta)$ alternierend detektiert werden. Durch zwei Messungen während eines Anregungszyklus werden Messungen, wie in Abbildung 4.49 dargestellt, jeweils zu einem Zeitpunkt maximaler und minimaler Orientierung durchgeführt.

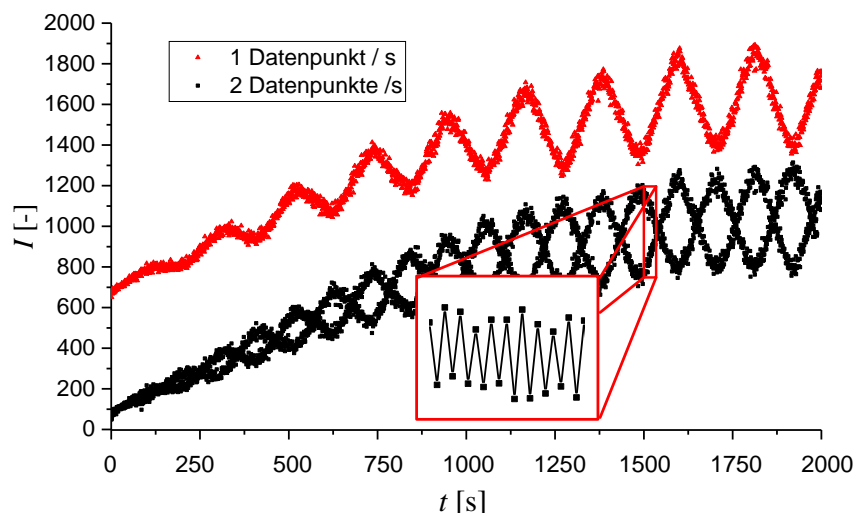


Abbildung 4.48: Streuintensität $I(\theta)$ am Maximum für ein Orientierungsexperiments der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) ($T = 200\text{ °C}$, $\gamma_0 = 150\%$, $\omega_1/2\pi = 1\text{ Hz}$, $t = 2000\text{ s}$). Bei einer Aufnahmefrequenz von 1 Hz ergibt sich das in Abbildung 4.46 (Seite115) beschriebene und bei 2 Hz das in Abbildung 4.49 (Seite118) beschriebene Bild. Der Ausschnitt ($t = 1560\text{-}1570\text{ s}$) zeigt, dass die Daten bei einer Aufnahmefrequenz von 2 Hz zwischen zwei Harmonischen alternieren. Zur besseren Lesbarkeit wurden $I(\theta)$ der Messung mit 1 Hz um +600 verschoben.

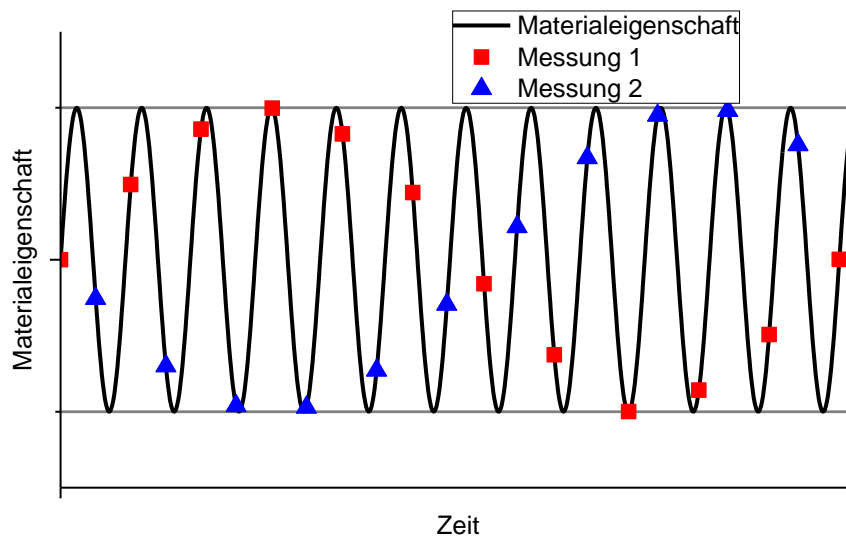


Abbildung 4.49: Wie in Abbildung 4.46 wird eine sich periodisch ändernde Materialeigenschaft zu bestimmten Zeiten gemessen, wobei sich die Messpunkte zu einem sich periodisch ändernden Signal zusammensetzen. Bei zwei äquidistanten Messungen pro Periode ergibt dies das dargestellte Signal, was wie in Abbildung 4.48 experimentell erhalten wird.

Quantitative Auswertung der Oszillationen

Die Schwankungen der Streuintensität $I(\theta)$ wurde für die in Tabelle 4.6 aufgeführte Orientierungsexperimente quantitativ gegenübergestellt.

Tabelle 4.6: Parameter der Rheo-SAXS Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) über 2000 s.

Name	Temperatur °C	γ_0 %	$\omega_{rheo}/2\pi$ Hz
LAOS 1	180	50	1
LAOS 2	180	150	1
LAOS 3	180	50	4
LAOS 4	200	150	1

Zum quantitativen Vergleich der Schwankung der Streuintensitäten ($= \Delta I$) wurde die überlagernde Zunahme von $I(\theta)$, wie im Experimentaltail genauer beschrieben,

subtrahiert (Abschnitt 6.4.2, Seite 159). Mit den Daten der Standardabweichung der Maxima der Streuintensität entlang des Winkels θ ($\sigma(\theta)$) wurde ähnlich verfahren wie mit $I(\theta)$.

Die Oszillationen von $\sigma(\theta, t)$ ($=\Delta\sigma(\theta, t)$) sind weniger stark ausgeprägt als die der Streuintensität $I(\theta, t)$, jedoch besitzen sie die selbe Periodizität wie die Oszillationen in $I(\theta, t)$, sind zu diesen allerdings um eine halbe Periode versetzt. Die Antikorrelation von $\Delta I(\theta, t)$ und $\Delta\sigma(\theta, t)$, die in Abbildung 4.50 dargestellt ist, zeigt, dass zu Zeitpunkten, in denen ein großer Teil der Lamellen in Strahlrichtung liegt (= Maximum von $I(\theta, t)$), diese Lamellen größtenteils entlang der Scherrichtung orientiert sind (=geringes $\sigma(\theta, t)$ und Lage von $I_{max}(\theta, t)$). Während eines Deorientierungsvorgangs drehen sich Anteile dieser Lamellen aus der Scherrichtung und aus der Strahlrichtung. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Zerfall der Lamellen, wie er in der Computersimulation beschrieben wird (Abschnitt 4.7.2) und bei dem die Vektoren senkrecht der Grenzflächen in alle Raumrichtungen zeigen.

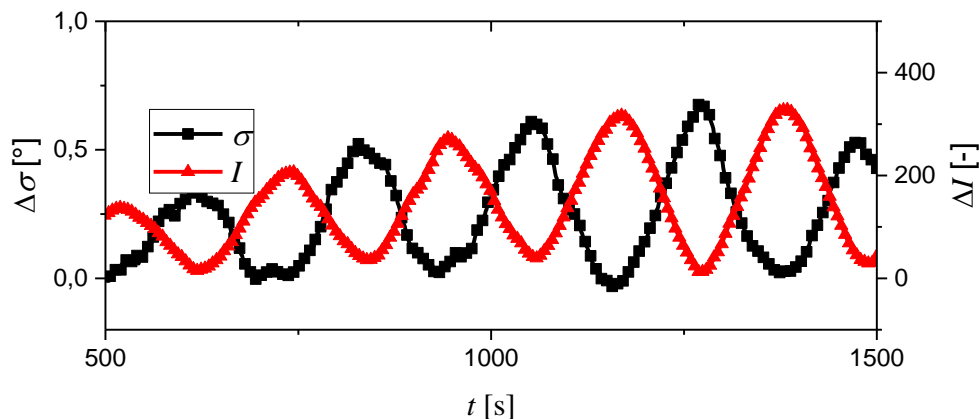


Abbildung 4.50: Die Größen $\Delta I(\theta, t)$, die den Anteil der in Strahlrichtung orientierter Lamellen angibt, und $\Delta\sigma(\theta, t)$, die deren Verteilung beschreibt, zeigen eine Antikorrelation. Somit liegen die Lamellen entweder in Strahlrichtung und zueinander parallel vor, oder Anteile der Lamellen drehen sich aus der Strahlrichtung, während sich die Autokorrelation ihrer Orientierung reduziert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Zerfall der Lamellen während der Umorientierung, wie er von der Computersimulation vorhergesagt wird (Abschnitt 4.7.2, Seite 85).

Neben den Schwankungen entlang θ können Schwankungen entlang $q(t)$ beobachtet werden. Eine Erklärung der Oszillation entlang q liegt in einer periodischen Änderung des Winkels der Lamellen zum Röntgenstrahl. Eine periodische Änderung

der Langperiode L kann zudem aus einer periodischen Änderung der Dichte ρ der Polymerschmelze resultieren. In der Simulation des Übergangs eines Polymerkorns aus der nicht stabilen Orientierung in die stabile, wird in Abschnitt 4.8.3 (Seite 126) gezeigt werden, dass Orientierungsvorgänge unter oszillatorischer Deformation mit einer periodischen Änderung der Molekülausdehnung einhergehen. In Abbildung 4.51 sind die zeitlichen Verläufe von $\Delta I(\theta, t)$, $\Delta\sigma(\theta, t)$ und $\Delta q(t)$ über den gesamten Verlauf des Orientierungsexperiments LAOS 4 gegenübergestellt, wobei auffällig ist, dass die Amplituden der Schwankungen über die Dauer des Orientierungsexperiments variieren. In Abbildung 4.51 sind im Zeitraum $500 \text{ s} < t < 1150 \text{ s}$ die Oszillationen von ΔI , $\Delta\sigma$ und Δq ausreichend ausgeprägt um diese vergleichen zu können. In diesem zeigen ΔI und $\Delta\sigma$ die bereits beschriebene Antikorrelation und q zeigt einen zu σ ähnlichen Verlauf. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Polymerketten ebenso wie die Lamellen durch eine hohe Deformation ausgerichtet werden, wodurch sich deren Dichte leicht erhöht. Bei Polymerketten geschieht dies schneller, weswegen hier ein Maximum der Oszillationen gegen Beginn des Experiments zu beobachten ist ($t \approx 410 \text{ s}$), wohingegen das Maximum der Oszillationen von $\Delta\sigma$ erst bei $t \approx 1270 \text{ s}$ zu beobachten ist. Ein Phasenversatz von $\Delta\sigma$ und Δq von $\approx 90^\circ$ zu späteren Zeiten des Experiments ($1500 \text{ s} < t < 2000 \text{ s}$) ist hierdurch jedoch nicht zu erklären.

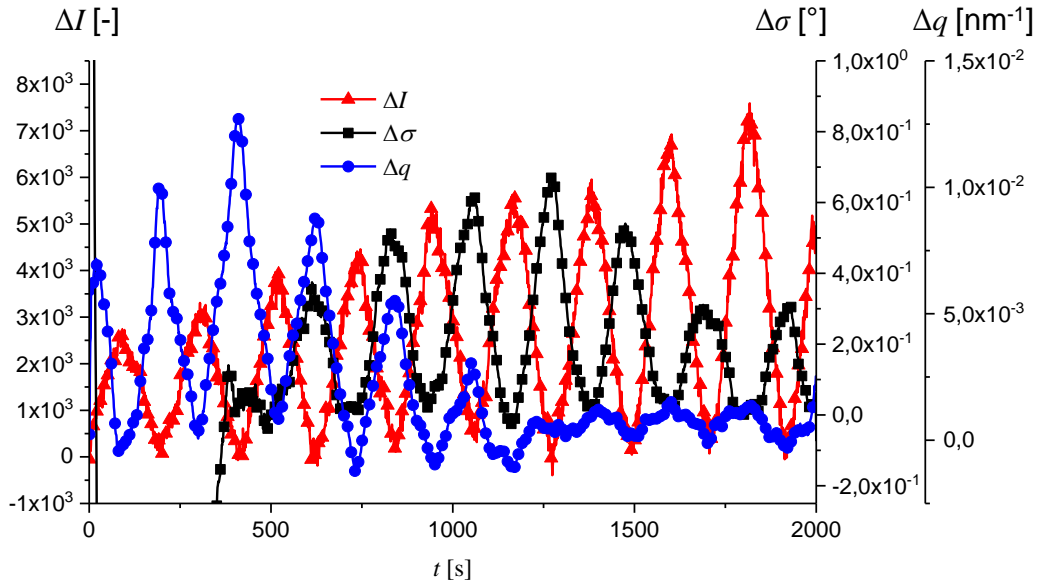


Abbildung 4.51: Die Änderung der Streuintensität $\Delta I(\theta, t)$ und die Änderung der Standardabweichung entlang θ $\Delta\sigma(\theta, t)$ zeigen wie in Abbildung 4.50 ein einander entgegengesetztes und $q(t)$ ein zu $\sigma(\theta, t)$ ähnliches Verhalten, was mit einer Orientierung der Polymerketten erklärt werden kann, wovon $q(t)$ bei $t > 1150$ s allerdings abweicht. Die Größen $\Delta\sigma(\theta, t)$ und $\Delta q(t)$ zeigen Maxima der Einhüllenden zu unterschiedlichen Zeiten des Orientierungsexperiments.

Ein Vergleich der Experimente LAOS 1, LAOS 2 und LAOS 4 zeigt, dass sich die wie in Gleichung 4.17 definierte prozentuale Reorientierung \mathbb{R} bei allen Experimenten in einem Bereich von 12 - 41 % bewegt. Hierzu wurden die Minima ($I_{Min}(\theta, t)$) und die Maxima ($I_{Max}(\theta, t)$) von $I(\theta, t)$ angepasst und so die Funktionen $f(I_{Min})$ bzw. $f(I_{Max})$ erhalten.

$$\mathbb{R} = 100 - \frac{f(I_{Min})}{f(I_{Max})} \cdot 100 \quad (4.17)$$

Ein Vergleich von LAOS 1 ($\gamma_0 = 50$ %) und LAOS 2 ($\gamma_0 = 150$ %) zeigt, dass γ_0 (bzw. γ_{lokal}) der Deorientierung entgegenwirkt (\mathbb{R} von 26 % zu 12 %). Der Vergleich von LAOS 2 ($T = 180$ °C) und LAOS 4 ($T = 200$ °C) zeigt, dass die Reorientierung mit der Temperatur stark zunimmt (\mathbb{R} von 12 % zu 41 %). Auffällig ist die den anderen Experimenten gegensätzliche Zunahme von \mathbb{R} bei LAOS 4. Eine absolute Zunahme der Amplitude von $\Delta I(\theta, t)$ ist in allen Experimenten zu beobachten, da

in allen Lamellen in Strahlrichtung orientiert werden und so $I(\theta)$ erhöhen.

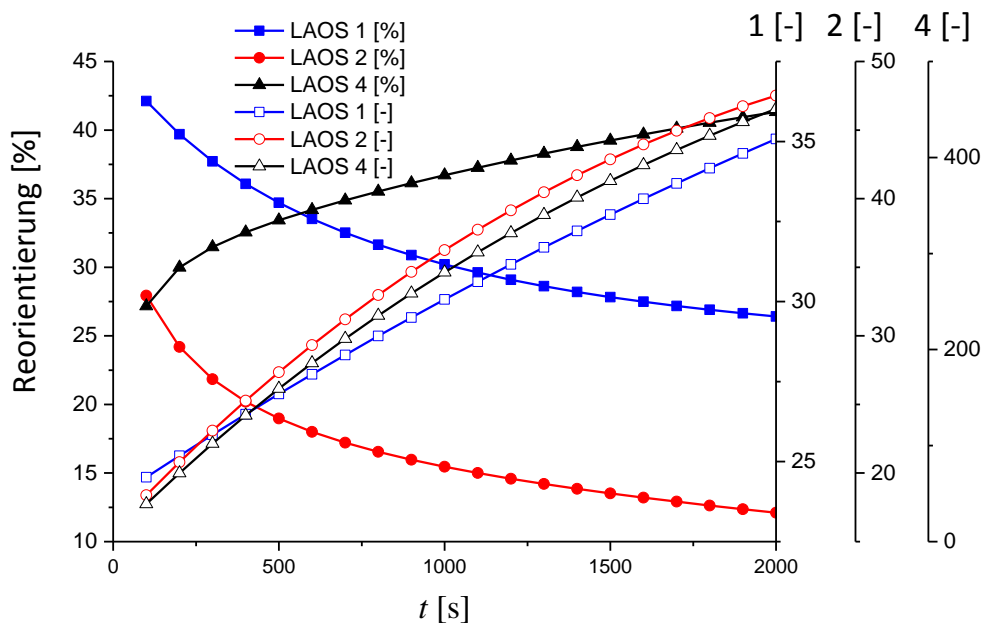


Abbildung 4.52: Gegenüberstellung der prozentualen und absoluten Reorientierung \mathbb{R} in den Orientierungsexperimenten der Probe PS(8,4)P2VP(8,6), die in Tabelle 4.6 genauer beschrieben sind. \mathbb{R} wurde anhand $\Delta I(\theta)$ durch Gleichung 4.17 auf Seite 121 ermittelt. Die Schwankungen der Streuintensität nehmen mit zunehmender senkrechter Ausrichtung der Lamellen in allen Experimenten zu (offene Symbole). Die auf die Gesamtintensität bezogenen prozentualen Schwankungen von $I(\theta, t)$ (vgl. Gleichung 4.17) nehmen bei dem Versuch LAOS 4 sogar während des Experiments zu (geschlossene Symbole).

Durch Rheo-dielektrische Messungen können den in der Rheo-SAXS Kombination ähnliche Oszillationen erzeugt werden. Jedoch sind diese wegen der Natur des erhaltenen Signals (gemittelt über die gesamte Probe) nicht quantitativ mit denen der Rheo-SAXS Kombination vergleichbar. Ein Beispiel von Reorientierungsvorgängen, die anhand von $\varepsilon''(\omega, t)$ verfolgt werden können, ist in Abbildung 4.53 gegeben. In dem dargestellten Experiment wurden dieselben Parameter wie im Rheo-SAXS Experiment LAOS 4 verwendet ($T = 200$ °C, $\gamma_0 = 150$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz), jedoch sind die beobachteten Schwankungen deutlich geringer ausgeprägt ($\mathbb{R} \approx 3$ % anstatt $\mathbb{R} \approx 41$ %, Faktor 14). Dieser Unterschied kann zum Einen durch die Mittelung über die gesamte Probe erklärt werden. So werden 60,5 % der Probe mit einem

γ_{lokal} deformiert, dass geringer als das γ_{lokal} des Rheo-SAXS Experiments ist. Zum Anderen hängt $\varepsilon''(\omega, t)$ von den Dipolmomenten entlang der Polymerketten ab und ist somit nur indirekt von der Orientierung der Lamellen, die diese beeinflussen kann, abhängig. Ein weiterer Einfluss auf \mathbb{R} liegt im Zeitintervall Δt , über das in der dielektrischen Messung bzw. dem Streuexperiment gemittelt wird (siehe Abschnitt 6.4.2, Seite 159).

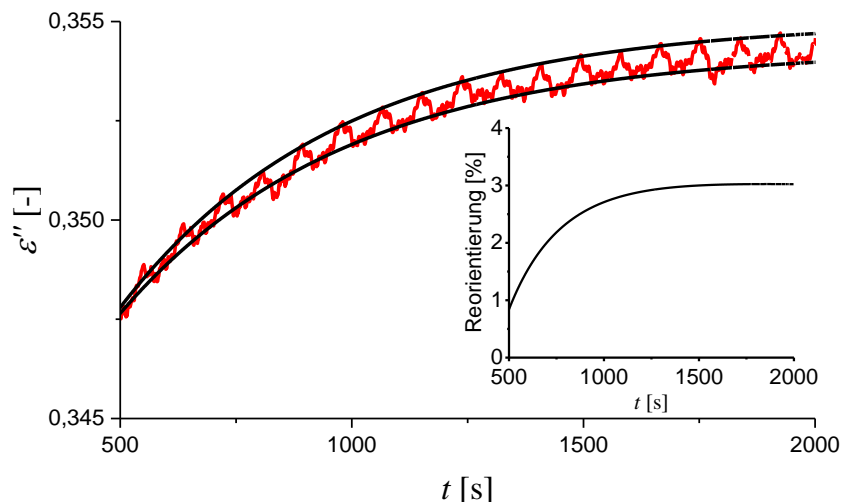


Abbildung 4.53: Dielektrische Messungen zeigen Oszillationen in u.a. $\varepsilon''(\omega, t)$ ($T = 200$ °C, $\gamma_0 = 150$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\omega_{\text{diel}} = 10^7$ Hz). Diese sind mit ≈ 3 % um einen Faktor von etwa 14 schwächer ausgeprägt als in Rheo-SAXS Experimenten (\mathbb{R} von $I \approx 41$ % bei identischen experimentellen Parametern), was auf eine Messung der gesamten Probe, die Abhängigkeit von der Polymerkettenorientierung (\neq Lamellenorientierung) von $\varepsilon''(\omega, t)$ und mittelungseffekte über unterschiedliche Zeitintervalle Δt zurückzuführen ist.

4.8.3 Simulation von Übergängen unter oszillatorischer Deformation

Bis zu dieser Stelle wurden alle Computersimulationen unter einfacher Deformation durchgeführt. In diesem Abschnitt werden Simulationen mit oszillatorischer Deformation betrachtet. Hierfür wird die RNEMDS mit einer sinusförmigen Deformationsspannung durchgeführt. Die maximale Deformationsspannung ist so gewählt, dass der schnelle Übergang erwartet wird. Die Frequenz f wird variiert

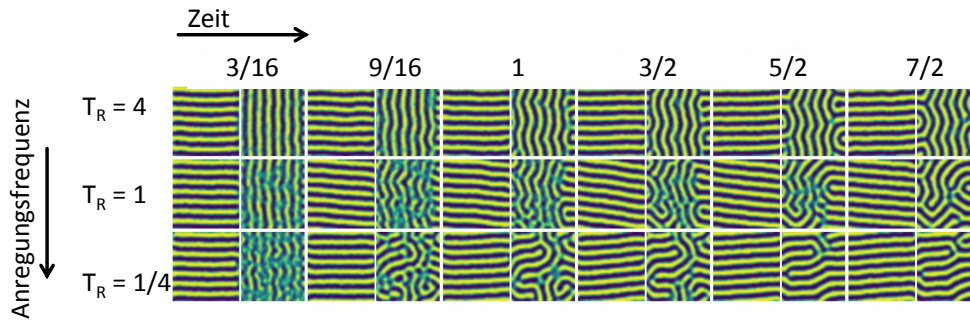


Abbildung 4.54: Zeitliche Evolution der Konfigurationen bei den Frequenzen $fT_R = 4$, $fT_R = 1$ und $fT_R = 1/4$. Die obenstehenden Zahlen zeigen die Zeitpunkte zu der Momentaufnahmen in Bezug zur Relaxationszeit T_R . Obwohl eine maximale Scherrate den Zerfall der nicht stabil orientierten Lamellen fördert, kann dies nur bei der niedrigsten Frequenz $fT_R = 1/4$ tatsächlich beobachtet werden. Bei höheren Frequenzen zeigen sich Ähnlichkeiten zu dem langsameren Mechanismus durch Schrumpfen. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

und die resultierenden Dynamiken untersucht.

Abbildung 4.54 zeigt die zeitliche Kompositionsentwicklung für drei verschiedene Frequenzen. Für die höchste Frequenz $fT_R = 4$ kann der erwartete Zerfall der Lamellen nicht beobachtet werden. Stattdessen wellen sich die Lamellen und formen Halbkreise und entwickeln sich weiter zu Lamellen in einer instabilen Orientierung. Obwohl die maximale Frequenz einen Zerfall der Lamellen erlauben würde, wird die Dynamik eines langsamen Schrumpfens wie bei Mechanismus 2 beobachtet. Nur bei einer weiteren Reduktion der Frequenz zu $fT_R = 1$ kann ein Zerfall der Lamellen beobachtet werden. Allerdings findet selbst unter diesen Bedingungen der Prozess nicht vollständig statt. Stattdessen ist bei $t = T_R$ die instabile Orientierung präsenter als bei $t = 9/16T_R$.

Trotz des beginnenden Zerfalls der Lamellen ist die Dynamik immer noch ähnlich der eines langsamen Schrumpfens. Bei der niedrigsten Frequenz $fT_R = 1/4$ wird der Zerfall der Lamellen, gefolgt von deren Neubildung in der stabilen Orientierung und der anschließenden Defektauslöschung beobachtet.

Eine mögliche Interpretation der Beobachtung liegt darin, dass die Oszillationsperi-

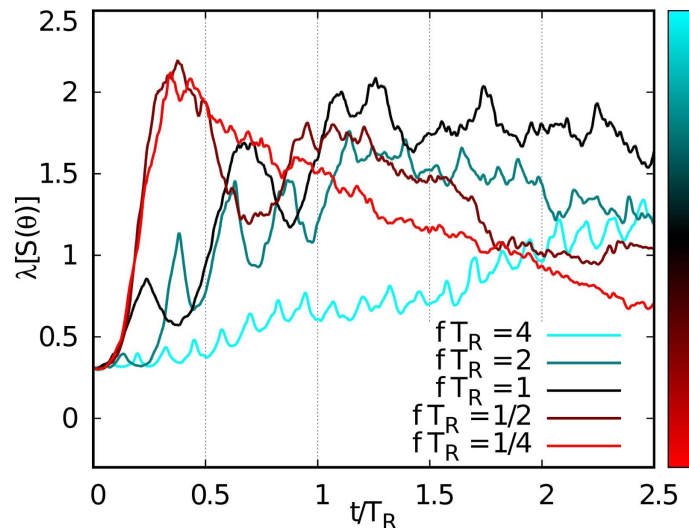


Abbildung 4.55: Diversität λ für die Simulation des Orientierungsvorgangs unter oszillatorischer Deformation. Die Diversität λ (vgl. Gleichung 4.10 auf Seite 97) ist nur für die nicht stabile Hälfte der Simualtionsbox berechnet worden. Bei der niedrigsten Frequenz wird der schnelle Orientierungsmechanismus beobachtet. Bei höheren Frequenzen ist dieser deutlich verlangsamt und oszilliert stärker mit der Anregungsfrequenz. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

ode mit großer Deformationsspannung nicht lang genug dauert um die Lamellen vollständig zu zersetzen. Stattdessen beginnt die Zersetzung nur ansatzweise und bei abnehmendem $\dot{\gamma}$ im zweiten Teil der Oszillation reicht diese nicht aus und die vorherige, nicht stabile Orientierung kann sich zurückbilden. Für mittlere Frequenzen führt dieser Zerfall zur Bildung der stabilen Orientierung an der Korngrenze, aber die Dynamik ist dennoch die eines schrumpfenden Polymerkorns. Folglich skaliert die Orientierungszeit mit der Korngröße.

Um dies weiter zu untersuchen, kann der azimutale Strukturfaktor $S(\theta)$ bzw. die durch die zuvor eingeführte (Gleichung 4.10) Diversität λ verwendet werden. Abbildung 4.55 zeigt den Verlauf von λ für fünf verschiedene Frequenzen. Für die niedrigste Frequenz wird der Verlauf des schnellen Übergangs beobachtet: Ein schnelles Ansteigen von λ zu einem Maximum, was den Zerfall der Lamellen durch einen flachen Wert von $S(\theta)$ zeigt. Dies wird gefolgt vom einem langsamen Absinken von λ , was mit der Reorientierung der Lamellen in der stabilen Orientierung zusammenhängt und zu einem peakförmigen $S(\theta)$ führt.

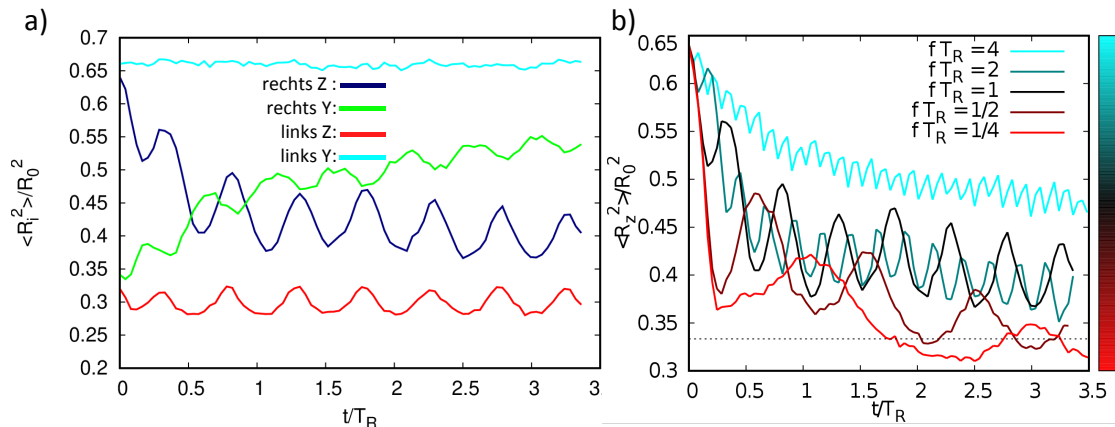


Abbildung 4.56: Zeitlicher Verlauf der Komponenten des End-zu-End Abstands senkrecht zur Scherrichtung. a) Alle Raumrichtungen in der stabilen und nicht stabilen Hälfte der Simulationsbox für die Frequenz $fT_R = 1$ sind dargestellt. b) Die Frequenz wird variiert und nur die Z-Komponente $\langle R_{ez}^2 \rangle$ der nicht stabilen Seite ist dargestellt. Die Grafik ist entnommen aus Quelle [148].

Eine Erhöhung der Frequenz verhindert dieses Verhalten. Zuerst steigt λ so wie bei der niedrigsten Frequenz, mit der Umkehrung der Scherrichtung sinkt λ jedoch wieder. Dies ist konsistent mit der Interpretation, dass der lamellare Zerfall während einer Oszillation nicht vollständig stattfinden kann. Bei der höchsten Frequenz ist dieser Effekt stark ausgeprägt: Bei jeder Oszillation kann nahezu der gesamte Zerfall der lamellaren Ordnung umgekehrt werden. Die Diversität λ oszilliert mit der Anregungsfrequenz und steigt langsam mit der Dynamik des langsamen Schrumpfmehanismus an. Vorerst kann festgehalten werden, dass oszillatorische Deformation sowohl in der Simulation als auch im Experiment zu beobachten sind und den Übergang von einer nicht stabilen Orientierung in die stabile verlangsamen kann. Für hohe Frequenzen kann die Art des Übergangs sogar von einem schnellen Übergang durch Zerfall der lamellaren Ordnung zu einem langsamen Übergang durch Schrumpfen der Polymerkörner wechseln.

Molekulare Orientierung In der Computersimulation hat man direkten Zugang zur Orientierung der einzelnen Moleküle, was einen Einblick in deren Kettendynamik während der Übergänge ermöglicht.

Abbildung 4.56 a) zeigt die Molekülorientierung. Die Molekülstreckung oszilliert mit der Anregungsfrequenz, wobei die Frequenz als doppelt so hoch erscheint, da die Molekülorientierung quadratisch von dieser abhängt. In der stabilen Hälfte der Simulationsbox ist die Oszillation senkrecht zur Grenzfläche $v\langle R_{ey}^2 \rangle$ verboten. Dies ist intuitiv, da die Grenzflächen die Molekülbewegung behindern. Erstaunlicher ist die Oszillation entlang der Z-Komponente des End-zu-End Abstands in der nicht stabilen Hälfte, da diese ebenfalls senkrecht zur Grenzfläche ist. Dennoch ist dies konsistent mit früheren Beobachtungen: Die zyklische Bewegung der Polymere in der nicht stabilen Orientierung destabilisieren diese. Die zyklische Bewegung dieser ist proportional zu der angewendeten Deformationsspannung. Da diese Bewegung die Grenzfläche im Fall des schnellen Übergangs destabilisiert, kontrolliert eine oszillierende Deformation den gesamten Zerfall der lamellaren Ordnung. Da die Bewegung $\langle R_{ez}^2 \rangle$ den schnellen Übergang fördert, wird diese für verschiedene Frequenzen in Abbildung 4.56 b)) genauer betrachtet. In allen Fällen wird wie erwartet eine Oszillation mit der Anregungsfrequenz beobachtet. Jedoch hängt die Amplitude der Molekülorientierung stark von der mechanischen Anregungsfrequenz ab. Bei hohen Frequenzen ist die Amplitude der Moleküle deutlich niedriger, da die Moleküle der Schubspannung für einen kürzeren Zeitraum ausgesetzt sind, bevor sie aus ihrer gestreckten Form relaxieren können falls die Amplitude nicht groß genug ist, dass dadurch ein Übergang in die stabile Orientierung initiiert werden kann. Bei höheren Frequenzen wird auf längeren Zeitskalen ein Trend der oszillierenden Kurve in Richtung des erwarteten Werts beobachtet. Diese Tendenz wird mit dem langsamen Übergang durch das Schrumpfen der Polymerkörner in Verbindung gebracht. Bei niedrigen Frequenzen schließen die Amplituden Gleichgewichtswerte anderer Übergänge mit ein und können deswegen den schnellen Übergang fördern. Nach der Zersetzung der lamellaren Ordnung kann eine Oszillation um das Gleichgewicht beobachtet werden, wie sie auch in der stabilen Hälfte der Simulationsbox zu finden ist(vgl. Abbildung 4.56 a)).

Die Beobachtungen der Molekülorientierung bei durch oszillatorische Deformation verursachten Übergängen, bekräftigt die Interpretation, dass die zyklische Bewegung der Polymere an der Grenzfläche den Zerfall der nicht stabilen Orientierung vorantreibt. Für eine detailliertere Beschreibung, sei auf den Artikel, auf dem dieser Abschnitt basiert, verwiesen ([148]).

4.8.4 Reorientierung als Ursache für $I_{3/1}$

Eine mögliche Erklärung der Plateauwerte von $I_{3/1}$ liegt in den zuvor beschriebenen Reorientierungsvorgängen, welche mit einer ständigen Veränderung der Grenzschicht zwischen den beiden Polymerblöcken während der einzelnen periodischen Deformationen einhergehen. Bereits Anhand der Streuung von $I_{3/1}$ können diese Reorientierungsprozesse erahnt werden. In Abbildung 4.57 a) ist $I_{3/1}$ für Orientierungsexperimente mit $\gamma_0 = 25\%$ bis 200% dargestellt. Zum Ermitteln der Schwankung von $I_{3/1}$ wurden die Daten im Bereich von 2000 s bis zu 2700 s , der einem Plateau nahe kommt, auf die Streuung der Werte von $I_{3/1}$ untersucht. Hierzu wurde die Standardabweichung σ als auch der Mittelwert M der Daten verwendet. Die Standardabweichung und die Mittelwerte in diesem Zeitbereich sind in Abbildung 4.57 b) dargestellt. Beide nehmen antiproportional mit γ_0 zu, wobei $M \propto \gamma_0^{-1,4}$ und $\sigma \propto \gamma_0^{-0,023}$ gilt.

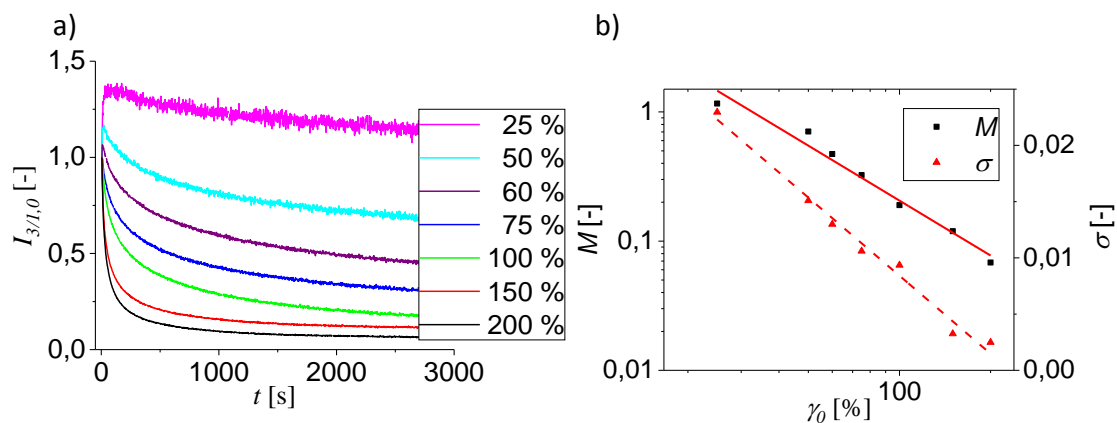


Abbildung 4.57: a) $I_{3/1}$ für verschiedene Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) mit $T = 180\text{ °C}$, $\omega/2\pi = 1\text{ Hz}$, $\gamma_0 = 25 - 200\%$ und $t = 2700\text{ s}$. Eine zu γ_0 antiproportionale Zunahme von $I_{3/1,\infty}$ sowie des Rauschens von $I_{3/1}$ ist qualitativ zu erkennen. b) Sowohl der Mittelwert M als auch die Standardabweichung σ bei $t = 2000-2700\text{ s}$ zeigen eine lineare Abhängigkeit von γ_0 , wobei $M \propto \gamma_0^{-1,4}$ und $\sigma \propto \gamma_0^{-0,023}$ gilt.

Somit ergäbe sich der Verlauf von $I_{3/1}$ als eine Überlagerung eines Orientierungsprozesses auf einer langen Zeitskala (Minuten) und einem Deorientierungs- und Reorientierungsprozess während der individuellen oszillatorischen Deformationen

der LAOS Experimente.

Mit den Daten der Orientierungsexperimente mit variierendem $\omega_1/2\pi$ und variierendem T wurde genauso verfahren. Die erhaltenen Abhängigkeiten für die PP Geometrie sind in den Abbildungen 4.58 a) und b) dargestellt. Für γ_0 und T der KP Geometrie sind diese in Abbildung 4.59 dargestellt. Alle gefundenen Proportionalitäten sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

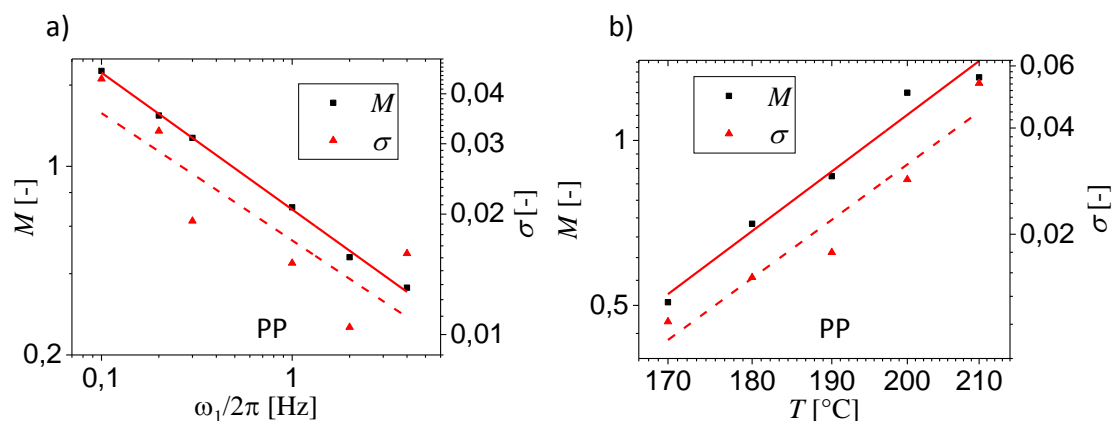


Abbildung 4.58: Sowohl Mittelwert M als auch die Standardabweichung σ zeigen lineare Abhängigkeiten von $\omega_1/2\pi$ und T . a) Es wird bei PP Geometrien $M \propto \omega_1/2\pi^{-0,51}$ und $\sigma \propto \omega_1/2\pi^{-1,76}$ gefunden. b) Bei der Variation von T wird bei PP Geometrien $M \propto T^{4,64}$ und $\sigma \propto T^{7,05}$ gefunden.

Die Proportionalität des Plateauwerts von $I_{3/1}$ wird durch die Normierung nur gering beeinflusst, weswegen dieser Einfluss vernachlässigt werden kann. Die Temperatur beeinflusst M und σ bei der PP Geometrie verhältnismäßig stark, wobei der Einfluss auf σ ($\sigma \propto \gamma_0^{7,05}$) stärker ausgeprägt ist als auf M ($M \propto \gamma_0^{4,6}$).

Die in Abbildung 4.52 dargestellte Reorientierung passt zu dem Model, welches besagt, dass $I_{3/1}$ und dessen Streuung von dem Grad der, während der Oszillationen stattfindenden, Reorientierungsvorgängen abhängt. Obwohl Daten der Rheo-SAXS Experimenten nicht quantitativ mit den der Rheo-Dielektrik oder der Rheologie vergleichbar sind, können bei einem Vergleich die gleichen Trends festgestellt werden: Eine Erhöhung von γ_0 führt zu einer niedrigeren prozentualen Schwankung von I ($\gamma_0 = 50 \% \rightarrow \gamma_0 = 150 \% \Rightarrow \mathbb{R} = 26 \% \rightarrow \mathbb{R} = 12 \%$; $\mathbb{R} \propto -0,7$). Eine Erhöhung der Temperatur um 20°C zeigt einen, wie in den rheologischen Experimenten auf

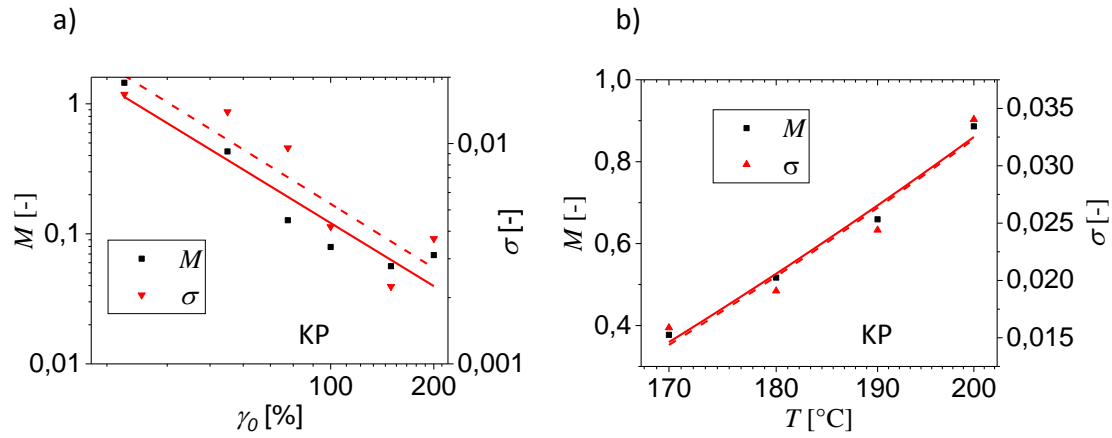


Abbildung 4.59: a) Für KP Geometrien wird $M \propto \gamma_0^{-1,61}$ und $\sigma \propto \gamma_0^{-0,97}$ gefunden. b) Bei der Variation von T wird für KP Geometrien $M \propto T^{5,18}$ und $\sigma \propto T^{4,66}$ gefunden.

$I_{3/1}$, deutlich größeren Einfluss ($T = 180 \text{ °C} \rightarrow T = 200 \text{ °C} \Rightarrow \mathbb{R} = 12 \text{ \%} \rightarrow \mathbb{R} = 41 \text{ \%}$; $\mathbb{R} \propto T^{28,4}$). Eine Aussage über die Abhängigkeit von $\omega_1/2\pi$ kann aufgrund des frequenzbedingten Fehlens von Oszillationen in den Streusignalen nicht getroffen werden. Da die Schwankungen von $I_{3/1} \propto T, \propto \omega_1/2\pi^{-1}$ und $\propto \gamma_0^{-1}$ sind, liegt eine inverse Proportionalität zum detektierten Drehmoment \vec{M} vor, weswegen Schwankungen von $I_{3/1}$ auf ein zu niedriges \vec{M} zurückgeführt werden könnten.

Falls die Schwankung von $I_{3/1}$ auf apparative Grenzen zurückzuführen sein sollte, so würden an unterschiedlich sensitiven Geräten und Geometrien unterschiedliche Werte gemessen werden. Um solche Gründe als Ursache für Schwankungen in $I_{3/1}$ ausschließen zu können, wurden Versuche, bei denen verhältnismäßig große Schwankungen zu erwarten waren, mit unterschiedlichen Geometrien (13 und 25 mm Durchmesser) an unterschiedlichen Rheometern durchgeführt. In Abbildung 4.60 sind die Experimente mit $T = 190 \text{ °C}$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $\gamma_0 = 50 \text{ \%}$ exemplarisch einander gegenübergestellt. Die Schwankungen im Bereich von 2000 bis 2700 s betragen bei niedrigem Drehmoment (13 mm Geometrie) und niedriger Sensitivität (minimales \vec{M} des Rheometers $\approx 2 \text{ }\mu\text{Nm}$) $\sigma = 0,034$ und der Mittelwert M von $I_{3/1,0}$ in diesem Bereich $M = 0,66$. Im Fall des höheren Drehmoments (25 mm Geometrie) und der höheren Sensitivität (minimales \vec{M} des Rheometers \approx

0,05 μNm) wurden $\sigma = 0,031$ und $M = 0,72$ erhalten. Bei nichtnormierten Daten werden für das niedrige Drehmoment und die niedrige Sensitivität $M = 0,0393$ und $\sigma = 0,00145$ und für das hohe Drehmoment bei hoher Sensitivität $M = 0,0333$ und $\sigma = 0,00141$ erhalten. Es können zwar Abweichungen festgestellt werden, jedoch befinden sich diese mit 16 % für M und 3 % für σ in einem für rheologische Experimente gewöhnlichen Fehlerrahmen. Zudem muss beachtet werden, dass aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Geometrien unterschiedliche Anteile der Polymerprobe orientiert vorliegen können und vor allem kleine Unterschiede in der Temperatur, wie gezeigt, M und σ stark beeinflussen können.

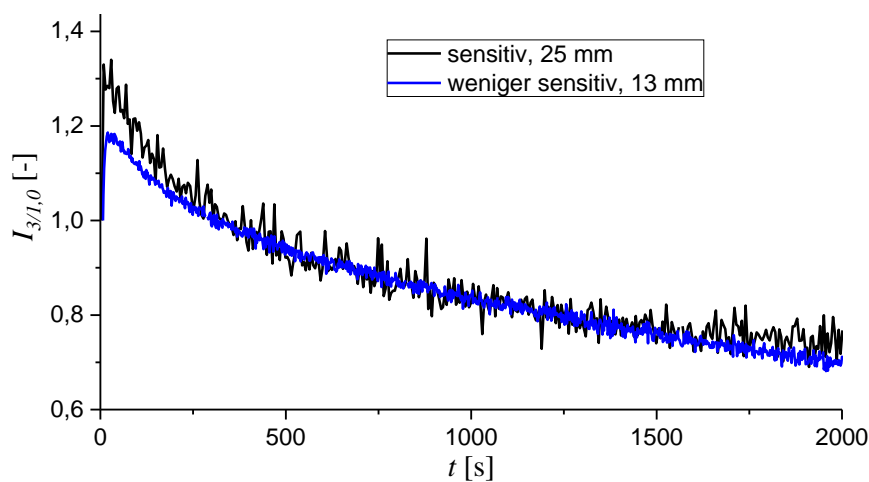


Abbildung 4.60: Vergleich von $I_{3/1}$ bei Verwendung eines sensitiven Rheometers und einer 25 mm Geometrie und eines weniger sensitiven Rheometers mit einer 13 mm Geometrie. In beiden Fällen ist die Nichtlinearität ähnlich hoch und $I_{3/1}$ zeigt einen ähnlichen Verlauf, was nahe legt, dass apparative Gründe nicht Ursache für $I_{3/1}$ sind. Die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) wurde für diesen Vergleich bei $T = 190$ °C, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma_0 = 50$ % für $t = 2000$ s orientiert.

Tabelle 4.7: Skalensexponenten zur Beschreibung des Plateaus von $I_{3/1}$ im Bereich $t = 2000-2700$ s.

Variable	σ [-]	M [-]	Geometrie
γ_0	$\propto -0,02$	$\propto -1,41$	PP
ω_1	$\propto 1,76$	$\propto -0,51$	PP
T	$\propto 7,05$	$\propto 4,64$	PP
γ_0	$\propto -0,97$	$\propto -1,61$	KP
T	$\propto 4,66$	$\propto 5,18$	KP

Die Hypothese eines geringen Drehmoments \vec{M} als Ursache für einen hohen Wert von $I_{3/1}$ kann durch die Beobachtungen des Verlaufs von $I_{3/1}$ bei Versuchen nahe des Übergangs von steigenden zu sinkenden Zeitevolutionen von $I_{3/1}$ entkräftet werden. Da durch die Orientierung der Lamellen in allen Orientierungsexperimenten entlang der Scherrichtung die Viskosität der Polymerschmelze verringert wird, sollte dies wegen des daraus resultierenden geringeren \vec{M} zu einem Anstieg von $I_{3/1}$ führen, der jedoch nicht beobachtet werden kann. Häufig wird bei steigenden Verläufen von $I_{3/1}$ sogar ein späteres Abfallen, wie beispielsweise in Abbildung 4.57 a) (Seite 128) für das Experiment mit $\gamma_0 = 25$ % beobachtet, was auf den langsam stattfindenden Defektauslöschungsmechanismus zurückzuführen ist. Um ein geringes Drehmoment \vec{M} als Grund für bestimmte Werte von $I_{3/1}$ ausschließen zu können, können neben apparativen Änderungen (größerer Geometriedurchmesser und sensitiveres Instrument), Polymerproben mit einem höheren Molekulargewicht verwendet werden. In Abbildung 4.61 ist der zeitliche Verlauf von $I_{3/1}$ der Probe PS(96,3)P2VP(62,9) in einem Orientierungsexperiment ($T = 180$ °C, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $\gamma_0 = 50$ %) dargestellt, bei dem trotz des zur Probe PS(8,4)P2VP(8,6) verhältnismäßig hohen Drehmoments ein anfängliches Steigen von $I_{3/1}$ zu beobachten ist. Hierbei ist anzumerken, dass Polymerproben höherer Molekulargewichte häufiger einen steigenden Verlauf von $I_{3/1}$ zeigen als Proben niedriger Molekulargewichte.

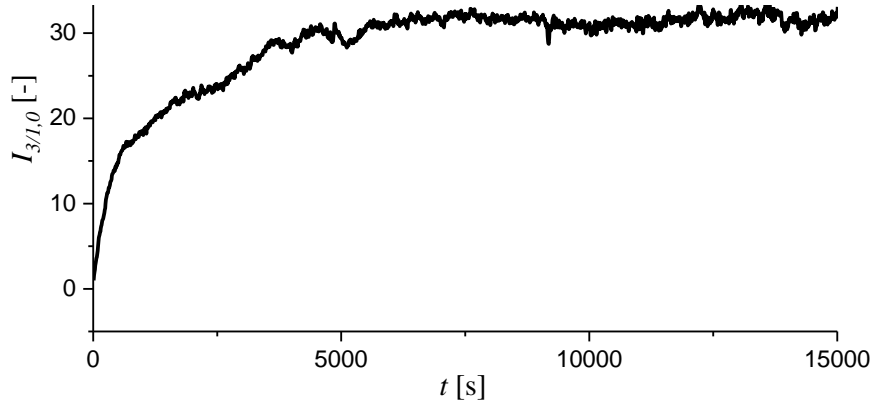


Abbildung 4.61: Die Probe PS(96,3)P2VP(62,9) zeigt bei einem Orientierungsexperiment mit $T = 180\text{ °C}$, $\omega_1/2\pi = 1\text{ Hz}$, $\gamma_0 = 50\text{ %}$ einen steigenden Verlauf des auf den Startwert ($t = 0\text{ s}$) normierten $I_{3/1}$. Das Drehmoment \vec{M} als Ursache für steigende $I_{3/1}$ bzw. den erhaltenen Plateauwert, kann somit ausgeschlossen werden.

Da sich $\omega_1/2\pi$ und γ_0 bzw. $\dot{\gamma}$ eine zur Temperatur inverse Abhängigkeit zeigt, liegt eine Abhängigkeit des Verhaltens von $I_{3/1}$ von der Relaxationszeit τ nahe.

$$I_{3/1} \propto \tau \quad (4.18)$$

Ein weiteres Indiz hierfür liegt darin, dass für Proben mit höheren Molekulargewichten (\rightarrow größeres τ) tendenziell höhere Werte von $I_{3/1,\infty}$ beobachtet werden. In Abbildung 4.62 ist exemplarisch hierfür ein Orientierungsexperiment der Probe PS(31,0)P2VP(32,8) mit $\gamma_0 = 20\text{ %}$, $\omega_1/2\pi = 20\text{ Hz}$, $T = 180\text{ °C}$ über $t = 4800\text{ s}$ dargestellt. Bei diesen Bedingungen erreicht $I_{3/1,\infty}$ mit $I_{3/1} = 0,84$ ($= M$ von $t = 4000 - 4800\text{ s}$) einen Plateauwert. In Abbildung 4.61 war bereits ein Orientierungsexperiment der Probe PS(96,3)P2VP(62,9) mit weniger hohen Scherraten dargestellt ($T = 180\text{ °C}$, $\gamma_0 = 50\text{ %}$, $\omega_1/2\pi = 1\text{ Hz}$). Dieses zeigt einen Plateauwert des nicht normierten $I_{3/1}$ im Bereich von $t = 10000 - 15000\text{ s}$ von $I_{3/1,\infty} = 0,482$ und liegt somit um einen Faktor > 14 höher als der Plateauwert bei $I_{3/1,\infty} = 0,034$ (M über den Bereich $t = 2000 - 2700\text{ s}$) der in dieser Arbeit häufig untersuchten Probe PS(8,4)P2VP(8,6) bei identischen experimentellen Parametern.

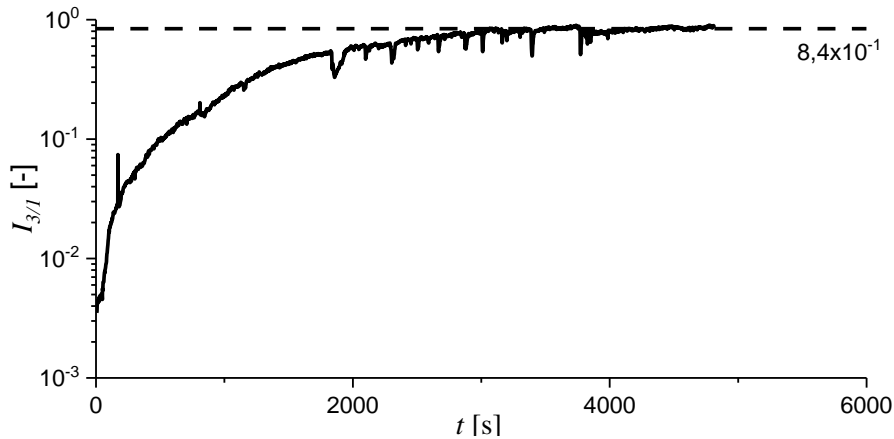


Abbildung 4.62: Plateauwerte von $I_{3/1}$ von $\approx 0,84$ können mit der Probe PS(31,0)P2VP(32,8) bei $\gamma_0 = 20$ %, $\omega_1/2\pi = 20$ Hz, $T = 180$ °C erreicht werden.

Die längste Relaxationszeit von PS(8,4)P2VP(8,6) kann bei $T = 160$ °C zu $\approx 5,73 \cdot 10^{-3}$ s bestimmt werden. Diese wird durch eine Extrapolation von τ der PS-*b*-P2VP Proben erhalten. Die längsten Relaxationszeiten τ von Proben höherer Molekulargewichte wurden aus den Schnittpunkten von G' und G'' bestimmt und sind im Anhang aufgelistet (Abschnitt A.2). Für die Proben PS(8,4)P2VP(8,6), PS(23,4)P2VP(23,7), PS(31,7)P2VP(34,7) und PS(96,3)P2VP(62,9) sind $I_{3/1,\infty}$ bei Orientierungsexperimenten mit $T = 180$ °C, $\gamma_0 = 50$ % und $\omega_1/2\pi = 1$ Hz gegen τ aufgetragen. Hieraus wird ersichtlich, dass $I_{3/1,\infty} \propto \tau^{0,3}$ gilt.

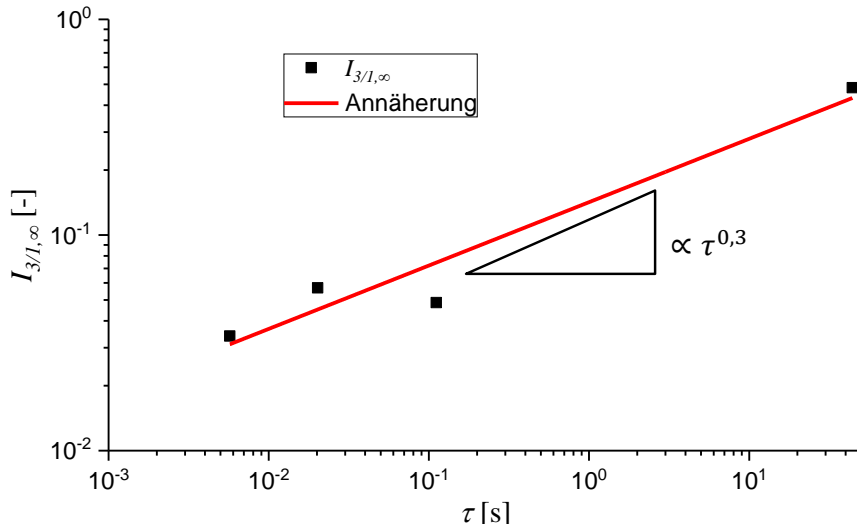


Abbildung 4.63: Plateauwerte von $I_{3/1}$ der Proben PS(8,4)P2VP(8,6), PS(23,4)P2VP(23,7), PS(31,0)P2VP(32,8) und PS(96,3)P2VP(62,9) bei $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma_0 = 50 \%$, $\omega_1/2\pi = 1 \text{ Hz}$ in Abhängigkeit der längsten Relaxationszeit τ . Es wird eine Proportionalität von $\propto \tau^{0,3}$ gefunden.

4.8.5 ${}^3Q_0(\omega)$ bei Diblockcopolymeren

Die im Theorieteil dieser Arbeit beschriebene Abhängigkeit von $I_{3/1}$ von γ_0 im MAOS-Bereich (*medium amplitude oscillatory shear*) von $I_{3/1} \propto \gamma_0^2$ (Abschnitt 2.3.3, Seite 34) wurde für das DBCP PS-*b*-P2VP anhand der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) überprüft, da der dadurch bestimmbare Parameter 3Q_0 für einen Vergleich zu Computersimulationen geeignet sein kann. Die Deformation γ_0 wurde im Verlauf des Experiments von $\gamma_0 = 0,1 \%$ auf $\gamma_0 = 100 \%$ erhöht, sodass es zu keiner Orientierung im nichtlinearen Bereich kommt und Unterschiede zwischen Homopolymer- und Diblockcopolymereschmelzen, durch die Grenzflächen unterschiedlich orientierter Polymerkörner, größtmöglich ausfallen. Es konnte eine Abhängigkeit von $I_{3/1} \propto \gamma_0^{1,9}$ gefunden werden, was der Abhängigkeit von linearen Homopolymereschmelzen entspricht ($\propto \gamma_0^{1,7-2,0}$ [98]).

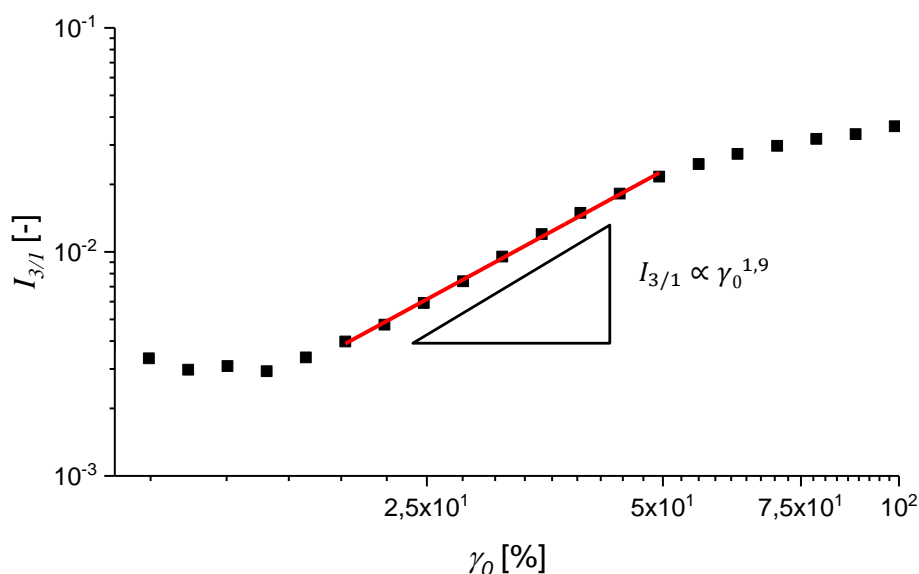


Abbildung 4.64: Experiment mit der nicht orientierten Probe PS(8,4)P2VP(8,6) bei $T = 160$ °C, $\gamma_0 = 0,1$ - 100 % (10-100 % dargestellt), $\omega_1/2\pi = 12,7$ Hz. Es wird $I_{3/1} \propto \gamma_0^{1,9}$ gefunden, wie es auch bei linearen Homopolymerschmelzen der Fall ist[98].

4.9 Umorientierungen

Es können andere Orientierungen der Lamellen als die, in Abschnitt 4.7 (Seite 81) als stabile Orientierung erklärte, senkrechte Orientierung erzielt werden. Bereits in Abbildung 4.44 war das Orientierungsexperiment der Probe PS(14,7)P2VP(14,1) ($T = 180$ °C, $\gamma_0 = 100$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz) gezeigt, welches zu einer parallelen Orientierung der Lamellen führt. Ähnliche Parameter ($T = 180$ °C, $\gamma_0 = 50$ % oder 150 %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, vgl. Abschnitt 4.8.2) führen bei der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) zu einer senkrechten Orientierung. Somit besitzt das Molekulargewicht bzw. die Relaxationszeit τ einen Einfluss auf die Stabilität der unterschiedlichen Orientierungen.

Es konnte eine Änderung des Verlaufs von $I_{3/1}$ bei hohen Frequenzen erzielt werden. Ein solches Experiment mit der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) ist in Abbildung 4.65 dargestellt. Sowohl der Verlauf als auch die Höhe von $I_{3/1}$ ist hierbei vergleichbar ($I_{3/1}$ ist nicht normiert). Dielektrische sowie SAXS-Daten belegen, dass die Lamellen bei dieser hohen Frequenz parallel orientiert werden. Quantitative Aussagen zwischen dem Minimum bei $t \approx 500$ s sind wegen der beschriebenen periodischen

Reorientierungsprozesse nicht zu treffen. Der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\omega)$ zeigt nach einem Minimum bei $t \approx 500$ s eine Zunahme, was eine Zunahme der senkrecht orientierten Lamellen bedeutet.

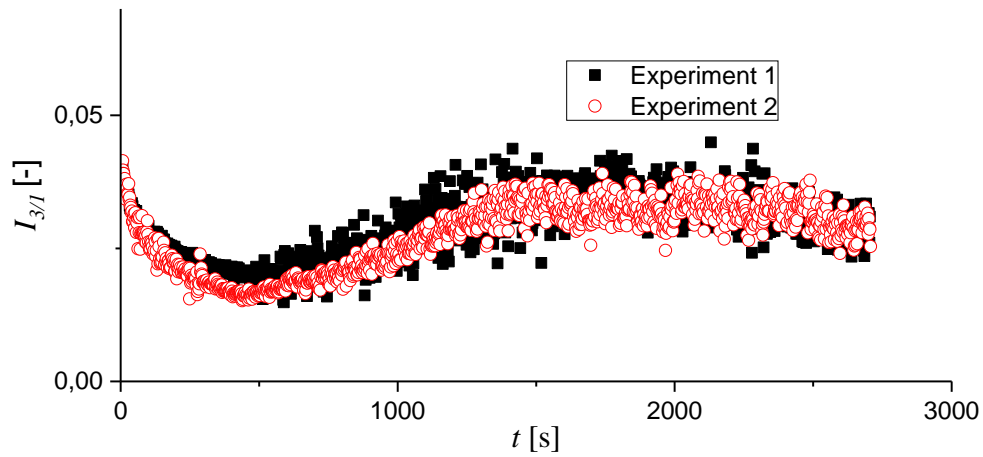


Abbildung 4.65: Die Probe PS(8,4)P2VP(8,6) zeigt bei $t \approx 500$ s eine Umorientierung aus der zunächst parallelen Orientierung in wahrscheinlich eine senkrechte ($T = 180$ °C, $\gamma_0 = 50$ %, $\omega_1/2\pi = 20$ Hz, $t = 2700$ s). Es sind zwei Experimente dargestellt um deren Reproduzierbarkeit zu verdeutlichen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Orientierungsverhalten lamellarer Diblockcopolymerer unter oszillatorischer Deformation mit großen Amplituden untersucht, wobei die Diblockcopolymersysteme (DBCP) so gewählt wurden, dass die stattfindenden Vorgänge mit Computersimulationen verglichen werden können. Es wurden Blockcopolymersysteme mit ähnlicher Dynamik in beiden Blöcken, die mit einem ähnlichen Glasübergangstemperatur T_g assoziiert wurde, speziell anionisch synthetisiert, untersucht, optimiert und neue Diblockcopolymerer wurden für einen besseren Vergleich von Experiment und Simulation entwickelt.

Das Polymersystem **PS-*b*-P2VP** besitzt dabei Vorteile wie eine starke Phasenseparation, thermische Stabilität und einen Unterschied in der Elektronendichte der beiden Blöcke, der ausreichend für SAXS-Untersuchungen ist. Allerdings ist der Unterschied in der Glasübergangstemperatur mit ≈ 14 K höher als bei den anderen vorgestellten Systemen. Untersuchungen der Viskosität konnten jedoch zeigen, dass dieses System dennoch für einen Vergleich zur Computersimulation verwendet werden kann.

Das DBCP System **PS-*b*-[P2VP-*c*-P4VP]** ist ein System, das alle Kriterien für einen Vergleich von Experiment und Computersimulation erfüllt, jedoch wird die molekulare Charakterisierung durch eine Überlagerung der Signale der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ erschwert. Die Protonen, welche neben einem

Stickstoffatom liegen ($\delta = 8,0 - 8,45$ ppm), sind verglichen mit den anderen aromatischen Protonen ($\delta = 6,14 - 7,3$ ppm) hochfeldverschoben. Die Signale der aromatischen Protonen, welche von PS stammen, überlagern die Signale von P2VP und P4VP bei $\delta = 6,14 - 7,3$ ppm. Ein zweiter Nachteil ist die Zusammensetzung aus drei verschiedenen Monomere, was die Synthese dieses DBCP aufwändiger und fehleranfälliger macht als bei den beiden anderen Systemen.

Das Modellsystem **P2VP-*b*-PEMA** besteht aus nur zwei Polymersorten. Daher sind sowohl Synthese als auch molekulare Charakterisierung weniger fehleranfällig als bei dem System PS-*b*-[P2VP-*c*-P4VP]. Ein Nachteil dieses Systems liegt in der ähnlichen Elektronendichte der beiden Polymerblöcke, welche die Verwendung von Techniken wie SAXS für morphologische Untersuchungen mangels Elektronendichtekontrast verhindert. Eine zusätzliche Einschränkung des Systems für rheologische Versuche in der Schmelze ist durch die thermische Zersetzung des PEMA-Blocks bei ≈ 165 °C gegeben.

Aus den Untersuchungen der vorgestellten Diblockcopolymeren und den mit diesen verbunden Problemen, entstanden Lösungen zur weiteren Optimierung dieser Systeme, die im Ausblick weiter beschrieben sind.

Es hat sich gezeigt, dass der Unterschied der Viskosität der beiden Polymerblöcke in den Systemen PS-*b*-P2VP und P2VP-*b*-PEMA (in beiden ≈ 2) ähnlich sind und somit auch PS-*b*-P2VP trotz des größeren ΔT_g der beiden Polymerblöcke für einen Vergleich zu Computersimulationen geeignet ist. Übrige Dynamikunterschiede werden durch den Reibungsparameter γ^{DPD} angepasst.

Für unverschlaufte Polymersysteme wurde in der Simulation die senkrechte Orientierung als einzige stabile Orientierung gefunden. Experimentell wurde dies bestätigt, lediglich Orientierungsexperimente bei hohen Frequenzen ($\omega_1/2\pi = 20$ Hz) konnten vorübergehend zur parallelen Orientierung führen. Bei höheren Molekulargewichten, kann die parallele Orientierung bereits bei niedrigen Frequenzen erreicht werden (z.B. PS(14,7)P2VP(14,1) bei $\omega_1/2\pi = 1$ Hz).

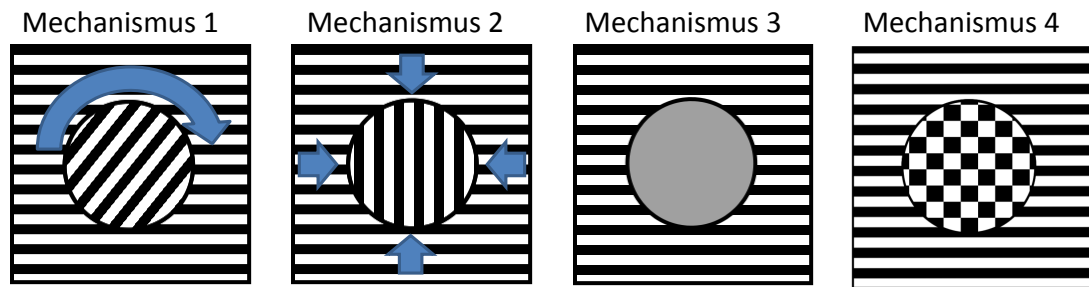


Abbildung 5.1: Hypothetische Umorientierungsmechanismen nicht stabil orientierter Polymerkörner. Mechanismus 1: Rotation eines gesamten Polymerkorns. Mechanismus 2: Schrumpfen eines Korns und Neubildung in stabiler Orientierung. Mechanismus 3: Komplettes Aufschmelzen eines Polymerkorns und anschließende Neubildung in der stabilen Orientierung. Mechanismus 4: Zersetzung der Lamellen (→ makroskopische Anisotropie) bei Beibehaltung mikroskopischer Phasenseparation.

Der Umorientierungsmechanismus (vgl. Abbildung 1.3 auf Seite 6 oder Abbildung 5.1) über ein Drehen von Polymerkörnern (Mechanismus 1) konnte, ebenso wie der über ein Schrumpfen (Mechanismus 2), oder ein Aufschmelzen der Körner (Mechanismus 3), in der Computersimulation widerlegt werden: Es wurde keine kollektive Bewegung der Lamellen beobachtet, kein Schrumpfen und Wachsen der Lamellen an der Korngrenze konnte festgestellt werden und das System behält seine Phasenseparation während der Umorientierung bei einer unveränderten Längenskala bei. Stattdessen kann der Übergang als Zersetzung der Lamellen bei Beibehaltung der Phasenseparation beschrieben werden. Der Übergang findet somit über einen Zustand kompletter makroskopischer Isotropie bei bestehender mikroskopischer Phasenseparation statt (vgl. Abbildung 4.26 auf Seite 87 oder Abbildung 5.1 Mechanismus 4), der von einer Neubildung der Lamellen in der stabilen Orientierung gefolgt wird. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass für kleine Scherrate der Übergangsmechanismus in einem Mechanismus übergeht, der über das Schrumpfen nicht stabil orientierter Polymerkörner abläuft und Mechanismus 2 ähnelt. Diese Umorientierungsmechanismen werden jeweils gefolgt von einer langsamen Defektauslöschung, bei der zwei Defekte miteinander rekombinieren. Die Verläufe der in Experimenten beobachtbaren Größen wie G' , G'' oder $I_{3/1}$, die

zuvor nur unzureichend oder über ausgewählte Bereiche der Orientierungsexperimente durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden konnten, konnten durch einen zweistufigen Mechanismus (Vorschlag: Umorientierung + Defektauslöschung) mit einer hohen Genauigkeit über den gesamten Verlauf der Orientierungsexperimente beschrieben werden.

Neben der makroskopischen Beschreibung der Orientierungsvorgänge auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden konnte ein Weg gefunden werden, Orientierungsvorgänge auf einer Skala einzelner bzw. gemittelter Deformationsperioden, auf einer Zeitskala von Sekunden, sichtbar zu machen. Solche Oszillationen der Eigenschaften der Polymerschmelze wurden durch die Computersimulation bestätigt. Mit dieser Technik können somit nicht nur bisherige Observablen (z.B. die Streuintensität I), sondern auch deren zeitliche Änderung beschrieben werden (\dot{I}). Die Änderung von Größen, die während der Orientierungsprozesse nur gering sind (z.B. $q < 1\%$) können mit dieser Technik nun detektiert und verglichen werden. Zudem hilft die Erkenntnis dieser periodischen Reorientierungsprozesse Fehler in ex-situ Experimenten neu einzuschätzen.

Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass der Plateauwert von $I_{3/1}$ mit dem Auftreten dieser Reorientierungsvorgängen während der einzelnen periodischen Deformationen der Polymerschmelze korreliert. Es wurden Proportionalitäten beispielsweise vom Plateauwert der Nichtlinearität $I_{3/1,\infty}$ von der Deformation γ_0 , der Frequenz $\omega_1/2\pi$ und der Temperatur T gefunden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass $I_{3/1,\infty}$ neben experimentellen Parametern auch proportional zu der längsten Relaxationszeit τ ist. Erste Versuche den nichtlinearen Parameter ${}^3Q_0(\omega)$ für zukünftige Vergleiche zu Computersimulationen zu bestimmen, zeigten, dass dies wie für lineare Homopolymere möglich ist. Da die verwendeten Techniken stark unterschiedliche und unterschiedlich gewichtete Daten liefern und Vororientierungen nur bei einer einzigen Probe gelöscht werden konnten, war ein quantitativer Vergleich der Techniken untereinander häufig nicht möglich. Das Orientierungsverhalten von DBCP mit ähnlichen Dynamiken in beiden Polymerblöcken konnte experimentell makroskopisch und auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden, in der Simulation auf einer molekularen Ebene und einer Zeitskala einzelner Relaxationszeiten und nun auch auf einer Zeitskala von einzelnen (gemittelten) mechanischen Anregungsperioden beschrieben werden.

5.2 Ausblick

Als ein Ausblick können die vorgestellten DBCP Systeme weiter modifiziert werden. Probleme in der molekularen Charakterisierung von PS-*b*-[P2VP-*c*-P4VP] mittels $^1\text{H-NMR}$ können durch den Gebrauch von p-Methylstyrol anstelle des Styrols umgangen werden. Die Protonen der Methylgruppe am aromatischen Ring ($\delta = 2.9$ ppm) können klar von Signalen des Polymerrückgrats unterschieden werden. Der Gebrauch von p-Methylstyrol ($T_{g,\infty} = 114$ °C) würde durch dessen geringere Massendichte in einer geringeren Elektronendichte ρ_e resultieren und daher den Kontrast in Kleinwinkelröntgenstreuexperimenten erhöhen. Anstatt der linearen, unverzweigten DBCP können hochverzweigte Polymerbürsten verwendet werden, wodurch unverschlaufte Polymersysteme untersucht werden können, die auf anderen, leichter zugänglichen, Längenskalen phasenseparieren[156]. Durch das Mischen eines Diblockcopolymers mit niedermolekularen Polymeren kann dessen Relaxationszeit variiert werden, sodass systematische Untersuchungen dieser auf Orientierungsvorgänge mit einem verhältnismäßig geringen synthetischen Aufwand möglich sind [157].

Mit der Entdeckung periodischer Reorientierungsprozesse in Diblockcopolymer-schmelzen eröffnet sich ein neues Feld Orientierungsprozesse experimentell zu untersuchen. Beispielsweise können aus Schwankungen in q um 0,1 %, wie sie nun während des Orientierens der Lamellen beobachtet werden können, Rückschlüsse auf die Molekülausdehnung geschlossen werden (Abschnitt 4.8.2 und Abschnitt 4.8.3). Für eine quantitative Evaluierung experimenteller Parameter ist es jedoch sinnvoll systematische Experimente mit nur einer Technik durchzuführen und diese gegebenenfalls mit anderen zu komplementieren.

Die Radianabhängigkeit von γ_{lokal} bei Techniken, die parallele Platten als Geometrie erfordern (z.b. Rheo-Dielektrik) und damit verbundene unterschiedlich orientierte Bereiche, welche sich gegenseitig beeinflussen können, kann gegebenenfalls mit einem Aufbau wie in einer Scherzelle, bei dem die an die Probenschmelze angrenzenden Oberflächen nicht gegeneinander verdreht sondern einfach verschoben werden ($\gamma_{\text{lokal}} = \gamma_0$ an jeder Stelle der Probe), umgangen werden.

Die in der Simulation, auf einer Längenskala von 14 Lamellen, gefundenen Mechanismen können experimentell überprüft werden indem die hier beschriebenen,

gebildeten Strukturen (z.B. halbkreisförmige Anordnung an der Grenze zweier Körner beim langsamen Übergang) in Blockcopolymerproben gesucht werden. Hierzu müssen bildgebende Techniken wie TEM verwendet werden, bei denen unterschiedliche Bereiche wie Korngrenzen selektiv untersucht werden können.

Der zur Beschreibung eines, von der Chemie der Monomere unabhängige Polymerverhaltens verwendete Parameter ${}^3Q_0(\omega)$ kann systematisch für einen Vergleich zwischen Experiment und Simulation, in der die Polymerketten ohne jegliche chemische Information beschrieben werden, untersucht werden. Hierzu sollten stärker verschlaufte Polymersysteme verwendet werden und von Seite der Simulation müssen für den Vergleich sogenannte *slip-springs* eingeführt werden, die Verschlaufungen der Polymerketten nachahmen können.

Kapitel 6

Experimentelle Details

6.1 Synthese

6.1.1 Schlencktechnik

Alle Polymere wurden mittels anionischer Polymerisation synthetisiert. Daher wurden Hochvakuumstechniken verwendet. Alle Glasgeräte wurden bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar mehrfach auf etwa 600 °C erhitzt und mit Argon gespült um selbst Spuren von adsorbiertem Wasser zu entfernen. Die Reagenzien wurden entweder aus direkt mit dem Reaktionskolben verbundenen Gefäßen oder im Argongegenstrom zugegeben. Die verwendete Hochvakuumlinie und die daran befestigten Lösungsmittelvorratsbehälter sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt.

6.1.2 Verwendete Materialien

Lösungsmittel und Reagenzien

Tetrahydrofuran (THF) (99,5 %, Carl Roth) wurde mehrere Tage über Kalziumhydrid (CaH_2) refluxiert. Es wurde weiter mit Natrium und Benzophenon gereinigt. Die violette Farbe der Mischung zeigte an, dass alle Spuren an Wasser aus dem Lösungsmittel entfernt wurden. Der Vorratsbehälter war direkt mit der Vakuumlinie verbunden, wodurch das Lösungsmittel ohne Kontamination entnommen werden konnte. Unmittelbar vor Verwendung wurde das THF in den Reaktionskolben destilliert.

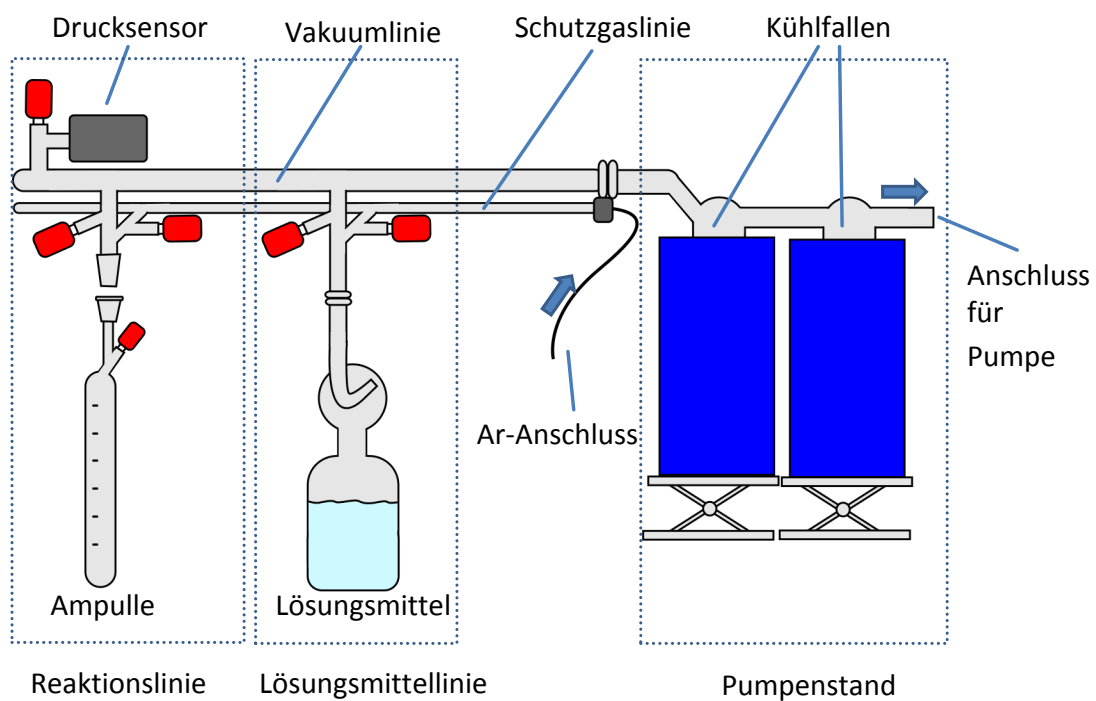


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der verwendeten Vakuuminlinie. Zur Entfernung von Verunreinigungen kann diese wiederholt bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt und mit Argon gespült werden. Lösungsmittel können direkt aus den Lösungsmittelbehältern in ein Reaktionsgefäß destilliert werden.

Pyridin wurde gereinigt, indem es mehrere Tage über CaH_2 gerührt und anschließend destilliert wurde.

Toluol wurde mehrere Tage über CaH_2 gerührt und dann weiter gereinigt durch die Zugabe von Diphenylethylen und n-Butyllithium. Die rötliche Farbe zeigte hierbei die Abwesenheit von Wasser an.

Sekundäres Butyllithium (sec-BuLi) ($1,4 \text{ mol l}^{-1}$ in Hexan, Sigma Aldrich) wurde ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

1,1-Diphenylethylen (DPE, 98 %, Alfa Aesar) wurde durch die Zugabe von n-Butyllithium gereinigt. Dieses wurde so lange zugegeben bis eine dunkelrote Färbung bestehen blieb. Anschließend wurde das Diphenylethylen unter Vakuum bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ destilliert. Danach wurde THF oder Toluol zugegeben, sodass eine für die Synthese der Polymerproben angemessene Konzentration erreicht wurde.

Methanol ($\geq 98,5 \%$, VWR Chemicals), welches für die Terminierung der Polymerisationsreaktion benötigt wurde, wurde mit flüssigem Stickstoff gefroren und anschließend aufgetaut um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Dieser muss entfernt werden um eine Kopplung der wachsenden Polymerketten zu verhindern. Das Einfrieren und Auftauen wurde so lange wiederholt, bis keine Gasblasen mehr beobachtet werden konnten.

Monomere

2-Vinylpyridin (97 %, Acros Organics) wurde über Nacht über Kalziumhydrid gerührt (1 g für 50 ml). Um alle Spuren von Wasser zu entfernen wurde das Monomer in einen weiteren Kolben destilliert, in dem sich Triethylaluminium (Et_3Al) befand ($1,0 \text{ mol l}^{-1}$ in Hexan, 1 ml Et_3Al Lösung für 20 ml 2VP). Das Hexan wurde im Vakuum entfernt, bevor das 2VP in diesen Kolben destilliert wurde. Das 2-Vinylpyridin wurde für 1 h gerührt, bevor es bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum destilliert wurde. Das Monomer wurde entweder direkt verwendet oder in einer Ampulle unter Argon bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ für bis zu 5 Tage aufbewahrt.

4-Vinylpyridin (95 %, Alfa Aesar) wurde über Nacht über Kalziumhydrid gerührt (1 g für 50 ml). Das Monomer wurde in einen anderen Kolben destilliert, in dem sich Lithiumaluminiumhydrid befand (LiAlH_4 ; $2,4 \text{ mol l}^{-1}$ in THF, Acros Organics, 1 ml LiAlH_4 Lösung für 10 ml 4VP). Das THF wurde vor der Destillation des 4VP

im Vakuum entfernt. Das 4-Vinylpyridin wurde für 1 h gerührt und dann unter Vakuum bei 95 °C in eine Ampulle destilliert. Es wurde entweder direkt verwendet oder unter Argon bei -18 °C für bis zu 5 Tage aufbewahrt.

Styrol (99,5 %, Carl Roth) wurde über Nacht über CaH_2 gerührt (1 g für 50 ml). Anschließend wurde es in einen anderen Kolben destilliert, in dem sich Dibutylmagnesium befand ($1,0 \text{ mol l}^{-1}$ in Hexan, 1 ml Dibutylmagnesium Lösung für 20 ml Styrol). Das Hexan wurde vor der Destillation unter Vakuum entfernt. Das Styrol wurde für 3 h über dem Dibutylmagnesium gerührt und dann bei 90 °C unter Vakuum in eine Ampulle destilliert. Das Styrol wurde aus dieser entweder direkt entnommen oder unter Argon bei -18 °C für bis zu zwei Wochen gelagert.

Ethylmethacrylat ($\geq 99 \%$, Merck) wurde durch die tropfenweise Zugabe von n-Butyllithium gereinigt. Dieses wurde so lange zugegeben bis eine gelbgrüne Färbung bestehen blieb. Anschließend wurde das Ethylmethacrylat bei 80 °C unter Vakuum in eine Ampulle destilliert, aus der es entweder direkt verwendet oder unter Argon bei -18 °C für bis zu drei Tage aufbewahrt wurde.

6.1.3 Synthese der Homopolymere

Polystyrol

Vor der Synthese des Polystyrols wurde gereinigtes Toluol (beispielsweise 100 ml für 5 g Styrol) in den Reaktionskolben destilliert. Anschließend wurde das Monomer im Argongegenstrom durch eine Spritze zugegeben und gerührt bis es verteilt war. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von sec-BuLi initiiert, welches zur Bildung eines orange gefärbten Macroanions führt. Die Reaktionsmischung wird für drei bis vier Stunden weiter gerührt und anschließend mit etwas entgastem Methanol terminiert. Um das Polymer auszufällen wurde es langsam unter Rühren in etwa 600 ml Methanol getropft. Alle synthetisierten PS Proben sind in Tabelle A.1 (Seite 182) aufgelistet.

Poly-2-vinylpyridin

Für die Synthese des P2VP wurde zuerst gereinigtes THF in den Reaktionskolben destilliert (beispielsweise 100 ml für 7 g 2VP) und auf -70 °C gekühlt. Das Monomer

wurde durch eine Spritze unter Rühren zugegeben. Das sec-BuLi wurde bei -70 °C im Argongegenstrom unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde dann für weitere 20 bis 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von etwas entgastem Methanol terminiert. Das Polymer wurde in kaltem ($T \approx -30\text{ °C}$) niedrig siedenden Petrolether ausgefällt. Alle synthetisierten PS Proben sind in Tabelle A.1 (Seite 182) aufgelistet.

Poly-4-vinylpyridin

Vor der Synthese wurden etwa 10 ml gereinigtes Toluol in eine Ampulle destilliert. Es wurde die, für das berechnete Molekulargewicht nötige, Menge an sec-BuLi durch eine Spritze hinzugegeben. Anschließend wurde DPE in einem 10%-igen molaren Überschuss in Bezug auf die Initiatormenge zugegeben und die Initiatorlösung färbte sich dunkelrot. Die Ampulle wurde auf einen Reaktor oder Reaktionskolben befestigt. Pyridin und THF (Volumen Pyridin/THF = 9/1, beispielsweise 100 ml für 7 g 4-VP) wurden in den Kolben destilliert. Die Mischung wurde auf -50 °C gekühlt und die Initiatorlösung wurde unter Rühren hinzugegeben. Das Monomer wurde schnell hinzugegeben und die Reaktion wurde für 24 h weitergeführt und dann durch die Zugabe von etwas entgastem Methanol beendet. Das P4VP wurde in kaltem ($T \approx -30\text{ °C}$) niedrig siedendem Petrolether ausgefällt.

Polyethylmethacrylat

Zuerst wurde LiCl (20 Molequivalent), welches für mehrere Tage bei 120 °C getrocknet wurde, in den Reaktionskolben gegeben. Anschließend wurde der Reaktionskolben unter Vakuum auf etwa 600 °C erhitzt um das LiCl komplett zu trocknen. Gereinigtes THF (beispielsweise 100 ml für 7 g Ethylmethacrylat) wurde unter Vakuum in den Reaktionskolben destilliert. Diphenylethylen in THF und anschließend sec-BuLi (1 Molequivalent) wurden durch eine Spritze hinzugegeben. Die Mischung wurde gerührt und das Monomer wurde unter Argongegenstrom schnell hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 15 Minuten fortgesetzt und dann durch die Zugabe von entgastem Methanol terminiert. Das Polymer wurde in deionisiertem Wasser ausgefällt. Alle synthetisierten PS Proben sind in Tabelle A.1 (Seite 182) aufgelistet.

6.1.4 Synthese der Diblockcopolymere

Polystyrol-*b*-poly-2-vinylpyridin

Es wurden verschiedene Methoden verwendet um PS-*b*-P2VP zu synthetisieren. In der am stärksten ausgearbeiteten Synthese wurde der PS-Block bei Raumtemperatur in einer Ampulle in Toluol synthetisiert. Dies wurde gemacht um den PDI des PS so niedrig wie nur möglich zu halten. Um die Reaktivität der Makroanionen zu reduzieren wurde DPE zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde für 2h weiter gerührt. Vor der Synthese des P2VP-Blocks wurde THF aus einer Ampulle in den Reaktionskolben gegeben oder direkt in diesen destilliert (9:1 THF/Toluol, z.B. 100 ml für 7 g PS-*b*-P2VP)). Die Polystyrollösung wurde zu dem THF gegeben und auf -50 °Cgekühlt. Anschließend wurde das 2VP im Argongegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 1 h bei - 50 °C und danach für 24 h bei Raumtemperatur gemührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von etwa 1 ml entgastem Methanol terminiert.

Ein einfacherer Ansatz ist eine Synthese, bei der nur THF als Lösungsmittel verwendet wird. Gereinigtes THF (z.B. 100 ml für 7 g PS-*b*-P2VP) wurde in den Reaktionskolben destilliert und auf - 70 °Cgekühlt um Nebenreaktionen zu vermeiden. Die Synthese des Blockcopolymers wurde mit der Polymerisation des Styrols begonnen. Das Monomer wurde unter Argongegenstrom in den Reaktionskolben gegeben und die Mischung wurde gerührt um das Monomer homogen zu verteilen. Der Initiator wurde schnell unter heftigem Rühren zugegeben und die Reaktionsmischung färbte sich daraufhin sofort orange-rot. Nach etwa 15 Minuten wurde 2VP zur Synthese des zweiten Blocks zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 15 Minuten gerührt und anschließend mit etwa 1 ml entgastem Methanol terminiert. Das Produkt wurde in kaltem niedrigsiedenden Petrolether ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Beide Ansätze lieferten Blockcopolymere mit einem durchschnittlichen PDI von $\approx 1,13$. Alle synthetisierten PS-*b*-P2VP Proben sind in Tabelle A.2 (Seite 182) aufgelistet.

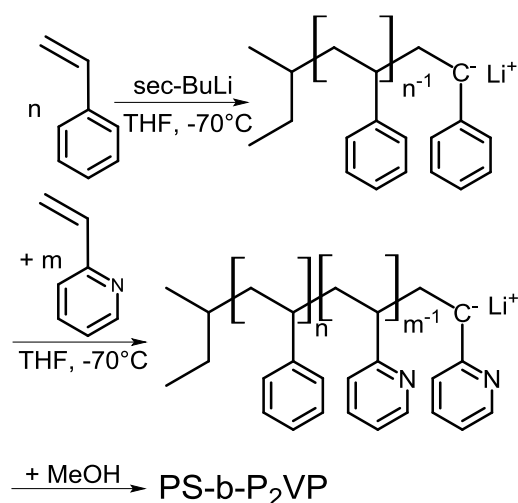


Abbildung 6.2: Syntheseroute des PS-*b*-P₂VP in THF als Lösungsmittel. Eine Kühlung auf $\approx -70^\circ\text{C}$ während der gesamten Reaktion ist essentiell um eine Reaktion der Makroanionen mit dem THF zu vermeiden.

Polystyrol-*b*-[poly(2-vinylpyridin-*c*-4-vinylpyridin)]

Vor der Polymerisation wurden die Monomere 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin in einem molaren Verhältnis von 0,69:0,31 (2VP:4VP) miteinander gemischt. Gereinigtes THF wurde in den Reaktionskolben destilliert (z.B. 100 ml für 7 g PS-*b*-[P₂VP-*c*-P₄VP]) und Styrol wurde im Argongegenstrom zugegeben. Die Mischung wurde gerührt und auf -70°C gekühlt, bevor das sec-BuLi schnell zugegeben wurde, woraufhin sich die Lösung orange färbte. Die Polymerisation wurde für 10 Minuten fortgesetzt und eine Probe für eine GPC-Analyse des Polystyrolblocks wurde genommen. Die Mischung aus 2VP und 4VP wurde zügig zugegeben und die Reaktion wurde bei -70°C für 20 Minuten fortgesetzt. Die Mischung änderte die Farbe nach der 2VP/4VP Zugabe zu einem dunklen Rot. Die Zugabe von entgastem Methanol terminierte die Reaktion und die Lösung wurde zum Ausfällen des Polymers zu etwa 600 ml kaltem ($\approx -30^\circ\text{C}$) nieder siedendem Petrolether gegeben. Alle synthetisierten PS-*b*-[P₂VP-*c*-P₄VP] Proben sind in Tabelle A.3 (Seite 182) aufgelistet.

Poly-2-vinylpyridin-*b*-polyethylmethacrylat

Wie bei der Polymerisation von Ethylmethacrylat, wurde zunächst LiCl (20 Molequivalente) in den Reaktionskolben eingebracht, unter Vakuum auf etwa 600 °C erhitzt und mit Argon gespült bis es vollständig getrocknet war. Dies konnte durch einen konstant niedrig bleibenden Druck bei erneutem Erhitzen festgestellt werden. Gereinigtes THF (z.B. 100 ml für 5 g Polymer) wurde in den Reaktionskolben destilliert und auf etwa -70 °C gekühlt. Diphenylethylen in THF (1,2 Molequivalente) wurden zugegeben und das initiierende Anion wurde durch die Zugabe von *sec*-BuLi (1 Molequivalent) gebildet. Das 2VP wurde unter Rühren unter Argongegenstrom zugegeben. Die Polymerisation wurde für 15 Minuten fortgesetzt, wonach eine Probe zur Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC genommen wurde. Ethylmethacrylat wurde anschließend schnell unter Rühren zugegeben und die Lösung verlor durch diese Zugabe des Ethylmethacrylats seine vorherige rote Farbe. Nach 15 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von etwa 1 ml entgastem Methanol terminiert. Das Polymer wurde in etwa 600 ml deionisiertem Wasser ausgefällt. Alle synthetisierten P2VP-*b*-PEMA Proben sind in Tabelle A.4 (Seite 183) aufgelistet. Die Sequenz der Synthese der Polymerblöcke ist bei der Synthese des P2VP-*b*-PEMA entscheidend. Um die Reaktivität der unterschiedlichen Makroanionen zu ermitteln wurden Sequenzen mit P2VP und PEMA als ersten Polymerblock getestet, aber nur diejenigen mit P2VP als ersten Polymerblock führten zur Bildung eines Diblockcopolymer. Polymerisationen, die mit einem der Polymerisation von Ethylmethacrylat begonnen wurden und zu denen 2VP als zweites Monomer zugegeben wurde, führten zur Bildung des PEMA Homopolymers, was durch 400 MHz ¹H-NMR bestätigt wurde.

6.2 Charakterisierung

6.2.1 Molekulare Charakterisierung

Das Molekulargewicht der Polymerproben wurde mittel Gelpermeationschromatographie (GPC) und ¹H-NMR bestimmt. Die GPC Ausrüstung ist von Polymer Standard Service (Mainz, Deutschland), speziell die Agilent 1200 Serie. Diese ist

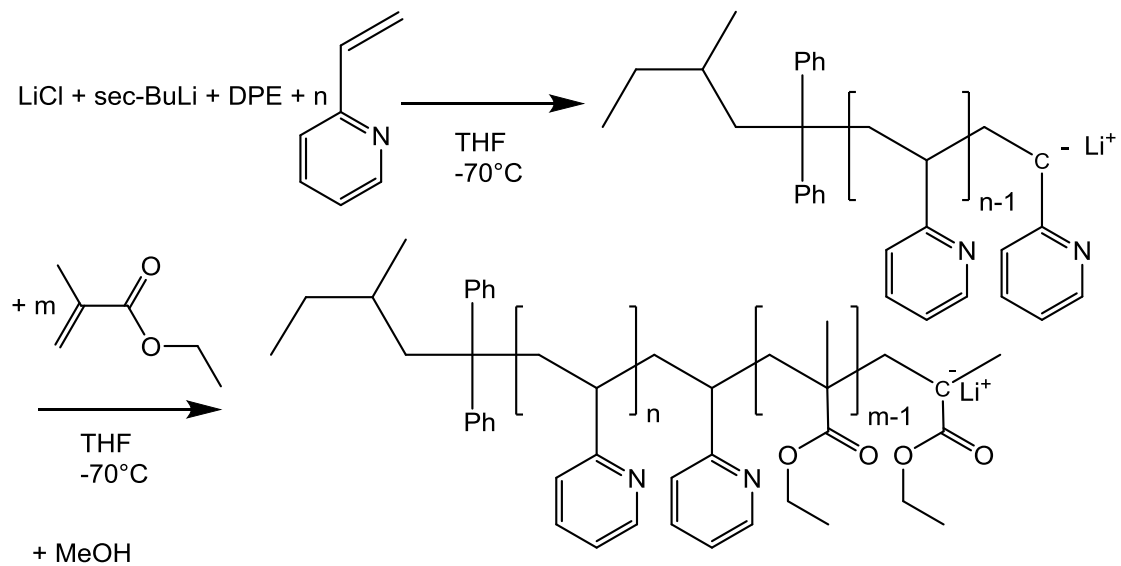


Abbildung 6.3: Syntheschema der P2VP-*b*-PEMA Diblockcopolymerproben.

mit einer MALLS-Einheit von Brookhaven Instruments ausgerüstet (multi angle Laser light scattering)(PSS SLD7000/BI-MwA). Zwei PSS SDV Lux 8 mm x 30 mm Säulen mit einer Porengröße von 10^3 bzw. 10^5 Å wurden genutzt und THF bei 25°C mit einer Flussrate von 1 ml min^{-1} wurde als Lösungsmittel verwendet. Das absolute Gewichtsmittel M_w von P2VP-*b*-PEMA Proben wurde mittels des MALLS-Detektors ermittelt.

6.2.2 Thermische Eigenschaften - DSC

Die Glasübergangstemperatur wurde entweder mit einem Mettler Toledo DSC30 oder für genauere Messungen einem TA Q200 Kalorimeter durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von 10 K min^{-1} geändert. Für die Bestimmung von T_{ODT} wurde die Temperaturrampe in verschiedenen Experimenten von 3 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} variiert. Alle Polymerproben wurden für mehrere Tage bei 70°C unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Polymerpulver wurde unter Vakuum bei 180°C wie auch bei der Vorbereitung von Presslingen für rheologische Messungen geschmolzen und mit etwa $\approx 2 \text{ kN cm}^{-2}$ gepresst. Falls PEMA oder Blockcopolymer mit einem PEMA-Block untersucht wurden, wurde diese bei 150°C gepresst. Die Glaspunkte der Polymere wurden nach DIN Norm ISO 11357-2 bestimmt.

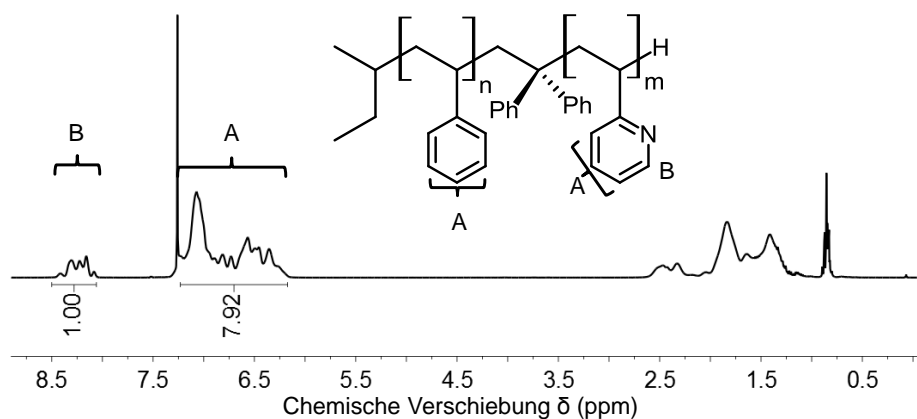


Abbildung 6.4: 400 MHz ^1H -NMR Spektrum von PS-*b*-P2VP. Die Zusammensetzung der Blockcopolymerproben kann aus dem Verhältnis der mit A und B gekennzeichneten Integrale bzw. Protonen berechnet werden.

6.2.3 Zusammensetzung und Taktizität - NMR

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n bzw. das Monomerverhältnis der Blockcopolymeren wurde durch ^1H -NMR bestimmt. Die Proben wurden für die NMR-Experimente in deuteriertem Chloroform gelöst (CDCl_3 , 99,8 %, Sigma Aldrich). Die Spektren wurden an einem Avance III Microbay 400 MHz Spektrometer von Bruker mit typischerweise 128 Scans aufgenommen. Der PDI der Blockcopolymeren wurde mittels GPC ermittelt.

Darüber hinaus kann die Taktizität der PEMA-Proben mittels 400 MHz ^1H -NMR bestimmt werden. Für die untersuchten PEMA-Proben ergibt sich die in Tabelle 6.1 aufgeführte Taktizität. Eine Überlagerung von allen sieben ^1H -NMR Spektren ist in Abbildung 6.5 zu dargestellt.

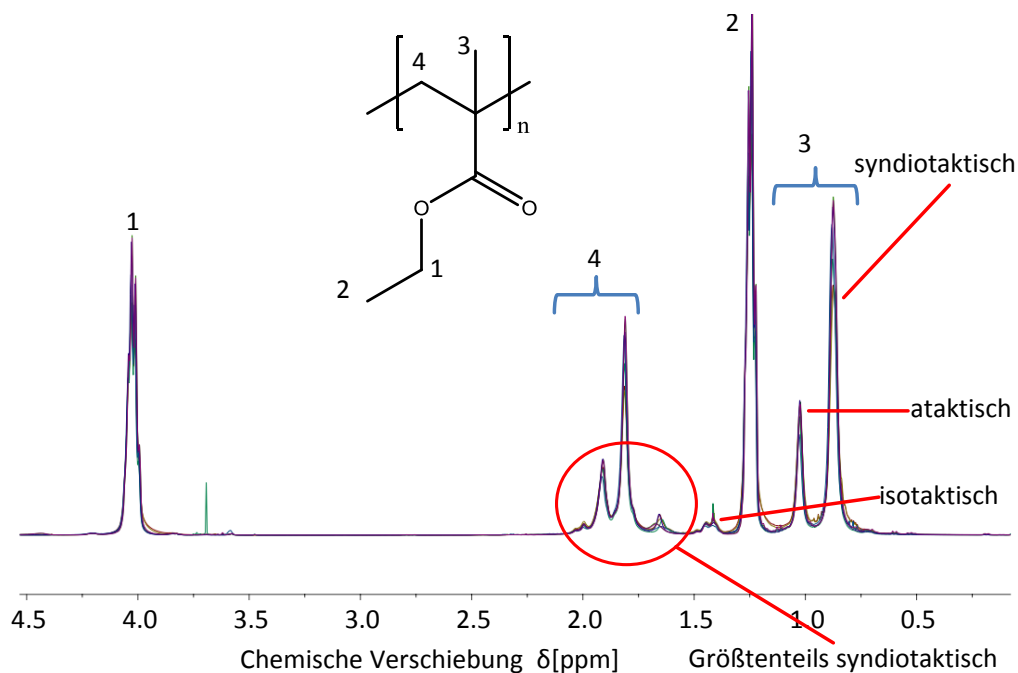


Abbildung 6.5: Überlagerung der ^1H -NMR Spektren aller in Tabelle 6.1 aufgeführten PEMA Proben und Zuordnung der Signale Triaden unterschiedlicher Taktizitäten[158, 159]. Wie auch in der Tabelle wird ersichtlich, dass es nur geringe Unterschiede in den Taktizitäten der verschiedenen Proben gibt.

Tabelle 6.1: Liste aller PEMA Proben, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und mittels 400 MHz ^1H -NMR auf deren Taktizität untersucht wurden. Angegeben sind die prozentualen Anteile von Triaden unterschiedlicher Taktizität.

Probe	Ataktisch %	Isotaktisch %	Syndiotaktisch %
PEMA(33,1)	24,31	4,92	70,76
PEMA(47,7)	23,38	7,69	68,92
PEMA(53,6)	28,90	7,23	63,87
PEMA(57,4)	27,03	6,61	66,37
PEMA(76,8)	21,65	4,57	73,78
PEMA(84,3)	24,92	6,15	68,92
PEMA(135,7)	24,84	5,34	69,81

6.2.4 Thermische Zersetzung - TGA

Thermogravimetrische Messungen wurden an einer STA 409 von Netzsch (Selb, Germany) durchgeführt. Die Probenmasse betrug dabei 5 - 10 mg bei jedem Experiment und die Temperaturänderungsrate 10 K min^{-1} . Alle thermogravimetrischen Experimente wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt um oxidative Degradation der Polymere zu vermeiden und die Probe unter ähnlichen Bedingungen wie bei den rheologischen Messungen zu untersuchen.

6.2.5 Dichte - Pyknometer

Die Massendichte einiger Polymere, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, wurde durch deren Verdrängung von Wasser in einem Pyknometer bei Raumtemperatur bestimmt. Diese Methode wurde durch die Berechnung der Dichte aus dem Gewicht und den Dimensionen einer gepressten Polymerprobe überprüft. Die Polymerproben wurden ähnlich wie für rheologische Messungen gepresst. Jedoch wurde soviel Polymerpulver verwendet, dass ein etwa 1 cm hoher Zylinder geformt werden konnte. Die genauen Maße des Zylinders wurden mit einem digitalen Messschieber, der einen Fehler von $\pm 0,03 \text{ mm}$ besitzt, überprüft. Für die Dichtemessungen über die Verdrängung von Wasser wurde der Zylinder zerteilt um in das Pyknometer zu passen, in dem zuerst die Dichte des Wassers bei der jeweiligen Messtemperatur bestimmt wurde. Danach wurde die Menge an verdrängtem Wasser ermittelt, indem eine Mischung aus den Polymerstücken und Wasser gewogen wurde. Um alle Gasblasen zu entfernen, die an den Polymerstücken hafteten, wurde das Pyknometer mit der Mischung in ein Ultraschallbad gegeben, bis alle Blasen aufgestiegen waren.

6.2.6 Probenvorbereitung

Eine PW-H HKP300 Presse von P/O/Weber (Remshalden, Deutschland) wurde für die Probenpreparation verwendet. Das trockene Polymerpulver wurde in einer Form zwischen zwei Teflonscheiben gegeben. Die Menge des Polymers wurde dabei so gewählt, dass nach dem Pressvorgang eine etwa 1 mm dicke Scheibe erhalten wird (z.B. ca. 130 mg pro Probe mit einem Durchmesser von $\varnothing = 13 \text{ mm}$). Die Form wurde in die Presse gegeben, evakuiert und auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (oder $150 \text{ }^\circ\text{C}$, falls

die Probe PEMA enthält) erhitzt. Der Stempel wurde mit Druck ($\approx 2 \text{ kN cm}^{-2}$) auf die Polymerschmelze gepresst um gefangene Gasblasen zu entfernen und eine Scheibenform zu erhalten, die nach Abkühlen auf $T \leq 60 \text{ °C}$ entnommen werden kann. Alle Proben wurden vor Benutzung visuell auf Luftblasen oder Risse untersucht. Proben mit einem kleineren Durchmesser haben hierbei den Vorteil, dass für ihre Herstellung weniger Substanz benötigt wird. So müssen nur etwa 130 mg des Diblockcopolymers eingesetzt werden um eine 1 mm dicke Probe zu erhalten. Eine Probe der gleichen Dicke mit einem Durchmesser von 25 mm benötigt etwa 490 mg.

6.2.7 Rheologische Eigenschaften - Rotationsrheometrie

Sämtliche rheologische, FT-rheologische und dielektrische Experimente wurden an einem ARES Rheometer oder an einem ARES G2 Rheometer der Firma TA Instruments durchgeführt. Für die meisten Experimente wurden Proben mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke von etwa 1 mm verwendet. Nahezu alle Messungen wurden mit Platte-Platte Geometrien mit einem Durchmesser von 13 mm aus Invar, einer Eisen-Nickellegierung, durchgeführt. Dieses Material besitzt wegen seines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $1,7 - 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (vgl. Aluminium: $23,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ oder Eisen: $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bei Temperaturänderungen, wie sie bei der Bestimmung des T_{ODT} oder der Entnahme orientierter Polymerproben unvermeidbar sind, einen Vorteil gegenüber anderer Materialien.

6.2.8 Dielektrische Eigenschaften - Rheo-Dielektrik

Für dielektrische Messungen wurde ein ALPHA-Analyzer (Novocontrol Technologies) verwendet. Mit diesem können dielektrische Experimente über 12 Frequenzdekaden ($3 \cdot 10^{-5} - 10^7$), 16 Impedanzdekaden ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{14}$) und 15 Kapazitätsdekaden ($1 \cdot 10^{-15} - 1$) durchgeführt werden. Es wurden je nach Bedarf 13 mm und 25 mm Geometrien verwendet. Diese besitzen eine keramische Isolation zwischen der mit der Probe in Kontakt kommenden Fläche und der Halterung. Die Halterung und die Kontakte sind aus Invar gefertigt um die spröden keramischen Isolatoren vor Schäden durch thermische Ausdehnung zu schützen. Die Messzelle, welche sich komplett innerhalb des Rheometerofens befindet ist über Kabel mit einem BNC-Stecker

verbunden, welcher sich außerhalb des Ofens befindet.

6.3 Morphologische Charakterisierung

6.3.1 SAXS

Die ex-situ 2D-SAXS Messungen wurden an einem Hecus S3-Micro Röntgengerät durchgeführt. Dieses ist mit einer Mikrofokusröntgenröhre, einem 2D-Göbel Spiegel, einem Blockkollimator und einem zweidimensionalen CCD Detektor von Photonic Science ausgestattet. Der Röntgenstrahl hat eine Dimension von $1000 \times 200 \mu\text{m}$. Als Strahlquelle der 50 W Mikrofokusröntgenröhre wurde eine Kupferanode verwendet, welche eine $\text{CuK}\alpha$ Strahlung mit einer Wellenlänge von $0,154 \text{ nm}$ liefert. Zur Reduzierung der Hintergrundstreuung wird ein Blockkollimator-system verwendet. Mit diesem liegt der detektierbare Streuvektor zwischen $q = 0,06 \text{ nm}^{-1}$ und $4,7 \text{ nm}^{-1}$ (womit L zwischen $104,72$ und $1,34 \text{ nm}$ gemessen werden können). Durch den Blockkollimator kann nur die Hälfte eines 2D-SAXS Diffraktogramms ausgenommen werden. Da diese eine Punktsymmetrie besitzen, wird nur die Hintergrundstreuung reduziert und es gehen keine relevanten Informationen verloren. Das SAXS-Gerät ist schematisch in Abbildung 4.4 (Seite 59) im Teil zur morphologischen Charakterisierung der Blockcopolymere (Abschnitt 4.2) dargestellt.

6.3.2 Rheo-SAXS

In-situ Rheo-SAXS Messungen wurden an der Beamline P10 am Petra III Speicherring am Hasylab (DESY, Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Die Wellenlänge betrug $1,54 \text{ nm}$. Es wurde ein deformationsspannungskontrolliertes MARS II Rheometer (Thermo Scientific) verwendet. Es wurden Parallele-Platte Geometrien aus Vespel, einem nicht streuenden Polyimid, verwendet. Diese besitzen einen Durchmesser von 36 mm und ein ringförmiges Fenster, an dem die Geometrie nur $250 \mu\text{m}$ dick ist. Durch dieses kann der $200 \times 200 \mu\text{m}$ dicke Strahl die Probe in einem Abstand von 14 mm zum Zentrum durchdringen. Der ursprünglich horizontal verlaufende Röntgenstrahl wird hierzu durch einen Reflektor aus der waagrechten in

eine horizontale Richtung geleitet. Das Rheometer ist mit einem Ofen, welcher über 6 Einlässe für Stickstoff beheizt werden kann, ausgestattet. Es sind Experimente zwischen RT und $T \approx 250$ °C möglich. Es wurde ein Pilatus 300k Detektor (2D Detektor) verwendet. Es ist möglich bis zu 500 Diffraktogramme pro Sekunde aufzunehmen.

6.4 Periodische Signale

6.4.1 Diskussion experimenteller Einflüsse

Für die in den Rheo-SAXS und Rheo-Dielektrik erzeugbaren Oszillationen der gemessenen Signale sind apparative Gegebenheiten oder experimentelle Fehler vorstellbar und werden in diesem Abschnitt kurz diskutiert. Da diese Oszillationen in beiden Arten von Experimenten vorkommen, können Ursachen wie beispielsweise Schwankungen in der Strahlintensität des Röntgenstrahls bei den Streuexperimenten ausgeschlossen werden. Die Oszillationen des gemessenen I werden nur während der Deformation der Probe beobachtet und besitzen eine andere Größenordnung (ca. 1 %) und eine andere Periodizität (64 s). Zudem müssten dann in allen Streuexperimenten Oszillationen zu sehen sein und diese müssten einen identischen prozentualen Wert besitzen, was beides nicht der Fall ist. Darüber hinaus werden Oszillationen der Messwerte in dielektrischen Experimenten beobachtet, bei denen eine solche Erklärung nicht möglich ist. Ein periodisches Wandern des Maximums von I aus dem beobachteten Bereich, kann durch eine Integration der Diffraktogramme über einen größeren Bereich ausgeschlossen werden. Eine weitere Quelle von Oszillationen von I , könnte im Erfassen von Gasblasen liegen, welche sich periodisch durch den Röntgenstrahl bewegen und so I und σ , durch eine geringere Menge der Polymerschmelze und Ausrichtung der Lamellen an den Blasen, beeinflussen. Diese mögliche Fehlerquelle kann jedoch ausgeschlossen werden, da in der erkalteten Polymerschmelze nur sehr wenige, kleine Gasblasen sichtbar waren und Oszillationen auch in dielektrischen Messungen, bei denen deren Lage in der Polymerschmelze irrelevant ist, beobachtet wurden.

6.4.2 Datenbearbeitung

Bei den rheo-SAXS Experimenten wurden zwei Streuexperimente pro Sekunde mit einem zeitlichen Versatz von 2,35 ms durchgeführt. Somit stellt jedes Streuexperiment eine Mittelung der Streuintensität I über 0,5035 s dar. Dies ist in Abbildung 6.6 dargestellt und stellt eine genauere Beschreibung der vereinfachten Erklärung der Oszillationen in Abbildung 4.46 (Seite 115) oder Abbildung 4.49 (Seite 118) dar.

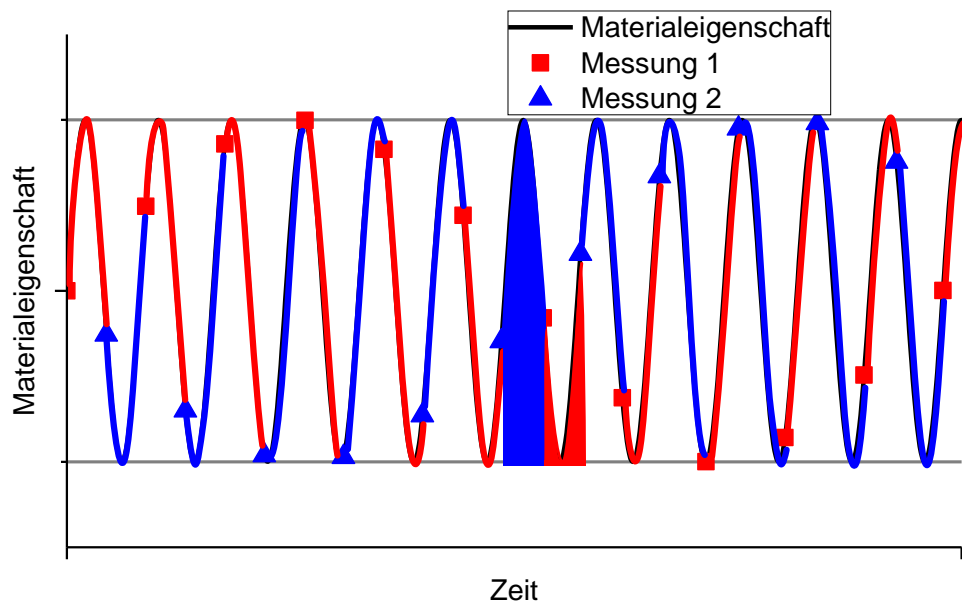


Abbildung 6.6: Erweiterung der Erklärung periodischer Änderungen einer Materialeigenschaft (z.B. Fähigkeit Röntgenstrahlen zu streuen) bzw. der damit verbundenen Messgrößen (Streuintensität $I(\theta)$) in Abbildung 4.49 (Seite 118). Der Beginn einer Messung ist mit einem Symbol markiert und das Zeitintervall, über das gemittelt wird, in der entsprechenden Farbe. Die Mittelung ist exemplarisch durch die Integrale unter der Kurve verdeutlicht. Aus den markierten Integralen wird ersichtlich warum ein Maximum einer Messung mit einem Minimum der anderen Messung zusammenfällt, wie es im Experiment beobachtet wird (Abbildung 4.48, Seite 117).

Zur Bestimmung der Amplitude der Oszillationen von $I(\theta, t)$, $\sigma(\theta, t)$ und $q(t)$ wurde zunächst der Datensatz aus zwei Streuexperimenten pro Sekunde halbiert. Die Streuexperimente können somit als zwei separate Experimente mit einer Mittelung über 0,5047 s betrachtet werden (0,5 s für das Streuexperiment und $2 \times 2,35$ ms

Versatz). Das Rauschen der Rohdaten wurde durch eine Mittelung über 20 Datenpunkte reduziert. Die Maxima bzw. Minima der jeweiligen Größe wurden durch eine Anpassung durch eine Gaussfunktion bestimmt und anschließend durch Polynome fünfter Ordnung angenähert (Anpassungsfunktion = F_{an} ; vgl. Abbildung 4.53 auf Seite 123 für ein rheo-Dielektrik Experiment). Da dies lediglich der Eliminierung des überlagerten Einflusses der fortschreitenden Orientierung der Lamellen dient, ist keine Verknüpfung zu physikalischen Größen notwendig. Zur Eliminierung des, während des Orientierungsexperiments zunehmenden, Orientierungseinflusses wurde die Annäherungsfunktion von den Streudaten subtrahiert ($I(\theta, t) - F_{an}$). Bei durch die Orientierung zunehmenden Größen, wie $I(\theta, t)$, wurde die Anpassungsfunktion an die Minima subtrahiert und bei abnehmenden Größen, wie der Standardabweichung $\sigma(\theta, t)$, wurde die Anpassungsfunktion an die Maxima subtrahiert. Bei einer unzureichenden Anpassung, wurden erneut Extremwerte bestimmt, diese angepasst und die Anpassungsfunktion von den Daten subtrahiert. Somit ist die Schwankung der Streuintensität $\Delta I(\theta, t)$ folgendermaßen definiert als $\Delta I(\theta, t) = I(\theta, t) - F_{an,min}$ und die der Standardabweichung als $\Delta\sigma(\theta, t) = \sigma(\theta, t) - F_{an,max}$. Durch diese Subtraktion werden in manchen Fällen (z.B. Abbildung 4.51 auf Seite 4.51) negative Werte für Größen erhalten, die selbst nur positiv sein können. Zur Bestimmung der prozentualen Reorientierung \mathbb{R} wurden beide Anpassungsfunktionen der Extrema, wie in Gleichung 4.17 auf Seite 121 beschrieben ($\mathbb{R} = 100 - \frac{F(I_{Min})}{F(I_{Max})} \cdot 100$), verwendet. Da das Zeitintervall Δt einen Einfluss auf das gemessene $I(\theta, t)$ bzw. $\Delta I(\theta, t)$ besitzt, können nur solche Streuexperimente quantitativ miteinander verglichen werden, bei denen Δt identisch ist. Ein Vergleich zu anderen experimentellen Techniken, wie der rheo-Dielektrik, sind neben den in Abschnitt 4.8.2 (ab Seite 118) genannten Gründen (Mittelung über gesamte Probe, Unterschied von Polymerketten- und Lamellenorientierung), aus dem Einfluss der Datenmittelung nicht quantitativ möglich.

6.5 Vergleich der Orientierungsexperimente

Das Löschen einer Vororientierung ist entscheidend für einen Vergleich verschiedener Experimente. Nach einem Erhitzen der Polymerschmelze über T_{ODT} beginnen die Orientierungsexperimente bei einem ähnlichen Wert von $I_{3/1}$. Bei Proben,

die nicht über T_{ODT} erhitzt werden können kann $I_{3/1}$ zu Beginn eines Orientierungsexperiments stark variieren. Somit sind Orientierungsexperimente aus einem Zustand isotrop ausgerichteter Lamellen nur mit wenigen Proben möglich, was Untersuchungen des Einfluss des Molekulargewichts und damit verbundenen Verschlaufungen auf die Orientierungskinetik erschwert. In dieser Arbeit konnte nur die Vororientierung der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) bei $T = 226$ °C gelöscht werden, da es bei niedrigeren Molekulargewichten bald zu keiner Phasenseparation mehr kam und für höhere Molekulargewichte ein T_{ODT} erwartet ist, bei dem eine thermische Degradation der Polymere stattfindet.

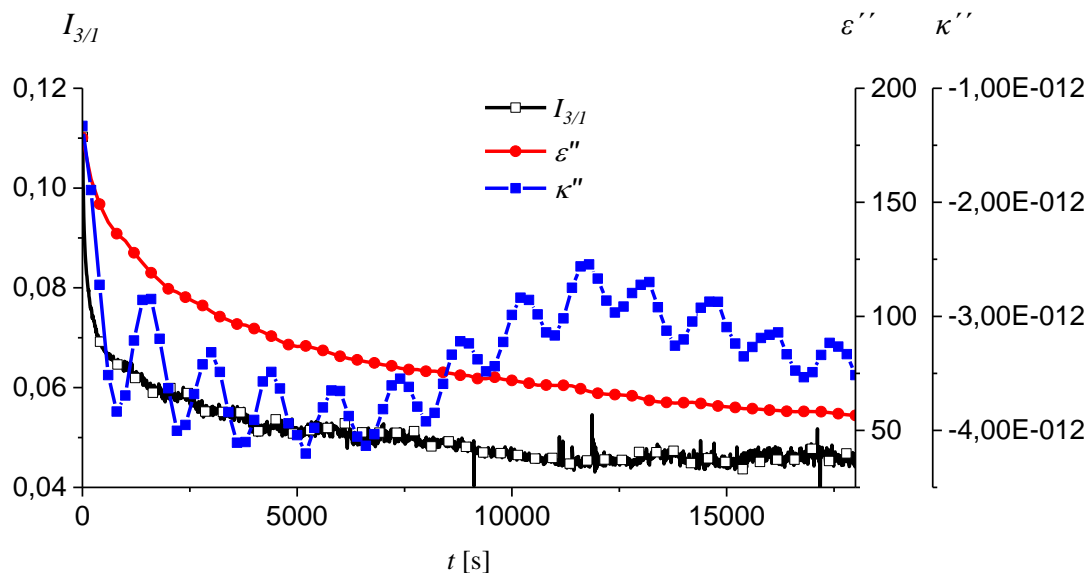


Abbildung 6.7: Gegenüberstellung von $\epsilon''(\omega, t)$ und $\kappa''(\omega, t)$, die in einem einzigen Orientierungsexperiment der Probe PS(14,7)P2VP(14,1) bei $T = 180$ °C, $\gamma_0 = 100$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz über $t = 18000$ s aufgenommen wurden. Die Größen $I_{3/1}(t)$ und $\epsilon''(\omega, t)$ zeigen eine zunehmend parallele Orientierung an, wohingegen $\kappa''(\omega, t)$ bei ≈ 7500 s eine Änderung beschreibt. Zudem sind die Oszillationen, welche Reorientierungsvorgänge anzeigen könnten bei $\kappa''(\omega, t)$ deutlich stärker ausgeprägt als bei $\epsilon''(\omega, t)$.

Neben dem Vergleich verschiedener Experimente und Techniken, können unterschiedliche Messgrößen in einem einzigen Experiment zu uneindeutigen Ergebnissen führen, wie es in Abbildung 6.7 ersichtlich wird. In dieser Arbeit wurde bei di-

elektrischen Messungen häufig $\varepsilon''(\omega, t)$ zur Verfolgung der Orientierungsvorgänge verwendet, jedoch zeigt beispielsweise die dielektrische Suszeptibilität $\kappa''(\omega, t)$ zwei deutliche Unterschiede: Zum Einen besitzen die Oszillationen von dieser eine deutlich größere Amplitude als ε'' und zum Anderen steigt diese ab $t \approx 7500$ s nach einem anfänglichen Sinken, was eine Umorientierung der Lamellen nahe legt.

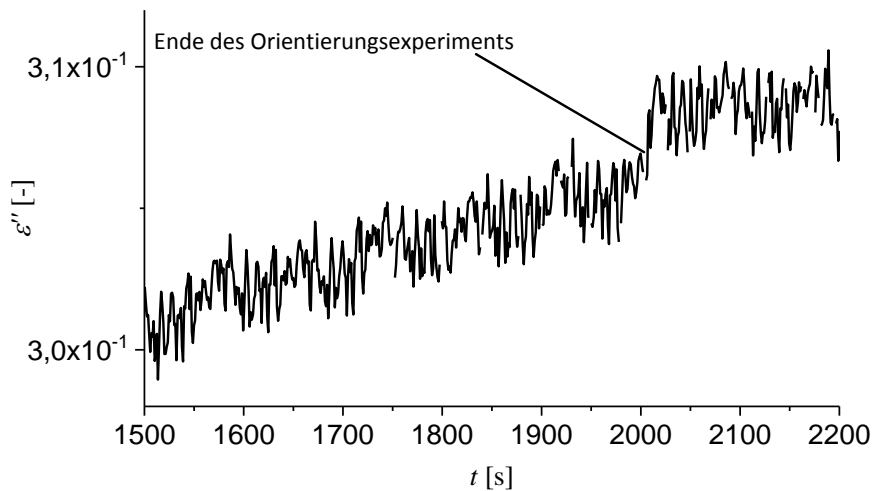


Abbildung 6.8: Anstieg von $\varepsilon''(\omega, t)$ nach Beenden der oszillatorischen Deformation bei $t = 2000$ s ($T = 180$ °C, $\gamma_0 = 150$ %, $\omega_1/2\pi = 1$ Hz, $t = 2000$ s, $\omega_{diel}/2\pi = 1 \cdot 10^7$ Hz)

Unter oszillatorischer Deformation zeigt die Polymerschmelze andere dielektrische Eigenschaften als im Ruhezustand. Dies kann, wie es exemplarisch in Abbildung 6.8 gezeigt ist, in sämtlichen dielektrischen Experimenten zu Beginn und am Ende des Orientierungsexperiments festgestellt werden. Die in einem Frequenzbereich von 10^4 - 10^6 Hz durchgeführten dielektrischen Messungen, führen zu einer Polarisation des Dielektrikums durch Orientierung von Molekülgruppen oder ganzen Molekülen. Somit ist es naheliegend, dass eine zu Orientierungsexperimenten parallele dielektrische Messung einen Einfluss auf den Orientierungsvorgang besitzen kann. In Abbildung 6.9 sind Orientierungsexperimente gegenübergestellt, bei denen die Orientierungsvorgänge in manchen Durchführungen mittels dielektrischer Spektroskopie verfolgt wurden. In diesen ist zu erkennen, dass eine zu den Orientierungsexperimenten parallel stattfindende Messung einen Einfluss auf so sensitive Größen wie $I_{3/1}$ besitzen kann und deswegen bei einem Vergleich verschiedener

Experimente berücksichtigt werden sollte.

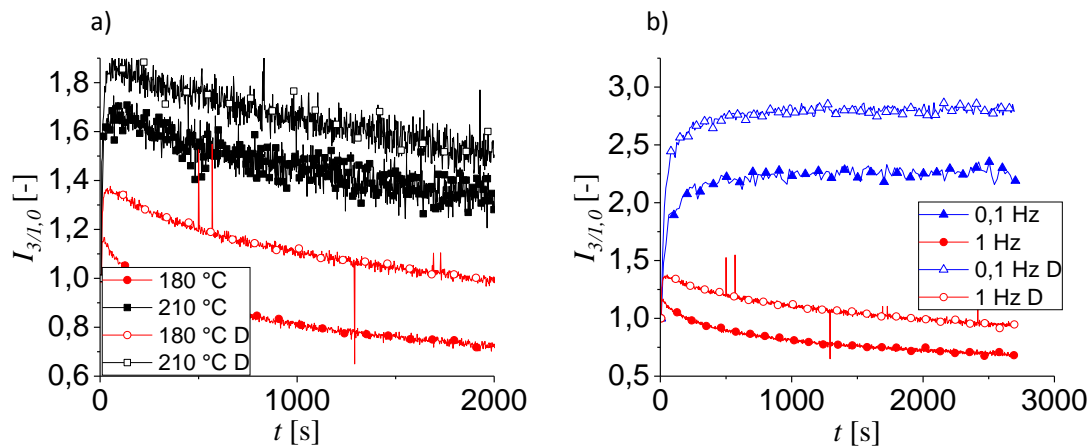


Abbildung 6.9: Orientierungsexperimente der Probe PS(8,4)P2VP(8,6) mit und ohne Verfolgung mittels dielektrischer Spektroskopie. a) Bei parallelen dielektrischen Messungen (gekennzeichnet mit D) zeigt $I_{3/1,0}$ ($= I_{3/1}(t)/I_{3/1}(t = 0)$) in den Experimenten mit $T = 180\text{ °C}$ oder 210 °C , $\gamma_0 = 50\%$, $\omega_1/2\pi = 1\text{ Hz}$ höhere Werte. b) Bei parallelen dielektrischen Messungen zeigt $I_{3/1,0}$ in den Experimenten mit $T = 180\text{ °C}$, $\gamma_0 = 50\%$, $\omega_1/2\pi = 0,1\text{ Hz}$ oder 1 Hz höhere Werte.

Literatur

- [1] Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2016 (in Millionen Tonnen), <https://tinyurl.com/yck5y3fb>, letzter Zugriff: 2018-15-03.
- [2] Plastics – the Facts 2017, <https://tinyurl.com/y8t95x4c>, letzter Zugriff: 2018-03-04.
- [3] Web of Science, <https://tinyurl.com/y88bjs2n>, letzter Zugriff: 2018-15-03.
- [4] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [5] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP*, (Hrsg.: K. Matyjaszewski), American Chemical Society, Washington DC, **2009**.
- [6] P. Bilalis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, „Controlled Nitroxide-Mediated and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis of Block Copolymers with Styrene and 2-Vinylpyridine“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 659–665.
- [7] T. Junkers, L. Zang, E. H. Wong, N. Dingenouts, C. Barner-Kowollik, „Formation of Triblock Copolymers via a Tandem Enhanced Spin Capturing-Nitroxide-Mediated Polymerization Reaction Sequence“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 4841–4850.

- [8] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP*, (Hrsg.: K. Matyjaszewski), American Chemical Society, Washington DC, **2009**.
- [9] U. Wiesner, „Lamellar Diblock Copolymers under Large Amplitude Oscillatory Shear Flow: Order and Dynamics“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 3319–3352.
- [10] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, „Structural Characterization of the “Knitting Pattern” in Polystyrene- block -poly(ethylene- co -butylene)- block-poly(methyl methacrylate) Triblock Copolymers“, *Macromolecules* **1998**, *31*, 135–141.
- [11] A.-V. Ruzette, L. Leibler, „Block Copolymers in Tomorrow’s Plastics“, *Nature Materials* **2005**, *4*, 19–31.
- [12] H.-A. Klok, S. Lecommandoux, „Supramolecular Materials via Block Copolymer Self-Assembly“, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1217–1229.
- [13] M. W. Matsen, F. S. Bates, „Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories“, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- [14] I. W. Hamley, „Structure and Flow Behaviour of Block Copolymers“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, R643–R671.
- [15] S. Rasappa, D. Borah, R. Senthamaraiannan, C. C. Faulkner, J. J. Wang, J. D. Holmes, M. A. Morris, „Fabrication of Germanium Nanowire Arrays by Block Copolymer Lithography“, *Science of Advanced Materials* **2013**, *5*, 782–787.
- [16] I. Hamley, „Ordering in Thin Films of Block Copolymers: Fundamentals to Potential Applications“, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 1161–1210.
- [17] J. Zhao, X. Zhao, Z. Jiang, Z. Li, X. Fan, J. Zhu, H. Wu, Y. Su, D. Yang, F. Pan, J. Shi, „Biomimetic and Bioinspired Membranes: Preparation and Application“, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1668–1720.
- [18] H. Yu, „Photoresponsive Liquid Crystalline Block Copolymers: From Photonics to Nanotechnology“, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 781–815.

- [19] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, „Functional Nanomaterials Based on Block Copolymer Self-Assembly“, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1325–1349.
- [20] S. Darling, „Directing the Self-Assembly of Block Copolymers“, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 1152–1204.
- [21] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, „Functional Nanomaterials Based on Block Copolymer Self-Assembly“, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1325–1349.
- [22] R. J. Spontak, N. P. Patel, „Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Applications“, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 333–340.
- [23] H. Wang, W. Lu, W. Wang, P. N. Shah, K. Misichronis, N.-G. Kang, J. W. Mays, „Design and Synthesis of Multigraft Copolymer Thermoplastic Elastomers: Superelastomers“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, *219*, 1700254.
- [24] J. S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, „Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 5. Synthesis of New Porous Membranes with Functional Groups“, *Macromolecules* **1988**, *21*, 274–276.
- [25] J. S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, „Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 7. Porous Membranes with Controlled Microstructures“, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2602–2606.
- [26] W. Wei, L. Samad, J. W. Choi, Y. Joo, A. Way, M. S. Arnold, S. Jin, P. Gopalan, „Synthesis of Molybdenum Disulfide Nanowire Arrays Using a Block Copolymer Template“, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4017–4023.
- [27] C. T. Black, „Block Copolymers: Nanowire Arrays Build Themselves“, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 464–465.
- [28] G. S. Doerk, C. Dhong, C. Politi, I. Laboriante, C. Carraro, R. Maboudian, „Micellar Block Copolymer Templated Galvanic Displacement for Epitaxial Nanowire Device Integration“, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 8807–8815.

- [29] C. Liedel, C. W. Pester, M. Ruppel, V. S. Urban, A. Böker, „Beyond Orientation: The Impact of Electric Fields on Block Copolymers“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 259–269.
- [30] T. Xu, Y. Zhu, S. P. Gido, T. P. Russell, „Electric Field Alignment of Symmetric Diblock Copolymer Thin Films“, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2625–2629.
- [31] T. Grigorova, S. Pispas, N. Hadjichristidis, T. Thurn-Albrecht, „Magnetic Field Induced Orientation in Diblock Copolymers with One Crystallizable Block“, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7430–7433.
- [32] Y. Tao, H. Zohar, B. D. Olsen, R. A. Segalman, „Hierarchical Nanostructure Control in Rod-Coil Block Copolymers with Magnetic Fields“, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2742–2746.
- [33] Z. Chen, „Pathways to Macroscale Order in Nanostructured Block Copolymers“, *Science* **1997**, *277*, 1248–1253.
- [34] R. Mao, E. M. McCready, W. R. Burghardt, „Structural Response of an Ordered Block Copolymer Melt to Uniaxial Extensional Flow“, *Soft Matter* **2014**, *10*, 6198–6207.
- [35] M. M. Mok, S. Pujari, W. R. Burghardt, C. M. Dettmer, S. T. Nguyen, C. J. Ellison, J. M. Torkelson, „Microphase Separation and Shear Alignment of Gradient Copolymers: Melt Rheology and Small-Angle X-Ray Scattering Analysis“, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5818–5829.
- [36] A. Arevalillo, M. E. Muñoz, A. Santamaría, L. Fraga, J. A. Barrio, „Novel Rheological Features of Molten SEBS Copolymers: Mechanical Relaxation at Low Frequencies and Flow Split“, *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3213–3221.
- [37] D. T. Cooney, J. P. DeRocher, G. D. Moggridge, A. M. Squires, „SAXS Observation of RCM1 Under Cyclical Shear“, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 9663–9670.
- [38] E. M. McCready, W. R. Burghardt, „In Situ SAXS Studies of Structural Relaxation of an Ordered Block Copolymer Melt Following Cessation of Uniaxial Extensional Flow“, *Macromolecules* **2015**, *48*, 264–271.

- [39] C. Sailer, M. Weber, H. Steininger, U. A. Handge, „Grafting of Polyamide 6 on a Styrene–Acrylonitrile Maleic Anhydride Terpolymer: Melt Rheology at the Critical Gel State“, *Rheologica Acta* **2009**, *48*, 579–588.
- [40] J. M. Dealy, „Official Nomenclature for Material Functions Describing the Response of a Viscoelastic Fluid to Various Shearing and Extensional Deformations“, *Journal of Rheology* **1995**, *39*, 253–265.
- [41] J. M. Dealy, R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers From Structure to Flow Behavior and Back Again*, Hanser Publishers; Hanser Gardner Publications, Munich; Cincinnati, **2006**.
- [42] K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn, S. J. Lee, „Large Amplitude Oscillatory Shear as a Way to Classify the Complex Fluids“, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2002**, *107*, 51–65.
- [43] C. Oelschlaeger, J. S. Gutmann, M. Wolkenhauer, H.-W. Spiess, K. Knoll, M. Wilhelm, „Kinetics of Shear Microphase Orientation and Reorientation in Lamellar Diblock and Triblock Copolymer Melts as Detected via FT-Rheology and 2D-SAXS“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1719–1729.
- [44] T. Meins, K. Hyun, N. Dingenouts, M. Fotouhi Ardakani, B. Struth, M. Wilhelm, „New Insight to the Mechanism of the Shear-Induced Macroscopic Alignment of Diblock Copolymer Melts by a Unique and Newly Developed RheoSAXS Combination“, *Macromolecules* **2012**, *45*, 455–472.
- [45] A. Nikoubashman, R. L. Davis, B. T. Michal, P. M. Chaikin, R. A. Register, A. Z. Panagiotopoulos, „Thin Films of Homopolymers and Cylinder-Forming Diblock Copolymers under Shear“, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8015–8026.
- [46] M. Langela, U. Wiesner, H. W. Spiess, M. Wilhelm, „Microphase Reorientation in Block Copolymer Melts As Detected via FT Rheology and 2D SAXS“, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3198–3204.
- [47] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, R. H. Colby, „Lamellae Orientation in Dynamically Sheared Diblock Copolymer Melts“, *Journal de Physique II* **1992**, *2*, 1941–1959.

- [48] M. Heck, L. Schneider, M. Müller, M. Wilhelm, „Diblock Copolymers with Similar Glass Transition Temperatures in Both Blocks for Comparing Shear Orientation Processes with DPD Computer Simulations“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, 1700559.
- [49] E. Madruga, „From Classical to Living/Controlled Statistical Free-Radical Copolymerization“, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1879–1924.
- [50] M. Berger, I. Kuntz, „The Distinction Between Terminal and Penultimate Copolymerization Models“, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, *2*, 1687–1698.
- [51] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford; New York, **1998**.
- [52] E. H. H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, „Enhanced Spin Capturing Polymerization: An Efficient and Versatile Protocol for Controlling Molecular Weight Distributions“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 7273–7279.
- [53] M. Hillmyer, „Block Copolymer Synthesis“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*, 559–564.
- [54] G. Theodosopoulos, M. Pitsikalis in *Anionic Polymerization*, (Hrsg.: N. Hadjichristidis, A. Hirao), Springer Japan, Tokyo, **2015**, S. 541–623.
- [55] P. J. Flory, „Thermodynamics of High Polymer Solutions“, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51–61.
- [56] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2003**.
- [57] J. R. Fried, *Polymer science and technology*, 2nd ed, Prentice Hall Professional Technical Reference, Upper Saddle River, NJ, **2003**, 582 S.
- [58] K. Matyjaszewski, M. Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- [59] L. Leibler, „Theory of Microphase Separation in Block Copolymers“, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.

- [60] E. Helfand, Z. Wasserman, „Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation“, *Macromolecules* **1976**, 879–888.
- [61] F. S. Bates, „Polymer-Polymer Phase Behavior“, *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- [62] N. Sakamoto, T. Hashimoto, „Order-Disorder Transition of Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene. 1. (SAXS) Analysis of Two Characteristic Temperatures“, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6825–6834.
- [63] W. Zha, C. D. Han, D. H. Lee, S. H. Han, J. K. Kim, J. H. Kang, C. Park, „Origin of the Difference in Order–Disorder Transition Temperature between Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) and Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Copolymers“, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2109–2119.
- [64] J. K. Kim, H. H. Lee, Q.-J. Gu, T. Chang, Y. H. Jeong, „Determination of Order-Order and Order-Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology“, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4045–4048.
- [65] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser, Basel, **2010**.
- [66] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, „Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives“, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93–146.
- [67] M. Szwarc, *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin; New York, **1983**.
- [68] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski in *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials*, (Hrsg.: A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [69] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, „Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Copolymers“, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2656–2657.

- [70] R. P. Quirk, W.-C. Chen, „Functionalization of Polymeric Organolithium Compounds. Oxidation“, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, *22*, 2993–3000.
- [71] G. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**.
- [72] H.-G. Elias, *Makromoleküle 2. Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [73] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [74] V. H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, „Zur anionischen Polymerisation des Styrols in Tetrahydrofuran“, *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *71*, 198–203.
- [75] J. De Vicente, *Rheology*, InTech, Rijeka, **2012**.
- [76] C. W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements, and Applications*, VCH, New York, **1994**.
- [77] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for Chemists: An Introduction*, 2. Aufl., RSC Publishing, Cambridge, UK, **2008**.
- [78] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, 2. Aufl., Haake, Karlsruhe, **1994**.
- [79] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1980**.
- [80] V. Hirschberg, M. Wilhelm, D. Rodrigue, „Fatigue behavior of polystyrene (PS) analyzed from the Fourier transform (FT) of stress response: First evidence of I 2/1 (N) and I3/1 (N) as new fingerprints“, *Polymer Testing* **2017**, *60*, 343–350.
- [81] M. Wilhelm, „Fourier-Transform Rheology“, *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, *287*, 83–105.
- [82] M. Wilhelm, D. Maring, H.-W. Spiess, „Fourier-Transform Rheology“, *Rheologica Acta* **1998**, *37*, 399–405.

- [83] R. H. Ewoldt, „Defining Nonlinear Rheological Material Functions for Oscillatory Shear“, *Journal of Rheology* **2013**, *57*, 177–195.
- [84] K. Hyun, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. S. Cho, J. G. Nam, K. H. Ahn, S. J. Lee, R. H. Ewoldt, G. H. McKinley, „A Review of Nonlinear Oscillatory Shear Tests: Analysis and Application of Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS)“, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1697–1753.
- [85] D. S. Pearson, W. E. Rochefort, „Behavior of Concentrated Polystyrene Solutions in Large-Amplitude Oscillating Shear Fields“, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 83–98.
- [86] D. van Dusschoten, M. Wilhelm, H. W. Spiess, „Two-Dimensional Fourier Transform Rheology“, *Journal of Rheology* **2001**, *45*, 1319–1339.
- [87] M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer, „High Sensitivity Fourier-Transform Rheology“, *Rheologica Acta* **1999**, *38*, 349–356.
- [88] C. O. Klein, H. W. Spiess, A. Calin, C. Balan, M. Wilhelm, „Separation of the Nonlinear Oscillatory Response into a Superposition of Linear, Strain Hardening, Strain Softening, and Wall Slip Response“, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4250–4259.
- [89] C.-h. Bi, L.-t. Li, Y.-d. Zhu, Y.-d. Liu, M. Wu, G. Li, Z.-g. Huang, „Effect of High Speed Shear on the Non-Linear Rheological Properties of SPI/ κ -Carrageenan Hybrid Dispersion and Fractal Analysis“, *Journal of Food Engineering* **2018**, *218*, 80–87.
- [90] R. Seyboldt, D. Merger, F. Coupette, M. Siebenbürger, M. Ballauff, M. Wilhelm, M. Fuchs, „Divergence of the Third Harmonic Stress Response to Oscillatory Strain Approaching the Glass Transition“, *Soft Matter* **2016**, *12*, 8825–8832.
- [91] M. Wilhelm, K. Reinheimer, J. Kübel, „Optimizing the Sensitivity of FT-Rheology to Quantify and Differentiate for the First Time the Nonlinear Mechanical Response of Dispersed Beer Foams of Light and Dark Beer“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, *226*, 547–567.

- [92] C. Perge, N. Taberlet, T. Gibaud, S. Manneville, „Time Dependence in Large Amplitude Oscillatory Shear: A Rheo-Ultrasonic Study of Fatigue Dynamics in a Colloidal Gel“, *Journal of Rheology* **2014**, *58*, 1331–1357.
- [93] S. Gupta, S. K. Kundu, J. Stellbrink, L. Willner, J. Allgaier, D. Richter, „Advanced Rheological Characterization of Soft Colloidal Model Systems“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 464102.
- [94] S. Strandman, D. G. Lessard, D. van Dusschoten, M. Wilhelm, P. M. Wood-Adams, H. W. Spiess, X. Zhu, „Two-Dimensional Fourier Transform Rheological Study on Thermosensitivity of Poly(N,N-Diethylacrylamide) in Aqueous Solutions“, *Polymer* **2012**, *53*, 4800–4805.
- [95] D. Ahirwal, H. Palza, G. Schlatter, M. Wilhelm, „New Way to Characterize the Percolation Threshold of Polyethylene and Carbon Nanotube Polymer Composites Using Fourier Transform (FT) Rheology“, *Korea-Australia Rheology Journal* **2014**, *26*, 319–326.
- [96] L. Schwab, N. Hojdis, J. Lacayo, M. Wilhelm, „Fourier-Transform Rheology of Unvulcanized, Carbon Black Filled Styrene Butadiene Rubber“, *Macromolecular Materials and Engineering* **2016**, *301*, 457–468.
- [97] T. Meins, N. Dingenouts, J. Kübel, M. Wilhelm, „In Situ Rheodielectric, ex Situ 2D-SAXS, and Fourier Transform Rheology Investigations of the Shear-Induced Alignment of Poly(styrene-b-1,4-isoprene) Diblock Copolymer Melts“, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7206–7219.
- [98] M. A. Cziep, M. Abbasi, M. Heck, L. Arens, M. Wilhelm, „Effect of Molecular Weight, Polydispersity, and Monomer of Linear Homopolymer Melts on the Intrinsic Mechanical Nonlinearity in MAOS“, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3566–3579.
- [99] K. Hyun, M. Wilhelm, „Establishing a New Mechanical Nonlinear Coefficient Q from FT-Rheology: First Investigation of Entangled Linear and Comb Polymer Model Systems“, *Macromolecules* **2009**, *42*, 411–422.

- [100] M. Kempf, D. Ahirwal, M. Cziep, M. Wilhelm, „Synthesis and Linear and Nonlinear Melt Rheology of Well-Defined Comb Architectures of PS and PpMS with a Low and Controlled Degree of Long-Chain Branching“, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4978–4994.
- [101] B. Chu, B. S. Hsiao, „Small-Angle X-ray Scattering of Polymers“, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1727–1762.
- [102] B. Chu, B. S. Hsiao, „Small-Angle X-ray Scattering of Polymers“, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1727–1762.
- [103] O. Glatter, O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*, Academic Press, London; New York, **1982**.
- [104] I. W. Hamley, V. Castelletto, „Small-Angle Scattering of Block Copolymers“, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 909–948.
- [105] J. E. Mark in *Polymer Data Handbook*, (Hrsg.: J. E. Mark), Oxford University Press, Oxford/New York, **2009**.
- [106] F. A. Detcheverry, H. Kang, K. C. Daoulas, M. Müller, P. F. Nealey, J. J. de Pablo, „Monte Carlo Simulations of a Coarse Grain Model for Block Copolymers and Nanocomposites“, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4989–5001.
- [107] M. Müller, „Studying Amphiphilic Self-Assembly with Soft Coarse-Grained Models“, *Journal of Statistical Physics* **2011**, *145*, 967–1016.
- [108] K. C. Daoulas, M. Müller, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, G. D. Smith, „Morphology of Multi-Component Polymer Systems: Single Chain in Mean Field Simulation Studies“, *Soft Matter* **2006**, *2*, 573–583.
- [109] V. C. Chappa, D. C. Morse, A. Zippelius, M. Müller, „Translationally Invariant Slip-Spring Model for Entangled Polymer Dynamics“, *Physical Review Letters* **2012**, *109*, 148302.
- [110] R. D. Groot, P. B. Warren, „Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap Between Atomistic and Mesoscopic Simulation“, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 4423.
- [111] M. Doi, S. F. Edwards in *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, New York, **1988**.

- [112] M. A. Hillmyer, F. S. Bates, „Influence of Crystallinity on the Morphology of Poly(ethylene oxide) Containing Diblock Copolymers“, *Macromolecular Symposia* **1997**, *117*, 121–130.
- [113] N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, „Polydispersity and Block Copolymer Self-Assembly“, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 875–893.
- [114] Y. Takahashi, L. Fang, A. Takano, N. Torikai, Y. Matsushita, „Viscoelastic Properties of Low Molecular Weight Symmetric Poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)s in the Ordered and Disordered States under Steady Shear Flow“, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2013**, *41*, 83–91.
- [115] L. Fang, Y. Takahashi, A. Takano, Y. Matsushita, „Molecular Weight Dependence of Viscoelastic Properties for Symmetric Poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)s in the Nanophase Separated Molten States“, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7097–7105.
- [116] A. v. Ekenstein, R. Meyboom, G. ten Brinke, O. Ikkala, „Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Styrene and 4-Vinylpyridine Using Copolymer Blends of Poly(styrene-*co*-4-vinylpyridine) and Polystyrene“, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3752–3756.
- [117] H. W. Spiess, K. Schmidt-Rohr in *Multidimensional Solid State NMR of Polymers*, (Hrsg.: R. K. Harris), John Wiley & Sons, Chichester, **2007**.
- [118] F. A. Bovey, P. A. Mirau, *NMR of Polymers*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [119] M. Gordon, J. S. Taylor, „Ideal Copolymers and the Second-Order Transitions of Synthetic Rubbers. i. Non-Crystalline Copolymers“, *Journal of Applied Chemistry* **2007**, *2*, 493–500.
- [120] T. G. Fox, „-“, *Bulletin of the American Physical Society* **1956**, 123.
- [121] E. Penzel, J. Rieger, H. Schneider, „The Glass Transition Temperature of Random Copolymers: 1. Experimental Data and the Gordon-Taylor Equation“, *Polymer* **1997**, *38*, 325–337.
- [122] L. A. Wood, „Glass Transition Temperatures of Copolymers“, *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 319–330.

- [123] Mandelkern, L., Martin, G.M., Quinn, F.A., „Glassy State Transitions of Poly-(Chlorotrifluoroethylene), Poly-(Vinylidene Fluoride), and Their Copolymers“, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1957**, *58*, 2745.
- [124] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4. Aufl., (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), Wiley, New York/Chichester, **2004**.
- [125] C. Cao, Y. Lin, „Correlation Between the Glass Transition Temperatures and Repeating Unit Structure for High Molecular Weight Polymers“, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2003**, *43*, 643–650.
- [126] L. Chang, E. M. Woo, „Tacticity Effects on Glass Transition and Phase Behavior in Binary Blends of Poly(Methyl Methacrylate)s of Three Different Configurations“, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 198–202.
- [127] S. D. Smith, T. E. Long, J. E. Mcgrath, „Thermogravimetric Analysis of Poly(alkyl methacrylates) and Poly(methylmethacrylate-g-dimethyl siloxane) Graft Copolymers“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 1747–1753.
- [128] S. Fares, „Influence of Gamma-Ray Irradiation on Optical and Thermal Degradation of Poly (Ethyl-Methacrylate) (PEMA) Polymer“, *Natural Science* **2012**, *04*, 499–507.
- [129] B. Işık-Yürüksoy, S. Şenel, O. Güven, „Thermal Degradation of Poly(Ethyl Methacrylate) and its Copolymer With Poly(Ethyl Acrylate)“, *Journal of Thermal Analysis* **1997**, *48*, 783–789.
- [130] G. B. Blanchet, P. Cotts, C. R. Fincher, „Incubation: Subthreshold Ablation of Poly-(Methyl Methacrylate) and the Nature of the Decomposition Pathways“, *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 2975–2978.
- [131] M. Izu, K. F. O’Driscoll, „Copolymerization with Depropagation. V. Copolymerization of α -Methylstyrene and Methyl Methacrylate Between Their Ceiling Temperatures“, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, *8*, 1687–1691.

- [132] T. G. Fox, P. J. Flory, „Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight“, *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 581–591.
- [133] D. J. Meier, *Block Copolymers Morphological and Physical Properties*, (Hrsg.: D. J. Walsh, J. S. Higgins, A. Maconnachie), Springer Netherlands, Dordrecht, **1985**, S. 173–194.
- [134] T. Ohta, K. Kawasaki, „Equilibrium Morphology of Block Copolymer Melts“, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2621–2632.
- [135] A. N. Semenov, „Contribution to the Theory of Microphase Layering in Block-Copolymer Melts“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1985**, *61*, 733–742.
- [136] K. R. Shull, E. J. Kramer, G. Hadziioannou, W. Tang, „Segregation of Block Copolymers to Interfaces Between Immiscible Homopolymers“, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4780–4787.
- [137] C. J. Clarke, A. Eisenberg, J. La Scala, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Z. Li, S. Qu, D. Nguyen, S. A. Schwarz, Y. Strzhemechny, B. B. Sauer, „Measurements of the Flory-Huggins Interaction Parameter for Polystyrene-Poly(4-vinylpyridine) Blends“, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4184–4188.
- [138] T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, „Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solution. 4. Molecular-Weight Dependence of Lamellar Microdomains“, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1237–1247.
- [139] Y. Matsushita, K. Mori, R. Saguchi, Y. Nakao, I. Noda, M. Nagasawa, „Molecular Weight Dependence of Lamellar Domain Spacing of Diblock Copolymers in Bulk“, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4313–4316.
- [140] Y. Matsushita, H. Momose, Y. Yoshida, I. Noda, „Lamellar Domain Spacing of the ABB Graft Copolymers“, *Polymer* **1997**, *38*, 149–153.

- [141] C. D. Han, D. M. Baek, J. K. Kim, T. Ogawa, N. Sakamoto, T. Hashimoto, „Effect of Volume Fraction on the Order-Disorder Transition in Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene Copolymers. 1. Order-Disorder Transition Temperature Determined by Rheological Measurements“, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5043–5062.
- [142] N. Sanno, I. Murakami, H. Yamamura, „Dielectric β -Relaxation in Poly(2-vinylpyridine)“, *Polymer Journal* **1976**, *8*, 231–238.
- [143] W. H. Stockmayer, „Dielectric Dispersion in Solutions of Flexible Polymers“, *Pure and Applied Chemistry* **1967**, *15*, 539–554.
- [144] T. Meins, *Kombination von dielektrischer Spektroskopie und FT-Rheologie an Blockcopolymeren*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **2007**.
- [145] B. Vorselaars, A. V. Lyulin, M. A. J. Michels, „Development of Heterogeneity near the Glass Transition: Phenyl-Ring-Flip Motions in Polystyrene“, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6001–6011.
- [146] M. Wilhelm, *Combined Methods in Rheology: Rheo-SAXS, Rheo-NMR and Rheo-Dielectric to Gain Unique Correlations*, Freiburg, **2013**.
- [147] P. Lunkenheimer, L. C. Pardo, M. Köhler, A. Loidl, „Broadband Dielectric Spectroscopy on Benzophenone: α Relaxation, β Relaxation, and Mode Coupling Theory“, *Physical Review E* **2008**, *77*, 0315061–03150610.
- [148] L. Schneider, M. Heck, M. Wilhelm, M. Müller, „Transitions Between Lamellar Orientations in Shear Flow“, *submitted to: Macromolecules* **2018**.
- [149] L. Onsager, „Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.“, *Physical Review* **1931**, *38*, 2265–2279.
- [150] M. Doi, „Onsager’s Variational Principle in Soft Matter“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, *23*, 284118.
- [151] E. A. Koopman, C. P. Lowe, „Advantages of a Lowe-Andersen Thermostat in Molecular Dynamics Simulations“, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 204103.

- [152] W. Li, M. Müller, „Defects in the Self-Assembly of Block Copolymers and Their Relevance for Directed Self-Assembly“, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2015**, *6*, 187–216.
- [153] H. Kodama, M. Doi, „Shear-Induced Instability of the Lamellar Phase of a Block Copolymer“, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2652–2658.
- [154] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero, „Relationship Between the Time-Domain Kohlrausch-Williams-Watts and Frequency-Domain Havriliak-Negami Relaxation Functions“, *Physical Review B* **1991**, *44*, 7306–7312.
- [155] C. Gerthsen, D. Meschede, *Physik: Die ganze Physik zum 21. Jahrhundert*, 22. Aufl., (Hrsg.: C. Gerthsen, D. Meschede), Springer, Berlin, **2004**.
- [156] B. M. Yavitt, Y. Gai, D.-P. Song, H. H. Winter, J. J. Watkins, „High Molecular Mobility and Viscoelasticity of Microphase-Separated Bottlebrush Diblock Copolymer Melts“, *Macromolecules* **2017**, *50*, 396–405.
- [157] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, „Prediction of Glass Transition Temperatures: Binary Blends and Copolymers“, *Materials Letters* **2008**, *62*, 3152–3155.
- [158] S. L. Malhotra, L. Minh, L. P. Blanchard, „Thermal Decomposition and Glass Transition Temperature of Poly(ethyl Methacrylate) and Poly(n-butyl Methacrylate)“, *Journal of Macromolecular Science Part A: Polymer Chemistry* **1983**, *19*, 559–578.
- [159] E. Ihara, N. Omura, S. Tanaka, T. Itoh, K. Inoue, „Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate by Initiating Systems Based on Lithium Amides of Various Secondary Amines“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4405–4411.

Anhang A

Anhang

A.1 Liste synthetisierter Polymerproben

Tabelle A.1: Liste aller Homopolymerproben, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und für die Annäherung des Glaspunktes durch die Flory-Fox Gleichung (Gleichung 4.1) verwendet wurden und ihre zugehörigen Glasübergangspunkte T_g .

Probe	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI	T_g [°C]
PS(8,7)	8 700	9 000	1,03	96,2
PS(16,2)	16 200	16 900	1,05	99,7
PS(36,2)	36 200	37 300	1,03	103,7
PS(45,0)	45 000	47 300	1,05	102,9
PS(76,7)	76 700	78 700	1,03	106,1
PS(94,9)	94 900	98 400	1,04	104,2
PS(104,8)	104 800	107 800	1,03	105,0
PS(272,3)	272 300	291 800	1,07	106,1
PEMA(33,1)	33 100	35 000	1,06	79,5
PEMA(47,7)	47 700	51 100	1,07	81,4
PEMA(53,6)	53 600	85 500	1,60	83,5
PEMA(57,4)	57 400	120 000	2,09	76,0
PEMA(76,8)	76 800	85 800	1,12	81,1

Tabelle A.1: Liste aller Homopolymerproben, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und für die Annäherung des Glaspunktes durch die Flory-Fox Gleichung (Gleichung 4.1) verwendet wurden und ihre zugehörigen Glasübergangspunkte T_g .

Probe	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI	T_g [°C]
PEMA(84,3)	84 300	96 000	1,14	82,7
PEMA(135,7)	135 700	161 200	1,19	80,1
P2VP(34,1)	34 100	38 200	1,12	84,0
P2VP(42,9)	42 900	46 300	1,08	81,2
P2VP(66,8)	66 800	77 500	1,16	86,5
P2VP(107,9)	107 900	135 900	1,26	87,1
P2VP(133,1)	133 100	190 300	1,43	91,5
PpMS(11,8)	11 800	12 300	1,05	105,7
PpMS(24,2)	24 200	25 000	1,03	110,1
PpMS(31,2)	31 200	33 700	1,08	111,7
PpMS(199,7)	199 700	210 000	1,05	113,5

Tabelle A.2: Liste aller PS-*b*-P2VP Proben, die für diese Arbeit synthetisiert wurden. Das Molekulargewicht des ersten Polymerblocks (PS) wurde mittels GPC ermittelt. Das Gesamtmolekulargewicht wurde aus dem durch ¹H-NMR ermittelten Monomerverhältnis berechnet. Der PDI des DBC wurde mittels GPC bestimmt.

Probe	M _{n,PS} [g mol ⁻¹]	M _{n,P2VP} [g mol ⁻¹]	PDI	ϕ _{PS}	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
PS(2,0)P2VP(2,3) ^{b)}	2 000	2 300	1,08	0,49	74,7	-
PS(5,2)P2VP(6,3) ^{b)}	5 200	6 300	1,14	0,48	88,9	-
PS(6,1)P2VP(6,7) ^{b)}	6 100	6 700	1,15	0,50	90,5	-
PS(8,4)P2VP(8,6) ^{a)}	8 400	8 600	1,13	0,51	88,3	98,0
PS(9,5)P2VP(10,1) ^{b)}	9 500	10 100	1,20	0,51	96,4	-
PS(12,8)P2VP(12,2) ^{a)}	12 800	12 200	1,13	0,59	85,5	97,6
PS(13,1)P2VP(13,2) ^{b)}	13 100	13 200	1,12	0,52	96,3	-
PS(14,9)P2VP(15,6) ^{a)}	14 900	15 600	1,17	0,53	87,5	99,9
PS(22,6)P2VP(16,7) ^{a)}	22 600	16 700	1,13	0,55	85,9	101,2
PS(23,4)P2VP(23,7) ^{b)}	23 400	23 700	1,11	0,52	88,3	-
PS(24,0)P2VP(26,4) ^{b)}	24 000	26 400	1,11	0,50	84,6	-
PS(31,7)P2VP(34,7) ^{b)}	31 700	34 700	1,11	0,50	85,6	102,4
PS(32,0)P2VP(32,8) ^{b)}	32 000	32 800	1,11	0,52	100,2	-
PS(96,3)P2VP(62,9) ^{b)}	96 300	62 900	1,08	0,63	80,4	100,3

a) Der PS-Block wurde in Toluol synthetisiert und für die Synthese des P2VP-Blocks wurde THF zugegeben; b) Beide Polymerblöcke wurden in THF als Lösungsmittel synthetisiert.

Tabelle A.3: Liste aller PS-*b*-[P2VP-*c*-P4VP] Proben, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, deren molekulare Charakteristik und deren T_g.

Probe	M _{n,PS} [g mol ⁻¹]	M _{n,P2VP-<i>c</i>-P4VP} [g mol ⁻¹]	PDI	ϕ _{PS}	T _g [°C]
PS(11,1)P2VPcP4VP(14,6)	11 100	14 600	1,15	0,45	89,7
PS(16,0)P2VPcP4VP(14,5)	16 000	14 500	1,26	0,55	98,2
PS(17,6)P2VPcP4VP(17,6)	17 600	17 600	1,17	0,41	93,5
PS(14,8)P2VPcP4VP(21,5)	14 800	21 500	1,26	0,43	97,3

Tabelle A.4: Liste aller P2VP-*b*-PEMA Proben, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Das Molekulargewicht des ersten Polymerblocks (P2VP) wurde mittels GPC bestimmt. Das Gesamtmolekulargewicht wurde aus dem, durch ¹H-NMR bestimmten, Monomerverhältnis berechnet. Das Gewichtsmittel M_w des BCP wurde zudem mittels MALLS bestimmt. Der PDI des BCP wurde mittels GPC bestimmt.

Probe	$M_{n,P2VP}$ [g mol ⁻¹]	$M_{n,PEMA}$ [g mol ⁻¹]	PDI	ϕ_{P2VP}	T_g [°C]
P2VP(19,8)PEMA(19,7)	19 800	19 700	1,06	0,53	77,8
P2VP(47,2)PEMA(44,3)	47 200	44 300	1,12	0,54	77,8
P2VP(63,1)PEMA(60,6)	63 100	60 600	1,11	0,53	79,2

A.2 Relaxationszeiten

Tabelle A.5: Liste der aus dem Schnittpunkt der frequenzabhängigen Module $G'(\omega_1)$ und $G''(\omega_1)$ ($T_{Ref} = 160$ °C) der PS-*b*-P2VP Proben ermittelten längsten Relaxationszeiten τ .

Probe	τ [s]
PS(13,1)P2VP(13,2)	$2,51 \cdot 10^{-3}$
PS(14,9)P2VP(14,1)	$5,37 \cdot 10^{-2}$
PS(24,0)P2VP(26,4)	$3,45 \cdot 10^{-2}$
PS(23,4)P2VP(23,7)	$2,02 \cdot 10^{-2}$
PS(22,6)P2VP(16,7)	$8,94 \cdot 10^{-2}$
PS(31,7)P2VP(34,7)	$1,11 \cdot 10^{-1}$
PS(33,8)P2VP(23,6)	1,2486
PS(32,0)P2VP(32,8)	$9,42 \cdot 10^{-2}$
PS(44,9)P2VP(53,8)	11,8
PS(96,3)P2VP(62,9)	44,1

Tabelle A.6: Längste Relaxationszeiten τ der Homopolymere bei $T_{Ref} = 160\text{ °C}$, die aus dem Schnittpunkt der frequenzabhängigen Module $G'(\omega_1)$ und $G''(\omega_1)$ berechnet wurde.

Probe	τ [s]
PS(46)	$5,20 \cdot 10^{-2}$
PS(57)	$1,93 \cdot 10^{-1}$
PS(79)	$6,31 \cdot 10^{-1}$
PS(110)	2,94
PS(237)	112
P2VP(78)	$6,22 \cdot 10^{-1}$
P2VP(136)	9,94
P2VP(191)	404
PEMA(30,6)	$1,00 \cdot 10^{-1}$
PEMA(48,4)	$7,76 \cdot 10^{-1}$
PEMA(61,5)	4,90
PEMA(84,3)	10,6
PEMA(135,7)	178

Tabelle A.7: Verschlaufungsmolekulargewicht M_e der Homopolymere bei $T_{Ref} = 160\text{ °C}$, das nach $M_e = \frac{\rho RT}{G_{min}^0}$ (Gleichung 2.44, Seite 29) berechnet wurde.

Probe	G'_M [Pa]	M_e [g mol ⁻¹]
PS(46)	$1,782 \cdot 10^5$	21 300
PS(57)	$1,367 \cdot 10^5$	27 700
PS(79)	$1,594 \cdot 10^5$	23 800
PS(110)	$1,615 \cdot 10^5$	23 500
PS(237)	$9,818 \cdot 10^4$	38 600
P2VP(38)	$1,70 \cdot 10^5$	24 200
P2VP(78)	$1,35 \cdot 10^5$	30 500
P2VP(136)	$1,50 \cdot 10^5$	45 300
P2VP(191)	$4,36 \cdot 10^5$	43 600
PEMA(30,6)	$3,22 \cdot 10^5$	7 800
PEMA(48,4)	$3,71 \cdot 10^5$	6 800
PEMA(61,5)	$3,91 \cdot 10^5$	10 200
PEMA(84,3)	$2,98 \cdot 10^5$	13 400
PEMA(135,7)	$3,23 \cdot 10^5$	12 400

Tabelle A.8: Relaxationszeit der Polymersegmente τ_{Seg} , die aus dem Schnittpunkt der frequenzabhängigen Module $G'(\omega_1)$ und $G''(\omega_1)$ ($T_{Ref} = 160 \text{ °C}$) bei Frequenzen oberhalb des Gummiplateaus berechnet wurden.

Probe	τ_{Seg} [s]
PS(46)	$4,2 \cdot 10^{-3}$
PS(57)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
PS(79)	$2,6 \cdot 10^{-3}$
PS(110)	$3,0 \cdot 10^{-3}$
PS(237)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
P2VP(78)	$7,1 \cdot 10^{-3}$
P2VP(136)	$7,7 \cdot 10^{-3}$
P2VP(191)	$6,5 \cdot 10^{-3}$
PEMA(30,6)	$5,65 \cdot 10^{-5}$
PEMA(48,4)	$3,65 \cdot 10^{-5}$
PEMA(84,3)	$2,04 \cdot 10^{-5}$
PEMA(135,7)	$7,61 \cdot 10^{-5}$

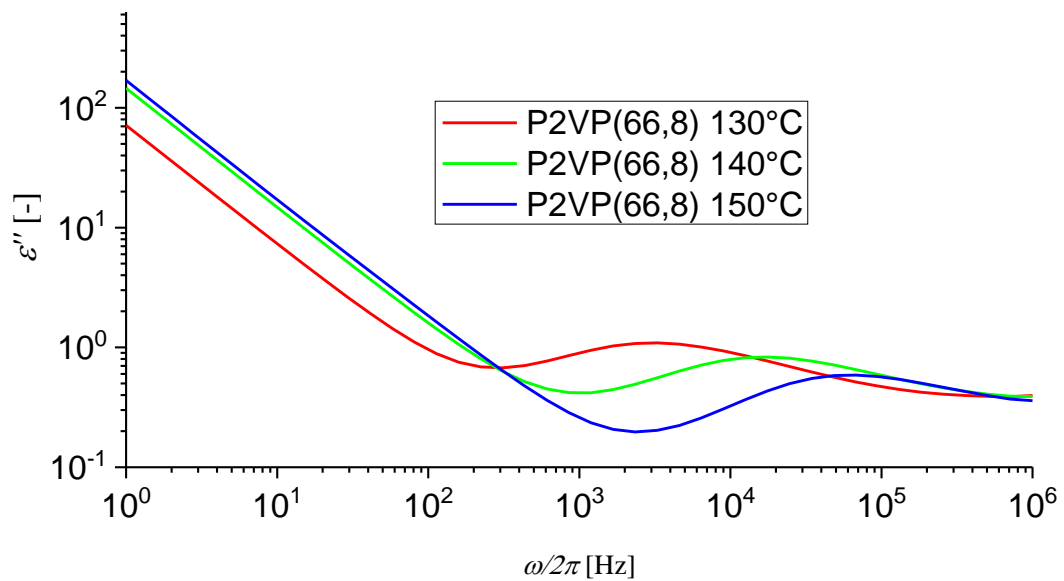


Abbildung A.1: Dielektrisches Spektrum von P2VP(78) bei $T = 130, 140, 150 \text{ °C}$. Hieraus kann $\varepsilon_{max} \propto T^{-21,07}$ bestimmt werden.

Tabelle A.9: Temperaturabhängigkeit der längsten dielektrischen Relaxation der Kettensegmente (α -Relaxation).

	PS			P2VP		
T [°C]	130	140	150	130	140	150
τ [μ s]	431	54	5	305	57	15

A.2.1 Berechnung des Flory-Huggins Parameters

Bei Kenntnis zweier Ordnungs-Unordnungstemperaturen $T_{ODT,1}$ und $T_{ODT,2}$ ($\chi N = 10,5$) zweier Diblockcopolymere mit bekanntem Polymerisationsgrad (N_1, N_2) können A und B zur temperaturabhängigen Beschreibung von χ ($\chi = A - \frac{B}{T}$) folgendermaßen berechnet werden:

$$\underbrace{\frac{10,5}{N_1}}_{C_1} = A + \frac{B}{T_{ODT,1}} \quad \text{bzw.} \quad \underbrace{\frac{10,5}{N_2}}_{C_2} = A + \frac{B}{T_{ODT,2}} \quad (\text{A.1})$$

Die Konstanten $10,5$ und N werden zur besseren Übersicht zu einer Konstanten C_1 bzw. C_2 zusammengefasst.

$$\begin{aligned} C_1 &= A + \frac{B}{T_{ODT,1}} \\ -A &= \frac{B}{T_{ODT,1}} - C_1 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Gleichsetzen der Gleichung A.2 beider Polymere liefert:

$$\frac{B}{T_{ODT,1}} - C_1 = \frac{B}{T_{ODT,2}} - C_2 \quad (\text{A.3})$$

Durch diese Gleichung kann B bestimmt werden.

$$\begin{aligned} B \left(\frac{1}{T_{ODT,1}} - \frac{1}{T_{ODT,2}} \right) &= C_1 - C_2 \\ B &= (C_1 - C_2) \left(\frac{1}{T_{ODT,1}} - \frac{1}{T_{ODT,2}} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Durch Einsetzen von B in Gleichung A.1 oder A.2 wird A erhalten.

A.3 Urheberrecht

Im Folgenden finden sich Auszüge aus den Urheberrechtsbestimmungen der Verlage Wiley und ACS Publications, in denen die unter A.5 aufgeführten Artikel publiziert wurden.

Wiley “The Contributor or, if applicable, the Contributor’s Employer, retains all proprietary rights other than copyright, such as patent rights, in any process, procedure or article of manufacture described in the contribution. Contributors may re-use unmodified abstracts for any non-commercial purpose....Contributors may re-use figures, tables, data sets, artwork, and selected text up to 250 words from their contributions without seeking permission, provided the following conditions are met:

- Full and accurate credit must be given to the contribution
- Modifications to the figures, tables and data must be noted. Otherwise, no changes may be made
- The reuse may not be made for direct commercial purposes, or for financial consideration to the Contributor ”

ACS Publications “This is regarding request for permission to include your paper(s) or portions of text from your paper(s) in your thesis. Permission is now automatically granted;”

“Reuse/Republication of the Entire Work in Theses or Collections:

Authors may reuse all or part of the Submitted, Accepted or Published Work in a thesis or dissertation that the author writes and is required to submit to satisfy the criteria of degree-granting institutions. Such reuse is permitted subject to the ACS’ “Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research””

A.4 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei und während meiner Arbeit unterstützten. Besonders danken möchte ich:

- **Prof. Manfred Wilhelm** für das interessante Thema meiner Arbeit und die Möglichkeit diese in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen.
- **Prof. Marcus Müller** für die Möglichkeit die Polymerphysik aus einem anderen Blickwinkel betrachten zu lernen.
- **Ludwig Schneider**, der durch seine Simulationen half die Orientierungsprozesse auf einer mir unzugänglichen Längen- und Zeitskala zu verstehen und mit dem es sehr angenehm war zu arbeiten.
- Der **DFG**, die durch die finanzielle Unterstützung des Projekts DFG WI 1911/22-1; Mu 1674/16-1 diese Arbeit erst möglich machte.
- **Dr. Michael Sprung** und **Dr. Eric Stellamanns** für die Möglichkeit Rheo-SAXS Untersuchungen am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchführen zu können.
- **Dr. Eric Stellamanns**, der mir bei meinen Arbeiten am DESY und auch bei der Auswertung der dort generierten Daten half.
- **Dr. Kamran Riazi**, der mich in viele der hier verwendeten Techniken einführte, immer ein guter Büro- und Gesprächspartner war.
- **Dr. Jennifer Kübel**, die mich bei bei Fragen zur GPC, sprachlichen Korrekturen und Fragen aller Art immer gut beriet.
- **Sabine Weiland**, die mich in zahlreichen administrativen Anliegen beriet und unterstützte.
- **Dr. Nico Dingenouts** für die Unterstützung bei SAXS-Messungen am ITCP.
- **Volker Röntzsch** und **Begüm Özen** für ihre Unterstützung bei den Rheo-SAXS Messungen am DESY.

- **Dr. Stefan Wahlheim**, der mich in die Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung von Polymerstrukturen einführte und der mich bei der Betreuung von Jochen Kleins Bachelorarbeit unterstützte.
- **Helena Hörig**, die anfangs DSC-Messungen für mich anfertigte und dank derer Erklärungen ich diese dann selbst durchführen konnte.
- **Dr. Maria Schneider**, die mir bei Problemen bezüglich der GPC immer schnell helfen konnte.
- **Dr. Alexander Heck** für Ablenkung von dieser Arbeit und als externer Spezialist für Computersimulation.
- **Katharina Elies**, für die schnellen Messungen von NMR-Spektren und Informationen in organisatorischen Angelegenheiten.
- **Dr. Karl Ratzsch** als angenehmen Büopartner und für die Hilfe bei LaTeX-bezogenen Problemen.
- **Hans Weickenmeier** für die thermogravimetrischen Analysen.
- Dem Werkstattteam um **Alexander Jaks** für ihre schnelle und kompetente Hilfe in technischen Angelegenheiten.
- **Jochen Klein** und **Selina Seibel** durch deren Betreuung während ihrer Bachelorarbeiten ich einen Einblick in weitere Bereiche der Polymerchemie bekommen konnte.
- **Dr. Maik Nowak** für die Unterstützung bei der Betreuung von Selina Seibels Bachelorarbeit.
- **Dem gesamten Arbeitskreis** für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- **Alle die mir bei meiner Arbeit halfen** und ich vergessen habe an dieser Stelle zu erwähnen.
- **Meiner Familie**, die mich während dieser Zeit immer unterstützte.
- Vor allem, meiner Frau **Szimonetta** für ihre Geduld mit mir, ihre Unterstützung und dafür, dass ich mich immer auf sie verlassen konnte.

Publikationen und Konferenzbeiträge

A.5 Publikationen

- M. Heck, L. Schneider, M. Müller, M. Wilhelm, „Diblock Copolymers with Similar Glass Transition Temperatures in Both Blocks for Comparing Shear Orientation Processes with DPD Computer Simulations“, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, 1700559.
- M. A. Cziep, M. Abbasi, M. Heck, L. Arens, M. Wilhelm, „Effect of Molecular Weight, Polydispersity, and Monomer of Linear Homopolymer Melts on the Intrinsic Mechanical Nonlinearity ${}^3Q_0(\omega)$ in MAOS“, *Macromolecules* **2016**, 49, 3566-3579.
- L. Schneider, M. Heck, M. Wilhelm, M. Müller, „Transitions Between Lamellar Orientations in Shear Flow“, *Macromolecules* **2018**, 51, 4642-4659.

A.6 Konferenzbeiträge

- M. Heck (**2016**) “Novel poly(2-vinylpyridine)-*b*-poly(ethylmethacrylate) diblock copolymers for a better understanding of block copolymers orientation processes”(Vortrag), *World Congress on Living Polymerizations and Polymers (LPP16)*.
- M. Heck, L. Schneider, M. Müller, M. Wilhelm (**2015**) “Investigation of large amplitude oscillatory shear on diblock copolymer morphology”(Poster),

Frontiers in Polymer Science.

- M. Heck, L. Schneider, M. Müller, M. Wilhelm (**2016**) “Investigation of large amplitude oscillatory shear on diblock copolymer morphology”(Poster), *Belgian-German Macromolecular Meeting.*
- M. Heck, K. Riazi, M. Wilhelm (**2014**) “poly(styrene)-*b*-poly(vinylpyridine) and gold nanoparticle compounds”(Poster), *Annual European Rheology Conference*