

**Phasenseparations- und Deformationsverhalten von
mikrostrukturierten Polystyrol / Polybutadien
Blockcopolymerblends**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther Universität
Halle-Wittenberg

von

Dipl.-Ing. Matthias Buschnakowski
geb. am 03.05.1975 in Leipzig

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. G. H. Michler, Halle (Saale)
2. Prof. Dr.-Ing. habil. V. Altstädt, Bayreuth

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch, Halle (Saale)

Grimma, 02.11.2008

Tag der Verteidigung: 05.05.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Zielstellung und Überblick über die Arbeit	1
2	Phasenseparationsverhalten in Polymermaterialien.....	6
2.1	Thermodynamik von Polymermischungen	6
2.2	Phasenseparationsverhalten in Blockcopolymeren	9
2.3	Phasenseparationsverhalten in binären Mischungen mit Blockcopolymeren	18
2.3.1	(A-B) _α /(A-B) _β Blockcopolymerblends.....	18
2.3.2	Blockcopolymer / Homopolymer Blends.....	23
2.3.3	Einfluss der Verarbeitung.....	28
3	Deformationsverhalten und –mechanismen von Polymermaterialien	31
3.1	Mechanisches Verhalten und Mikromechanismen von Polymeren	31
3.2	Zähigkeitssteigerung bei Polymeren	33
3.3	Mechanisches Verhalten und Mikromechanismen von Blockcopolymeren und deren Blends.....	37
4	Experimentelle Arbeiten	44
4.1	Untersuchte Blockcopolymerblends.....	44
4.1.1	Blockcopolymerkomponenten.....	44
4.1.2	Homopolymerkomponente	46
4.1.3	Blockcopolymer Blends	46
4.2	Probenherstellung	47
4.2.1	Herstellung von Lösungsfilmen	47
4.2.2	Herstellung von Pressplatten	48
4.2.3	Herstellung von Extrudaten.....	48
4.2.4	Herstellung von Spritzgussproben.....	49
4.3	Untersuchungsmethoden	49
4.3.1	Bestimmung der molekularen Eigenschaften.....	49
4.3.2	Charakterisierung des Phasenseparationsverhaltens und des thermisch-mechanischen Verhaltens.....	50
4.3.3	Charakterisierung des mechanischen Verhaltens	50
4.3.4	Charakterisierung der Morphologie und der Deformationsstrukturen	53
5	Phasenseparationsverhalten von Sternblockcopolymerblends im Gleichgewichtszustand.....	54
5.1	Motivation	54
5.2	Blends aus Sternblockcopolymeren	54
5.3	Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends.....	58
5.3.1	Einfluss der Molmassenverhältnisse und Blendzusammensetzungen.....	58
5.3.2	Mischungsinduzierte Separation	62
5.4	Zusammenfassung	72

6	Phasenseparations- und Deformationsverhalten verpresster Blockcopolymerblends	73
6.1	Motivation	73
6.2	Phasenseparationsverhalten	73
6.2.1	Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends	73
6.2.2	Triblockcopolymerblends	87
6.3	Deformationsverhalten	110
6.3.1	Zäh-Spröd-Übergang	110
6.3.2	Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends	111
6.3.3	Triblockcopolymerblends	120
6.4	Zusammenfassung	138
7	Morphologie und Deformationsverhalten extrudierter und spritzgegossener PS-PB Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends	140
7.1	Motivation	140
7.2	Extrudate	140
7.3	Spritzgussproben	147
7.4	Zusammenfassung	150
8	Zusammenfassung und Ausblick	151
9	Literaturverzeichnis	155
	Anhang	168
A-1.	Kapitel 5.3.1	168
A-2.	Kapitel 6.2.1	172
A-3.	Kapitel 6.2.2	176
A-4.	Kapitel 6.3	180
A-5.	Kapitel 7	185
	Abkürzungen und Symbole	186
	Publikationen und Tagungsbeiträge	191
	Lebenslauf	168
	Danksagung	194
	Erklärung	195

1 Einleitung, Zielstellung und Überblick über die Arbeit

Die an Kunststoffprodukte gestellten Anforderungen werden immer vielschichtiger, da Polymere nicht mehr nur in deren typischen Einsatzgebieten sondern auch in Bereichen, die bisher anderen Werkstoffgruppen vorbehalten waren, eingesetzt werden. Die entscheidenden Gründe für diesen stetigen Zuwachs der Einsatzbereiche sind in der Entwicklung von neuen Kunststoffprodukten sowie der Verbesserung der Eigenschaften von bereits vorhandenen Polymer-systemen zu sehen. Dabei werden die Fortschritte bei der Entwicklung von neuen Polymersynthesen, Syntheseverfahren, Kunststoffveredelungstechniken sowie der Weiterentwicklung bestehender bzw. Entwicklung neuerer Kunststoffverarbeitungstechniken erzielt. Beschleunigend auf diesen Prozess wirken zunehmend die ökonomischen Erfordernisse bei der Herstellung von industriellen Produkten für einen immer globaleren Markt.

Trotz der Fortschritte auf dem Gebiet der Polymersynthese werden die größten Verbesserungen bei den anwendungsrelevanten Eigenschaften durch die Entwicklungen bei den Verarbeitungstechniken von Kunststoffen sowie durch die gezielte Herstellung von Composites und Blends aus bestehenden Polymeren erreicht. Folglich werden nur noch wenig neue Polymerstrukturen für industrielle Anwendungen zur Verfügung gestellt. Diese Entwicklung wird noch dadurch verstärkt, dass es durch die Herstellung von Polymermischungen und somit der Kombination mehrerer unterschiedlicher Polymerphasen möglich ist, die Eigenschaften der Polymermaterialien gezielt auf die jeweiligen Produkthanforderungen einzustellen. Allerdings birgt die Mehrphasigkeit die Gefahr einer thermodynamischen Unverträglichkeit der verschiedenen Polymerphasen. Diese Unverträglichkeit, die mit einer schlechten Phasenkopplung sowie einer Makrophasenseparation der konträren Phasen einhergeht, führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Trotz der Mehrphasigkeit von Blockcopolymeren ist der Nachteil einer schlechten Phasenkopplung bei dieser Polymerklasse nicht gegeben. Ausschlaggebend dafür sind die kovalenten Verbindungen der Homopolymerketten der verschiedenartigen Blockcopolymerphasen. Diese Verknüpfung der unterschiedlichen Polymerketten führt weiterhin dazu, dass nicht mehr eine Makrophasenseparation, sondern eine Mikrophasenseparation der verschiedenartigen Phasen eintritt. Blockcopolymermaterialien sind somit makroskopisch homogen und meistens transparent.

Die wohlgeordneten mikrophasenseparierten Blockcopolymermorphologien werden von sehr vielen Parametern bestimmt, über diese sich die mechanischen Eigenschaften der Blockcopolymermaterialien kontrolliert einstellen lassen. Dadurch ist es beispielsweise möglich, bei

SBS Blockcopolymeren steife, polystyrolähnliche Materialien über hoch schlagzähe, duktile Polymermaterialien bis hin zu kautschukartigen Thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit einer Bruchdehnung von bis über 1000 % zu erzeugen.

In den letzten Jahrzehnten wurden bei der Aufklärung des Phasenseparations- und Deformationsverhaltens von Blockcopolymeren sehr große Erfolge erzielt. Deshalb werden Blockcopolymeren immer mehr in Bereichen, die Polymere mit einem sehr speziellen Eigenschaftsprofil erfordern, eingesetzt. Diesem Trend steht aber die sehr teure Herstellung von Blockcopolymeren entgegen. Um trotzdem den Blockcopolymeren ein sehr breites Einsatzspektrum zu ermöglichen, werden Blockcopolymeren mit viel kostengünstigeren Homopolymeren geblendet.

Das Phasenseparationsverhalten von Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends im Gleichgewichtszustand wurde sehr intensiv untersucht. Dabei wurden die Bereiche für eine vollständige und partielle Mischbarkeit sowie der Unmischbarkeit der Blendkomponenten in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung, dem Verhältnis zwischen der Molmasse des Homopolymers und der des Polystyrol Blockes des Blockcopolymeren aufgezeigt. Für diese Untersuchungen wurden meist „modellhafte“ Blendkomponenten, die in der industriellen Praxis keine Bedeutung besitzen, genutzt. Auf der Seite der Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymeren waren dies überwiegend lineare, wachsähnliche Diblockcopolymeren. Als Homopolystyrole wurden bei der überwiegenden Zahl der Studien Homopolystyrole, deren Molmasse weit unterhalb des für ein gutes mechanisches Verhalten essentiellen Verschlaufungsmolekulargewichtes lag, verwendet.

Im Gegensatz zu den intensiven Untersuchungen zum Einfluss des Molmassenverhältnisses auf die Morphologieausbildung der Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends sind andere molekulare Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Blockcopolymerarchitektur, nur sehr begrenzt Gegenstand in wissenschaftlichen Abhandlungen.^{/1/ - /4/} Dieses ist besonders überraschend, da die in der jüngeren Vergangenheit entwickelten, neuartigen Blockcopolymeren mit einer sehr komplizierten, molekularen Architektur zu Veränderungen des Phasenseparationsverhaltens der entsprechenden Blends mit Homopolymeren gegenüber den Modellsystemen führen. Ein weiterer Punkt, dem in der Literatur nur teilweise Aufmerksamkeit gewidmet wird, ist die Beeinflussung des Phasenseparationsverhaltens durch typische Verarbeitungsprozesse der Kunststoffindustrie. So liegt beispielsweise in dem Fall der verarbeitungsbedingten Morphologie in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung und dem Molmassenverhältnis kein umfassendes Bild für Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends vor.

Wie bei dem Phasenseparationsverhalten ist die Situation auch bei den Mikromechanismen und dem mechanischen Verhalten der Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends. Die Mehrzahl der wissenschaftlichen Arbeiten hierzu widmet sich überwiegend dem Deformationsverhalten und den –mechanismen von Blends mit Gleichgewichtsmorphologien. Diese, aus Lösungsfilmen hergestellten, Morphologien waren außerdem in den meisten Fällen durch eine Makrophasenseparation der Blendkomponenten, die mit einer starken Abnahme der Zähigkeit verbunden ist, charakterisiert. Aus den wenigen akademischen Arbeiten, die sich den verarbeitungsbedingten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von ausgewählten Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends annahmen, ergibt sich zum heutigen Zeitpunkt kein umfassendes Bild über die Beeinflussung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Blends.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von ausgewählten, zum Teil schon industriell genutzten Polystyrol-Polybutadien Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends den Einfluss der drei am meisten bei der industriellen Verarbeitung von Polymeren verwendeten Verarbeitungstechniken – Pressen, Extrusion und Spritzgießen – auf das Phasenseparations- und Deformationsverhalten darzustellen. Damit soll ein Beitrag zu einem umfassenden Bild der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von verarbeiteten Polystyrol-Polyolefin Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends geleistet werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol und PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends, deren Blendkomponenten zum Teil industriell genutzt werden, für die vorliegende Arbeit verwendet. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der unterschiedlich präparierten bzw. verarbeiteten Blends konnten auf Basis von Untersuchungen mittels der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analyse (DMTA), der Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie unter der Verwendung von einachsigen, quasistatischen Zugversuchen erstellt werden.

Die vorliegende Arbeit ist so aufgebaut, dass zuerst in dem Kapitel 2 ein Rückblick auf das bekannte Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymeren und deren Blends, welche aus zwei Komponenten bestehen, gegeben wird. Im Kapitel 3 werden das Deformationsverhalten und die zähigkeitsbestimmenden Deformationsmechanismen der Polymere, speziell der nanostrukturierten Blockcopolymermaterialien, zusammenfassend gezeigt. Anschließend erfolgt in dem Kapitel 4 eine detaillierte Darstellung der molekularen Besonderheiten der verwendeten PS-PB Stern-, Triblockcopolymeren und anionischen Polystyrole. Ebenfalls werden in diesem Abschnitt die genutzten Präparations- bzw. Verarbeitungstechniken und die experimentellen Untersuchungsmethoden näher erläutert.

Die Darstellung und die Diskussion der Ergebnisse beginnt im Kapitel 5 mit dem komplexen Phasenseparationsverhalten eines kommerziell genutzten, neuartigen, asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymers und deren Blends mit Homopolystyrolen im Gleichgewicht. Im Rahmen der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit den Gleichgewichtsmorphologien der PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends werden in einem vereinfachten Phasendiagramm die ausgebildeten Morphologien abgebildet. Das Phasendiagramm beinhaltet auch die Morphologien, welche infolge eines für Blockcopolymer / Homopolymer Blends neuartigen Phasenseparationsverhaltens ausgebildet werden. Dieses als *Mischungsinduzierte Separation* bezeichnete Phasenseparationsverhalten, wird bei unterschiedlichen Blends aus anionischen Homopolystyrol und verschiedenen Sternblockcopolymeren nachgewiesen.

Ab dem Kapitel 6 stehen ausschließlich die verarbeitungsinduzierten Morphologien, Mikro-mechanismen und Deformationsverhalten von PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol und PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Diskussion. So wird im Unterkapitel 6.2 die Morphologieausbildung bei verpressten Blends aus Polystyrol und asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymeren in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung und dem Molmassenverhältnis beschrieben. Dabei wird besonders auf eine neue diskontinuierliche Morphologie, die sogenannte *Tropfenmorphologie*, eingegangen. Bei der Diskussion der Morphologieausbildung dieser verpressten Blends wird gezeigt, dass die *Tropfenmorphologie* und die durch *Mischungsinduzierte Separation* charakterisierten Gleichgewichtsmorphologien der Blends aus Polystyrol und asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymeren auf derselben molekularen Ursache basieren.

Daran anschließend wird in dem gleichen Unterkapitel das Phasenseparationsverhalten von verpressten binären PS-PB Triblockcopolymerblends und deren Polymermischungen mit einem kommerziell genutzten Homopolystyrol dargestellt. Hierbei wird herausgestellt, dass die Morphologieausbildung bei diesen Blends durch die gleichen molekularen Eigenschaften, die für die *Mischungsinduzierte Separation* als auch für die *Tropfenmorphologie* verantwortlich sind, bestimmt wird.

Auf das Deformationsverhalten sowie die mikromechanischen Mechanismen der in dem Kapitel 6.2 im Fokus stehenden Blends wird in dem Kapitel 6.3 intensiv eingegangen. Bei dieser Diskussion werden auch Ähnlichkeiten und Unterschiede zu dem mechanischen Verhalten und den Deformationsmechanismen von herkömmlichen Blends aufgezeigt.

Die Präsentation der Ergebnisse der verarbeitungsinduzierten Morphologien, Mikromechanismen und Deformationsverhalten von PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends wird durch das Kapitel 7 mit der Darstellung des Einflusses der Extrusions- und Spritzguss-

prozesse auf die Morphologieausbildung und dem Deformationsverhalten der PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie* abgerundet.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit, dem Kapitel 8, erfolgt eine zusammenfassende, kompakte Darstellung der wichtigsten Ergebnisse sowie ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten mit anderen Blockcopolymerblends.

2 Phasenseparationsverhalten in Polymermaterialien

Aufgrund der Thematik der Arbeit und aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in diesem Kapitel nur auf das Phasenseparationsverhalten von Polymeren, welche aus zwei Komponenten bestehen, eingegangen.

2.1 Thermodynamik von Polymermischungen

Die Kompatibilität von Polymeren, d.h. die Stabilität der Mischbarkeit auf molekularer Ebene, wird durch die freie Gibb'sche Mischungsenthalpie ΔG_m bestimmt:^{/5/ - /8/}

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m, \quad (2.1)$$

wobei ΔH_m die Mischungsenthalpie, ΔS_m die Mischungsentropie und T die absolute Temperatur sind. Das thermodynamische Verhalten einer Polymermischung ist grundsätzlich durch das Prinzip der Minimierung der freien Gibb'schen Mischungsenthalpie gekennzeichnet. Für die Ausbildung eines stabilen einphasigen Polymersystems mit Heterogenitäten im Bereich der molekularen statistischen Segmentlänge müssen somit die Bedingungen

$$\Delta G_m < 0 \quad (2.2)$$

und

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (2.3)$$

erfüllt sein. Infolge der Zunahme der Entropie bei einer Mischung und der damit verbundenen positiven Werte von $T\Delta S_m$, ist ΔG_m immer von der Änderung der Mischungsenthalpie abhängig. Polymere bilden nur eine homogene Mischung, wenn der Beitrag der Entropie zur freien Gibb'schen Mischungsenthalpie den der Enthalpie übersteigt:

$$\Delta H_m < T \cdot \Delta S_m. \quad (2.4)$$

Da für Polymere die Entropie nahezu Null ist, impliziert dies für eine spontane Vermischung von Polymeren, dass ΔH_m immer kleiner Null sein muß.^{/9/} Die für Polymerlösungen entwickelte Flory-Huggin-Theorie^{/6/, /10/ - /14/}, die später durch *Scott* und *Tompa* auf Polymermischungen übertragen wurde,^{/7/, /15/} liefert mit

$$\Delta S_m = -k \cdot \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \cdot \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \cdot \ln \varphi_2 \right) \quad (2.5)$$

und

$$\Delta H_m = k \cdot T \cdot \chi_{12} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (2.6)$$

eine Abschätzung der Mischungsenthalpie und -entropie. Dabei sind k die Boltzmann-Konstante, φ_i der Phasenanteil sowie N_i der Polymerisationsgrad des Polymeres i und χ_{12} der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, der den entropischen sowie enthalpischen Anteil an der freien Gibbschen Mischungsenthalpie durch α und $\beta \cdot T^{-1}$ in der Gleichung

$$\chi_{12} = \alpha \cdot T^{-1} + \beta \quad (2.7)$$

berücksichtigt, hat eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit von der Temperatur. Weitere Faktoren, wie die Molmasse, die Molmassenverteilung, die Segmentlänge sowie große Unterschiede zwischen den Monomeren, bestimmen zusätzlich den Wechselwirkungsparameter.^{/16/} Sind für zwei Polymere die Bedingungen für die Ausbildung einer stabilen einphasigen Mischung (Gleichungen (2.2)) nicht erfüllt, befindet sich das binäre Blend entweder in einem metastabilen oder instabilen thermodynamischen Zustand. Bei beiden Zuständen tritt eine Separation der konträren Phasen auf. Die Abb. 2-1 zeigt schematisch den Verlauf der freien Gibbschen Mischungsenthalpie eines binären Polymerblends (a) sowie das resultierende Phasendiagramm mit einer unteren Mischungslücke (b). Das Phasendiagramm ist durch die Spinodale und Binodale in drei Bereiche mit unterschiedlichen Mischbarkeiten, welche mit den drei verschiedenen thermodynamischen Zuständen korrelieren, unterteilt. Das Phasenseparationsverhalten von Blends mit einer unteren Mischungslücke wird als UCST-Verhalten (engl. upper critical solution temperature) bezeichnet, da die Segregation zwischen den beiden Phasen unterhalb einer kritischen Temperatur stattfindet. Dagegen wird das Phasenseparationsverhalten von Polymermischungen, bei denen mit zunehmender Temperatur bei einer kritischen Temperatur anstelle einer einphasigen eine zweiphasige Morphologie ausgebildet wird, als LCST-Verhalten (engl. lower critical solution temperature) bezeichnet.

Die thermodynamischen Bedingungen für eine Phasenseparation, welche durch Änderungen der Zusammensetzung, der Temperatur oder des Druckes verursacht werden können, ist gegeben bei der binodalen Phasenseparation durch

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right]_{T,p,n_i}^1 = \left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right]_{T,p,n_i}^2, \quad (2.8)$$

bei der spinodalen Phasenseparation durch

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right]_{T,p} = 0, \quad (2.9)$$

sowie bei der Phasenseparation am kritischen Punkt (Schnittpunkt zwischen Binodalen und Spinodalen) durch

$$\left[\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^3} \right]_{T,p} = 0. \quad /17/ \quad (2.10)$$

Die Abb. 2-1 (c) zeigt anhand eines Phasendiagramms einer binären Polymermischung mit unterer Mischungslücke (UCST-Verhalten) den schematischen Ablauf der zwei Prozesse (binodale Entmischung und spinodale Entmischung), welche die Kinetik der Phasenseparation bestimmen. Die binodale sowie die spinodale Entmischung laufen dabei in unterschiedlichen Bereichen des Phasendiagramms ab. Bei der binodalen Entmischung findet die Separation in der metastabilen Region (zwischen der Binodalen und Spinodalen) statt. Charakterisiert ist die binodale Entmischung im Anfangsstadium durch eine langsame Ausbildung von sphärischen Zentren mit entmischttem Material an mehreren Stellen in der homogenen einphasigen Mischung. Anschließend wachsen die Zentren kontinuierlich infolge von Diffusion (Ficksche Diffusion) und breiten sich über das gesamte Volumen aus. Bei der Spinodalen Entmischung erfolgt eine spontane Separation der unterschiedlichen Phasen unterhalb der Spinodale in der instabilen Region des Phasendiagramms. Ausgangspunkte für die Phasenseparation sind kleine Bereiche mit Konzentrationsschwankungen, die mit der Zeit aufgrund der Diffusion der Polymermoleküle entgegen des Konzentrationsgradienten wachsen und bikontinuierliche Morphologien in Zwischenstadien der Phasenseparation ausbilden. Bikontinuierlich verbundene Strukturen bilden sich üblicherweise bei gehemmter spinodalen Entmischung oder beim mechanischen Mischen von Polymeren aus.^{/18/} Die letzteren Polymersysteme tendieren aber oft zu makrophasenseparierten Gleichgewichtsstrukturen (Strukturdimensionen sind größer 1 μm). Dabei hängt die genaue Dimension dieser Struktur stark von den Eigenschaften der Grenzschicht zwischen den Blendkomponenten ab.

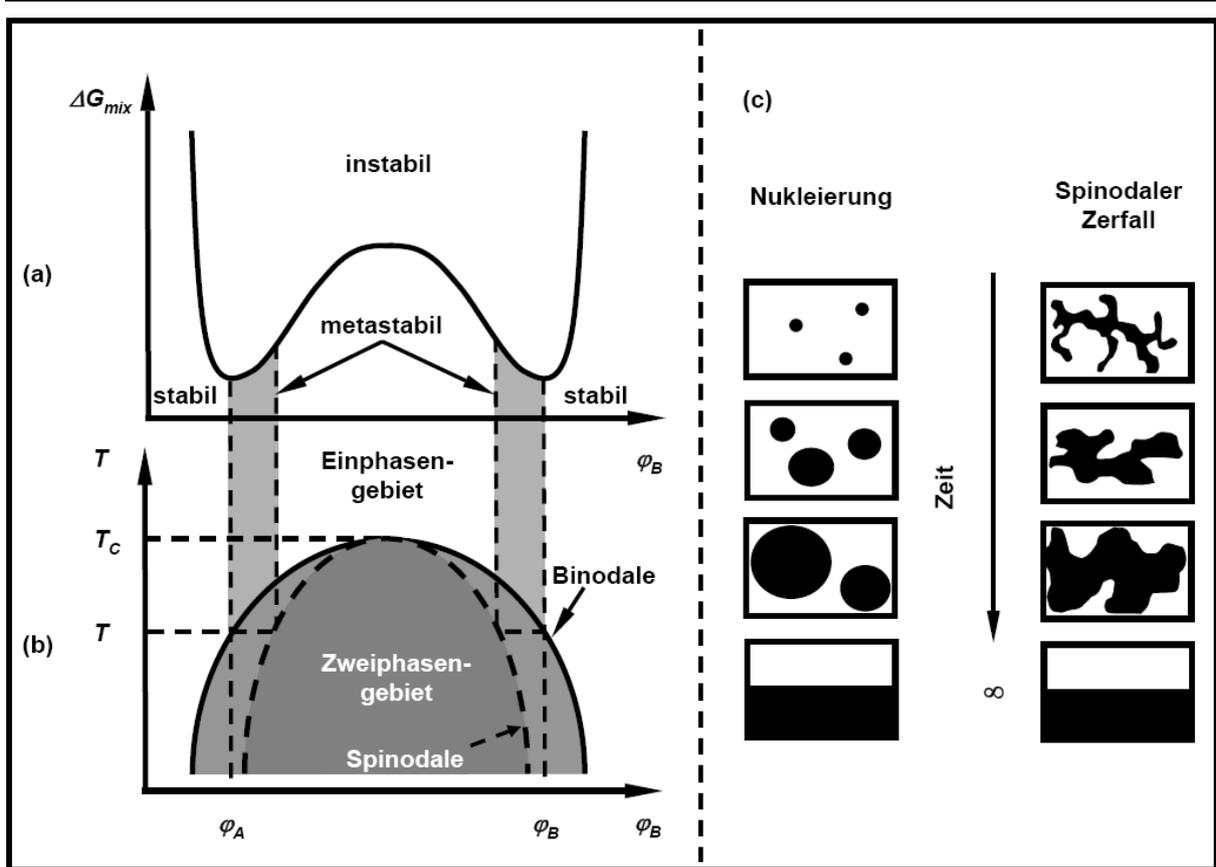


Abb. 2-1: Schematische Darstellung:

- der freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie (ΔG_{mix}) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei einer konstanten Temperatur;
- eines typischen Phasendiagramms mit unterer Mischungslücke einer binären Polymermischung;
- des Mechanismus der Phasenseparation in der metastabilen (Nukleierung und Wachstum) und instabilen (spinodaler Zerfall) Region des Phasendiagramms

2.2 Phasenseparationsverhalten in Blockcopolymeren

Bei Blockcopolymeren mit konträren Blöcken, von denen ausgewählte molekulare Architekturen in der Abbildung 2-2 dargestellt sind, ist eine Makrophasenseparation infolge der chemischen Verknüpfung der konträren Monomeren zu einer Makromolekülkette mit alternierenden A- und B-Segmenten verhindert. Aus diesem Grund erfolgt die Entmischung in Größenordnungen von mehreren Gyrationenradien der Polymersegmente, d.h. die mikrophasensparierten Strukturen weisen Langperioden im Bereich von 5 – 50 nm auf. Der Gyrationradius eines Diblockcopolymeren ist

$$R_g^2 = R_{g,A}^2 + R_{g,B}^2 \quad (2.11)$$

mit

$$R_g = a \cdot \left(\frac{N}{6}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

wobei a die Kuhn'sche statistische Segmentlänge und N der Polymerisationsgrad sind. Der Übergang vom ungeordneten Zustand einer homogenen Schmelze, bei der die Polymerkonformation durch eine Knäuelanordnung mit statistischer Verteilung des Endpunktabstandvektors gekennzeichnet ist, zu einer heterogenen Schmelze mit mikrophasenseparierten Strukturen wird als ODT (engl. order-disorder transition) bezeichnet. Die Separation der Blockcopolymersegmente wird dabei durch das Produkt χN bestimmt und kann ab einem kritischen Wert von $(\chi N)_c$ beobachtet werden. Die Entwicklung der phasenseparierten Mikrostrukturen der Blockcopolymeren, die eine starke Abhängigkeit von der Enthalpie, Entropie und der Temperatur aufweisen, ist schematisch in der Abb. 2-3 dargestellt.

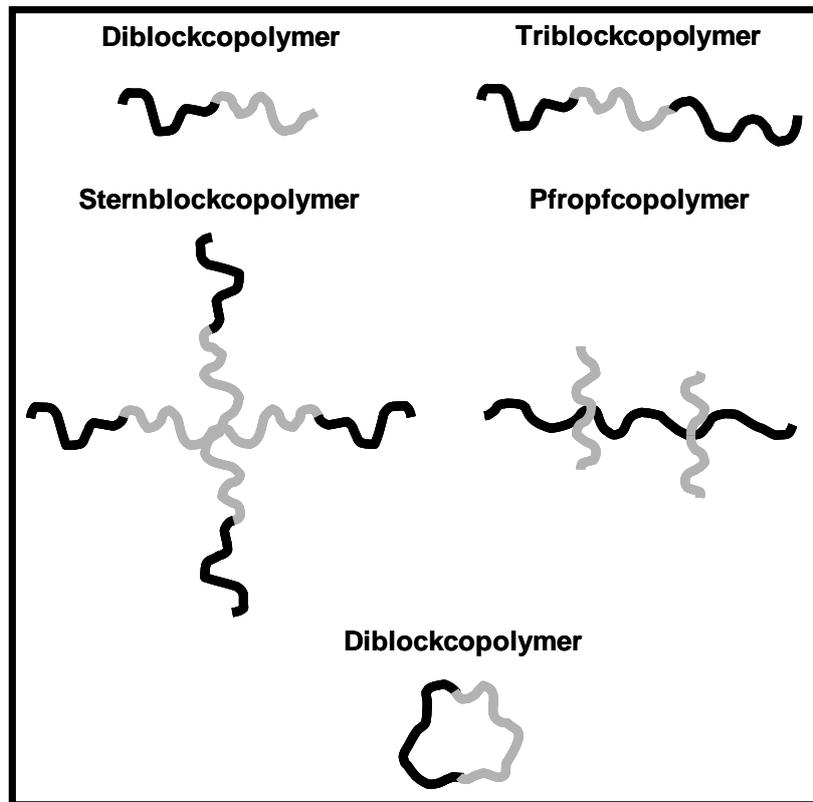


Abb. 2-2: Verschiedene Architekturen bei AB Copolymeren

Wenn $\chi N > 0$ ist, wird durch verminderten Kontakt zwischen den A- und B-Segmenten in einem A-B Diblockcopolymer die Enthalpie reduziert und eine Phasenseparation zwischen den Komponenten ist lokal beobachtbar. Die Separation geht einher mit einer Abnahme der Entropie, die aus den Verbindungen der Blöcke an den Phasengrenzen und aus einer Streckung der Polymerketten zur Bildung einer einheitlichen Dichte resultiert. Für $\chi N \ll 10$ ist das Diblockcopolymer in einem homogenen Phasenzustand und der Entropiefaktor dominant. Nimmt der Polymerisationsgrad N oder der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zu, verschiebt sich das Energiegleichgewicht und führt zu einer räumlich begrenzten Verteilungsfuktuation in einem Größenbereich des Gyrationradius. Ein Gleichgewicht zwischen Entro-

pie und Energieeffekt stellt sich für $\chi N \approx 10$ ein. Steigt χN , tritt ein Übergang von dem ungeordneten Phasenzustand zu einem geordneten Phasenzustand ein. Es bilden sich mikrophasenseparierte Strukturen aus, die eine sinusförmige Phasenverteilung mit einer schwachen Amplitude aufweisen. Bei dieser Phasenseparation haben die Polymerketten eine Knäulkonformation. Aufgrund der schwachen Entmischung ist die Phasengrenzschicht sehr ausgeprägt. Eine weitere Zunahme, d.h. $\chi N \gg 10$, führt nach dem Phasenübergang (ODT) mit einer weiteren Minderung der Anzahl der Kontakte zwischen den A- und B-Segmenten zu gut ausgebildeten Phasen mit ausgeprägten Phasengrenzen und stark gestreckten Polymerketten. In diesem Bereich, weit oberhalb der Phasengrenze, dominiert der energetische Faktor.

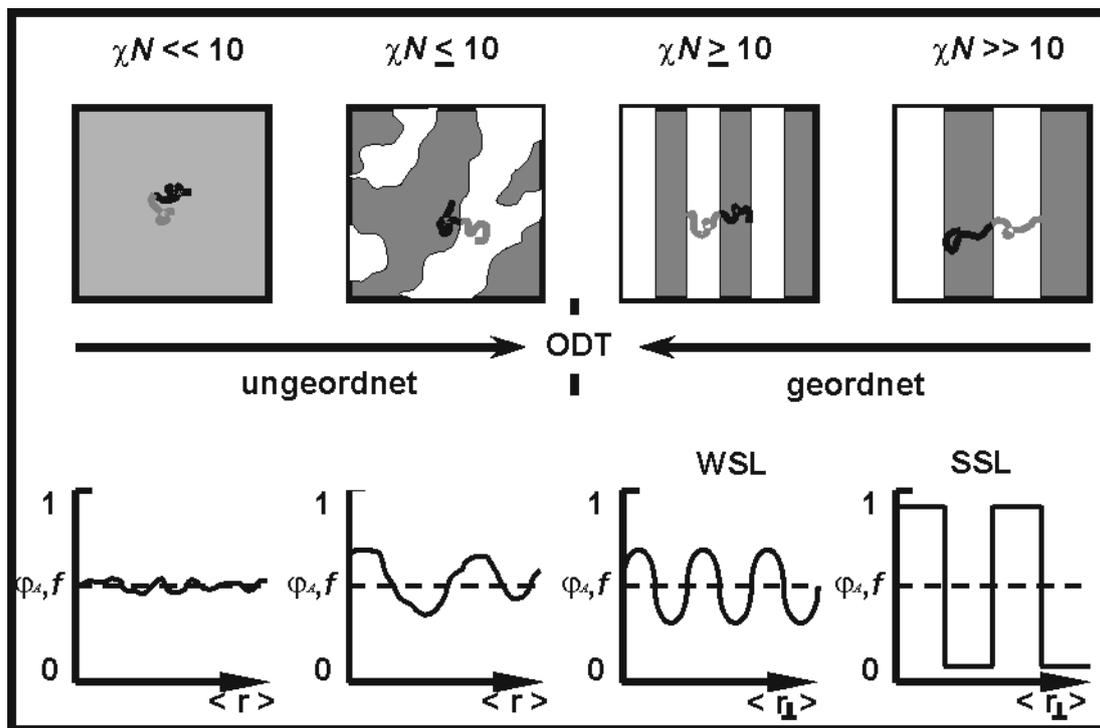


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der Entwicklung der Mikrostruktur und der dazugehörigen Konzentrationsprofile eines symmetrischen Diblockcopolymers mit $\phi = 0.5$ in Abhängigkeit von χN ; basierend auf *Bates*^{19/}

Die Phasenseparation der Blockcopolymeren wird in die Bereiche der schwachen (engl. weak segregation limit),^{/20/ - /22/} der mittleren (engl. intermediate segregation regime) und der starken Phasenseparation (engl. strong segregation limit) unterteilt. Die Einteilung der Phasenseparation erfolgt wie nachstehend anhand der χN -Werte:^{/23/}

- $10,495 < \chi N < 12,5$: schwache Phasenseparation (WSL),
- $15 < \chi N < 95$: mittlere Phasenseparation (ISR),
- $\chi N > 100$: starke Phasenseparation (SSL).

Entscheidend für die ausgebildeten Mikrostrukturen, deren Periodizität (D) bzw. Langperiode innerhalb der drei unterschiedlichen Separationsbereiche verschiedenartige Abhängigkeiten von der Molmasse hatten (WSL: $D \sim M_n^{0,5}$; ISR: $D \sim M_n^{0,72}$; SSL: $D \sim M_n^{0,66}$),^{/23/} ist neben

dem Produkt χN auch die Zusammensetzung der Blockcopolymeren. Ein Übergewicht einer der beiden Komponenten führt zu einer Krümmung der Phasengrenzschicht, wobei die in der Minorität vorliegende Phase sich auf der konkaven Seite der Phasengrenzschicht befindet. Je stärker die Asymmetrie der Zusammensetzung ist, umso intensiver ist die Krümmung, die einem zu großen Entropieverlust infolge einer ungleichen Streckung der Ketten der Komponente zum Erhalt einer ebenen Grenzschicht entgegenwirkt. Die Krümmung der Phasengrenzschicht ermöglicht den Molekülen einen Ausgleich zwischen den unterschiedlichen Dehnungszuständen der beiden konträren Blöcke. Die Morphologieausbildung erfolgt zudem unter der Bedingung, dass die Dichten in den Blockcopolymerphasen immer denen der Homopolymere entsprechen, d.h. die Domänen der Blockcopolymeren sollen eine konstant gleichmäßige Raumauffüllung aufweisen.

Die bei der Phasenseparation von Blockcopolymeren entstehenden Morphologien sind in der Abb. 2-4 schematisch dargestellt. Die Kugel- und die Zylindermorphologien, bei denen die in der Minorität befindliche Komponente in Kugeln bzw. Zylindern eingeschlossen ist, zählen neben der Lamellenmorphologie zu den von *Leibler* vorhergesagten „klassischen“ Morphologien.^{/20/} In dem Bereich des Phasendiagramms zwischen den hexagonal zylindrischen und den lamellenförmigen Strukturen bilden sich die bikontinuierlichen OBDD (engl. ordered bicontinuous double diamond) sowie gyroid-Morphologien aus. Die Volumen der bikontinuierlichen Strukturen bestehen aus Untervolumen mit einer eigenen nicht notwendigerweise uniformen Zusammensetzung.^{/24/} Bei beiden Morphologien sind die in der Minderheit vorliegenden Komponenten mit zwei unterschiedlichen, sich durchdringenden Netzwerken mit variabler Dicke in den Hauptphasen eingebettet.^{/25/}

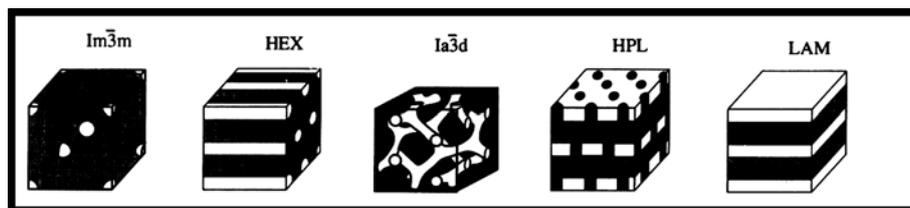


Abb. 2-4: Morphologien ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$... Kugel, HEX ... Zylinder, ... $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$... gyroid, HPL ... hexagonal perforierten Lamellen, LAM ... Lamellen)^{/26/}

Der Unterschied zwischen der OBDD und gyroid-Morphologie besteht darin, dass die Kanäle in den Netzwerken unterschiedlich verknüpft sind. Bei der OBDD Struktur sind die Kanäle tetraedrisch verknüpft. Bei der gyroid-Morphologie verbinden sich die zylindrischen Domänen der zwei enantiomorphen Netzwerke wie Triaden.^{/27/, /28/} Da beide Morphologien sich in TEM-Aufnahmen häufig durch ähnliche sogenannte „wagon wheel“ Strukturen abzeichnen, wurde in der Vergangenheit die OBDD oft mit der gyroid-Morphologie verwechselt.^{/29/} Eine

eindeutige Identifizierung dieser beiden komplexen Strukturen ist nur durch die Verknüpfung von TEM- und SAXS-Untersuchungen möglich.

Neben den OBDD und gyroid-Strukturen wurden auch noch weitere „nicht-klassische“ Morphologien im WSL-Regime gefunden. So wurden bei größeren χN oberhalb der gyroid Struktur die hexagonal perforierten Lamellen (HPL) studiert.^{/26/, /30/, /31/} Diese Struktur scheint wie die hexagonal „modulated“ Lamellenmorphologie (HML)^{/31/} metastabil zu sein.^{/32/} Eine weitere neue Morphologie ist die wurmartige Morphologie.^{/33/ - /35/}

Die Kompatibilität der Blockcopolymersegmente und somit die Morphologie kann sich durch Modifizierung der molekularen Architektur ändern. So gilt für den kritischen Wert $(\chi N)_t$, bei dem phasenseparierte Strukturen ausgebildet werden, eine Abhängigkeit von der molekularen Architektur, die allgemein wie folgt zusammengefasst werden kann^{/36/}:

$$(\chi N_t)_{C, Blend} < (\chi N_t)_{ODT, DB} < (\chi N_t)_{ODT, Propf} < (\chi N_t)_{ODT, TRB} < (\chi N_t)_{ODT, STB}^*$$

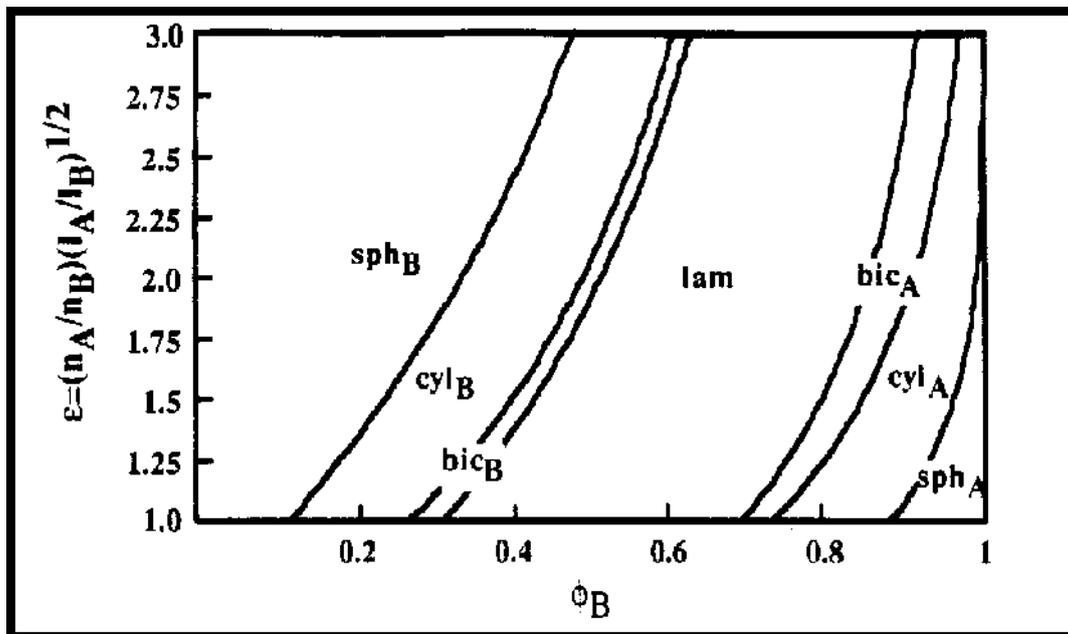


Abb. 2-5: Theoretisch berechnetes Phasendiagramm für Sternblockcopolymere mit n_A A-Ästen und n_B B-Ästen im SSL^{/37/}

Im Speziellen bedeutet dies beispielsweise für Triblock- bzw. Pfropfcopolymere, dass deren Schmelze bei einer Temperatur, bei der die Schmelze eines Diblockcopolymers infolge der Phasenseparation heterogen ist, noch den ungeordneten Phasenzustand aufweist. Durch Änderungen der molekularen Architektur treten auch Verschiebungen im Phasendiagramm in der Art auf, dass die Phasengrenzen zwischen den Mikrostrukturen sich relativ zu χN als auch zu den Anteilen der Blockcopolymerkomponenten verschieben. Die Veränderungen bestehen aus einer verbesserten Stabilität einiger Morphologien und einer Vergrößerung der entsprechen-

* Blend ... Homopolymerblend; DB ... Diblockcopolymer; Propf ... Pfropfcopolymer; TRB ... Triblockcopolymer; STB ... Sternblockcopolymer

den Zusammensetzungsfenster im Phasendiagramm. Der Phasenbereich der Morphologien auf der konträren Phasendiagrammseite wird im Gegensatz dazu verkleinert. Aufgrund der Verschiebungen wirken die Phasendiagramme asymmetrisch.

Milner^[37] berechnete ein theoretisches Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Massenanteil und des Asymmetrieparameters ε für den Bereich der starken Phasenseparation (siehe Abb. 2-5). Der Asymmetrieparameter beinhaltet neben dem Einfluss der molekularen Architektur auch die der Konformationsasymmetrie, welche aus dem unterschiedlichen Monomervolumen sowie der ungleichen Elastizität der Polymersegmente resultiert. Definiert ist der Asymmetrieparameter durch:

$$\varepsilon = \frac{(n_A \cdot n_B^{-1})}{(l_A \cdot l_B^{-1})^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.13)$$

Dabei sind n_A und n_B die Anzahl der Arme. l_i wird mittels dem molekularen Volumen und dem Gyrationradius der entsprechenden Blockcopolymerkomponente i berechnet:

$$l_i = \frac{V_i}{R_{g,i}^2}. \quad (2.14)$$

Die Entropie bestimmt, wie bei der durch die Asymmetrie der Zusammensetzung hervorgerufenen Morphologieänderungen, die Verschiebung der Phasengrenzen in Abhängigkeit von der molekularen Architektur sowie der Asymmetrie der Konformation. Die Verschiebungen der Übergänge zwischen den verschiedenen Mikrostrukturen (engl. order-order transition) erfolgt wiederum durch die Reduzierung der Streckung von Kettensegmenten des Blockcopolymers infolge der Krümmung der Phasengrenzschicht.

In der Abb. 2-6 ist beispielhaft die Krümmung der Phasengrenzschicht bei A₂-B Pfropfcopolymeren, deren A-Segmente die Hälfte der Länge eines korrespondierenden lamellaren A-B Diblockcopolymers (Abb. 2-6 (a)) aufweist, schematisch dargestellt. Um die Lamellen des A-B Diblockcopolymers ausbilden zu können und gleichzeitig die Forderung nach einer konstanten Dichte zu gewährleisten, müssten die A-Segmente des Pfropfcopolymers sehr stark gestreckt sein (Abb. 2-6 (b)). Um diesem entropisch ungünstigen Zustand entgegen zu wirken, wird die Phasengrenzschicht entgegen der Ausrichtung der A-Segmente gekrümmt (Abb. 2-6 (c) und (d)). Die konvexe Form der Phasengrenzschicht liefert für die A-Ketten ausreichend Volumen für eine weniger stark gestreckte Kettenkonformation. Je mehr Arme das Pfropfcopolymer hat, desto intensiver ist die Krümmung der Phasengrenzschicht und die

damit verbundene Verschiebung der Übergänge zwischen den verschiedenen Mikrostrukturen (OOT) zu höheren B-Volumenanteilen im Phasendiagramm.

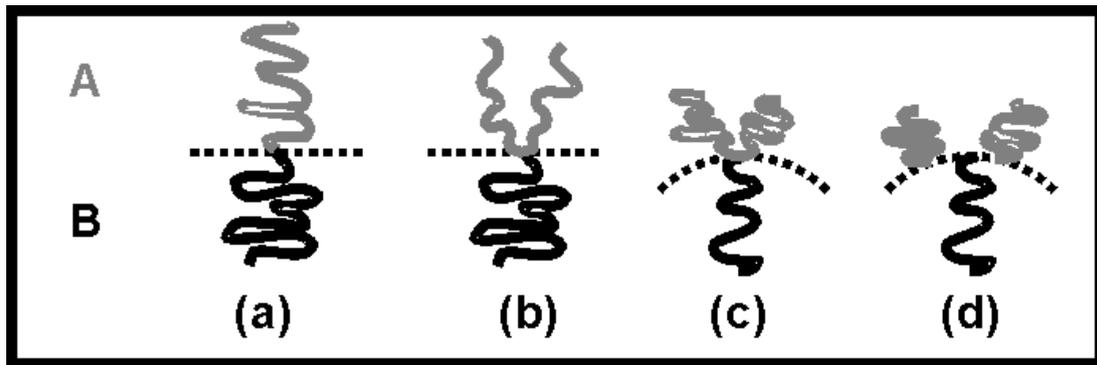


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der A-B Verbindungspunkte an einer Phasengrenzschicht (Schema auf Basis von et al.^{/38/}):

- a.) für ein lineares (2A)-B Diblockcopolymer;
- b.) für ein A2-B Graftblockcopolymer an einer flachen Grenzschicht;
- c.) für ein A2-B Graftblockcopolymer mit einer trifunktionalen Verbindung an einer gekrümmten Grenzschicht;
- d.) für ein A2-B Graftblockcopolymer mit freiem Volumen zwischen den verzweigten Ketten an einer gekrümmten Grenzschicht

Die Verschiebung der Phasengrenzen infolge der Asymmetrie der Konformation beruht auf dem gleichen Effekt wie bei der Veränderung der molekularen Struktur und erfolgt immer zu der Komponente mit der größeren statistischen Segmentlänge. Gleichzeitig bildet sich eine Asymmetrie beim Phasendiagramm aus, bei der sich die Phasenbereiche der Morphologien auf der Seite des Blocks mit der kleineren statistischen Segmentlänge vergrößern. Die Asymmetrie des Phasendiagramms ist umso ausgeprägter, desto stärker die Asymmetrie des Blockcopolymers vorhanden ist. Die Art und Weise der Verschiebung der OOT's ist für Diblockcopolymere,^{/39/} Triblockcopolymere,^{/40/} Multiblockcopolymere^{/41/} und für Sternblockcopolymeren^{/42/, /43/} gleich.

Bei einem A-B-A Triblockcopolymer wird die Asymmetrie des Phasendiagramms durch die Reduzierung der starken Streckung des B-Mittelblocks hervorgerufen. Diese Streckung wird verursacht durch die Einbindung der A-Segmente in die B-Phase. Die Asymmetrie des Phasendiagramms und die damit verbundenen Unterschiede zwischen den Stabilitätsbereichen der einzelnen Morphologien sind sehr stark abhängig von den Volumenanteilen der Blockcopolymersegmente, die sich bei einem A₁-B-A₂ Triblockcopolymer in dem Symmetrieparameter τ ($\tau = N_{A1} \cdot (N_{A1} + N_{A2})^{-1}$; die Werte 0 oder 1 für τ entsprechen einem Diblockcopolymer) widerspiegeln.^{/44/, /45/}

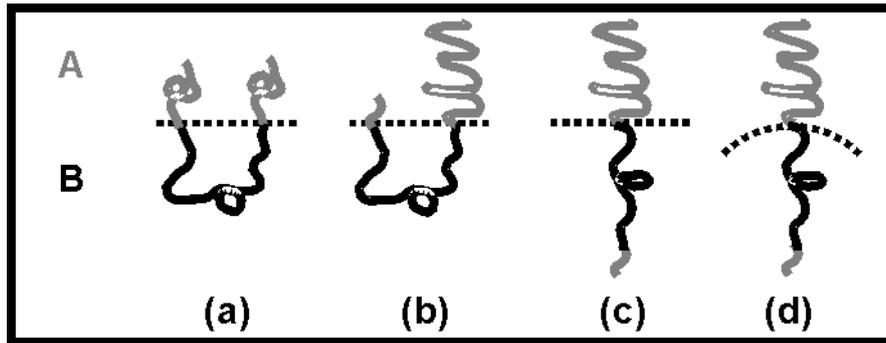


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Konfiguration (Schema auf Basis von Matsen^{/46/}):

- a.) eines symmetrischen A-B-A Triblockcopolymers mit Segmenten nahe der Phasengrenzschicht;
- b.) eines asymmetrischen A-B-A Triblockcopolymers mit Segmenten weit weg der Phasengrenzschicht;
- c.) eines asymmetrischen A-B-A Triblockcopolymers mit A Segmenten in der B Phase;
- d.) eines symmetrischen A-B-A Triblockcopolymers mit Krümmung der Phasengrenzschicht

In der jüngeren Vergangenheit zeigte Matsen, dass bei einer Abweichung von $\tau = 0,5$ die Verschiebung der Morphologiegrenzen mit einer veränderten Segmentverteilung verbunden ist.^{/46/}

Wie in der Abb. 2-7 dargestellt, entfernen sich die A-Segmente dabei von der Phasengrenzschicht, ohne gestreckt zu werden. Diese Veränderung führt nicht nur zu einer Zunahme der Domänendimensionen, sondern auch zu einer Krümmung der Phasengrenzschicht, da einige der kurzen B-Segmente sich mit der A-Phase vermischen. Die Vermischung ist trotz ungünstiger Wechselwirkungen zwischen den A- und B-Segmenten möglich, da eine entsprechende Relaxation der B-Segmente diese Wechselwirkungen kompensiert. Im Vergleich zu symmetrischen Di- und Triblockcopolymeren ist im Allgemeinen die Langperiode der asymmetrischen Triblockcopolymeren durch die Ausbildung einer Mischphase größer. Je kleiner die Werte von τ als 0,5 werden, desto stärker krümmt sich die Phasengrenzschicht in die Richtung der Phase A und die Grenzen der Stabilitätsbereiche der Morphologien verschieben sich zu größeren Volumenanteilen der Komponente A.

Eine weitere entscheidende Rolle bei der Beeinflussung des Phasenseparationsverhaltens eines A-B Blockcopolymers durch die molekulare Architektur kommt dem Übergang zwischen den einzelnen Segmenten eines Blockcopolymers zu. Gegenüber einem normalen, durch einen großen Verteilungsgradienten gekennzeichneten Blockübergang, führt ein allmählicher Übergang (engl. tapered transition) – ein sogenannter verschmierter Übergang – zu einer Erhöhung von χN .^{/47/} Dabei ist die Erniedrigung von T_{ODT} auf eine Minderung des effektiven Wechselwirkungsparameters^{/48/} zurückzuführen.

Ein allmählicher Übergang zwischen Blockcopolymersequenzen zieht gleichfalls eine Verschiebung der Übergänge zwischen den verschiedenen Morphologien nach sich. So fanden Hashimoto *et al.*^{/49/, /50/} bei Polystyrol (PS) – Polyisopren (PI) Blockcopolymeren mit einem verschmierten Übergang für eine nahezu symmetrische Verteilung der Komponenten Zylinder

anstelle von Lamellen. Ursache für die Verschiebung der OOT's ist die Vermischung der konträren Ketten innerhalb eine Domäne (engl. mixing in domain) bzw. der Phasengrenzschicht (engl. domain boundary mixing).^{/51/}

Für einen verschmierten Übergang ist besonders eine ausgeprägte Phasengrenzschicht charakteristisch. Die Phasengrenzschicht wird mit einem zunehmenden Volumenanteil des verschmierten Übergangs größer. Gleichzeitig nehmen die Dimensionen der nanostrukturierten A- und B-Phasen eines A-B Blockcopolymers ab. Bei einem entsprechend großen Volumenanteil des verschmierten Übergangs konnte die Umwandlung der Phasengrenzschicht zu einer dritten Phase in einem Blockcopolymer, welches aus zwei Komponenten besteht, beobachtet werden.^{/52/, /53/}

Die Kompatibilitätserhöhung sowie der Grad der Separation sind stark von dem Typ des verschmierten Blockcopolymers abhängig.^{/48/} So zieht ein inverser gegenüber einem normalen verschmierten Übergang eine bessere Kompatibilität zwischen den Blöcken nach sich.^{/48/}

Viele statische und dynamische Eigenschaften von Polymeren sind von der Verteilung der Kettenlänge abhängig. So weist die Molmassenverteilung der Blockcopolymersegmente auch einen starken Einfluss auf das Phasenseparationsverhalten auf. Dabei führt eine große Verteilung der Zusammensetzung bei einem A-B Diblockcopolymer infolge einer großen Molmassenverteilung des A-Blockes und einer gleichzeitigen engen Molmassenverteilung des B-Blockes zu einer Beeinflussung der mikrophasenseparierten Strukturen. Dabei kann die Beeinflussung des Phasenseparationsverhaltens so weit gehen, dass eine Makrophasenseparation unterschiedlicher mikrophasenseparierter Blockcopolymerstrukturen ab einer kritischen Molmassenverteilung beobachtet werden kann.

So bestimmte *Matsushita* experimentell einen Übergang von Mikro- zu Makrophasenseparation bei einem Polystyrol-Poly(2-Vinylpyridin) Diblockcopolymer aufgrund einer steigenden Molmassenverteilung des PS-Segmentes. Der kritische Wert der Molmassenverteilung des Polystyrols betrug $\sim 1,8$.^{/54/} Der Übergang von Mikro- zu Makrophasenseparation scheint von der molekularen Architektur abhängig zu sein, da *Matsushita* eine kritische Molmassenverteilung von 1,27 für ein Polystyrol-Poly(2-Vinylpyridine) Triblockcopolymer feststellte.^{/55/}

Die größere Tendenz der Triblockcopolymeren zu der Makrophasenseparation ist vornehmlich auf die „bridge“ – Konformation bei den Triblockcopolymeren zurückzuführen, da eine größere Molmassenverteilung besonders leicht zu einer entropisch ungünstigen Verstreckung der Ketten mit einer „bridge“ – Konformation führt. Gegenüber den Beobachtungen bei den Polystyrol-Poly(2-vinylpyridine) Diblockcopolymeren von *Matsushita* fand aber *Bendejaq et al.* trotz einer Molmassenverteilung des Polystyrols von ~ 2 bei einem Polystyrol-

Poly(acrylsäure) Diblockcopolymer keine Makrophasenseparation, obwohl Blends mit niedermolekularem Polystyrol eine Koexistenz von Lamellen- und Zylinderstrukturen aufwiesen.^{/56/}

Die mikrophasenseparierten Strukturen der Blockcopolymeren sind ebenfalls sehr stark abhängig von einer Molmassenverteilung, die unterhalb des kritischen Wertes liegt. Nimmt die Molmassenverteilung zu, so kommt es zu einer Zunahme der Strukturdimensionen.^{/55/, /57/ - /59/}

Gleichzeitig weist ein polydisperses A-B Blockcopolymer, welches auch als eine Mischung von A-B Blockcopolymeren mit unterschiedlich langen A-Segmenten angesehen werden kann, eine geringere durchschnittliche Fläche pro Verbindungspunkt an der Grenzschicht als ein monodisperses A-B Blockcopolymer auf, da die längeren A-Segmente des polydispersen Blockcopolymeren in die Mitte der korrespondierenden Phase segregieren.^{/54/}

Durch eine verstärkte Molmassenverteilung kann es bei einem konstanten Zusammensetzungsverhältnis zwischen den Komponenten eines Blockcopolymeren ebenfalls zu einer starken Krümmung der Phasengrenzschicht und somit zu einer Änderung der morphologischen Struktur kommen.^{/58/, /60/ - /62/} Die Krümmung der Phasengrenzschicht erfolgt dabei immer in Richtung des Blockcopolymersegmentes mit der großen Molmassenverteilung, wodurch das Phasendiagramm zu kleineren Anteilen des entsprechenden Blockes verschoben wird. Neben der Verschiebung des Phasendiagramms parallel zu den Volumenanteilen konnte auch eine Verschiebung zu kleineren χN -Werten numerisch bestimmt werden.^{/63/} Dabei zeigten die Untersuchungen, dass die Mikrophasenseparation in einem polydispersen Blockcopolymer durch den längsten Block bestimmt wird, da dieser die größten effektiven χN -Werte aufweist.

2.3 Phasenseparationsverhalten in binären Mischungen mit Blockcopolymeren

2.3.1 $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Blockcopolymerblends

Im Fall von $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Diblockcopolymerblends werden grundsätzlich zwei Fälle bei dem Phasenseparationsverhalten unterschieden:

- Ähnliche Zusammensetzung und unterschiedliche Molmasse,
- Ähnliche Molmasse und unterschiedliche Zusammensetzung.

a.) Ähnliche Zusammensetzung und unterschiedliche Molmasse

Mischung aus einem langen $(A-B)_\alpha$ und einem kurzen $(A-B)_\beta$ Diblockcopolymer, bei denen die Molmassen der beiden Diblockcopolymeren nicht stark voneinander abweichen, weisen einheitlich mikrophasenseparierte Strukturen der miteinander mischbaren Diblockcopolymeren auf. So sind symmetrische Diblockcopolymeren ($\phi_\alpha = \phi_\beta = 0,5$) mit einem kleineren Molmassenverhältnis ($r = N_\alpha \cdot N_\beta^{-1}$) als 5 mischbar.^{/64/, /65/} Demgegenüber wurde dieses charakteristische Molmassenverhältnis bei einem asymmetrischen Diblockcopolymer mit Zylinder- bzw. Kugelmorphologien ($\phi_\alpha = 1 - \phi_\beta \sim 0,7$ bzw. $\phi_\alpha = 1 - \phi_\beta \sim 0,8$) bei dem Wert 2 beobachtet.^{/66/} Die Domänen einer binären Mischung aus stark separierten Blockcopolymeren zeigen wie bei den Blockcopolymeren die gleiche Abhängigkeit von der Molmasse.^{/67/}

$$D \sim M_n^{0,66}, \quad (2.15)$$

mit

$$M_n = \chi_\alpha \cdot M_{n,\alpha} + \chi_\beta \cdot M_{n,\beta}. \quad (2.16)$$

Dabei ist $M_{n,i}$ die Molmasse und χ_i die Molfraktionen der $(A-B)_i$ Blockcopolymeren der Mischung ($i = \alpha, \beta$). Die experimentell bestimmten Domänengrößen weisen geringfügige Abweichungen von den theoretisch vorhergesagten Werten in der Art auf, dass das Volumen eines mischbaren $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Diblockcopolymerblends größer als das Volumen eines Diblockcopolymeren mit äquivalenter durchschnittlicher Molmasse ist.^{/59/, /68/}

Mischungen von unterschiedlich langen Blockcopolymeren können Morphologien aufweisen, die nach dem Zusammensetzungsverhältnis der Blockcopolymerbestandteile nicht erwartet werden. So beobachtete *Hashimoto* bei einem Blend aus einem lamellaren PS-PI Diblockcopolymer und einem PS-PI Diblockcopolymer mit einer OBDD Morphologie nicht die für einen PS-Anteil von 62 Masse-% vorhergesagte OBDD Morphologie, sondern lamellare Strukturen.^{/64/} Lamellen bildeten sich gleichfalls bei der Mischung von PS-PI Diblockcopolymeren mit PS-Zylindern aus.^{/66/} Diese Diskrepanz zwischen den vorhersehbaren und den tatsächlich ausgebildeten Morphologien ist auf den sogenannten „cosurfactant“ Effekt zurückzuführen.

In der Abb. 2-8 ist schematisch die Wirkungsweise des „cosurfactant“ Effektes am Beispiel eines binären Blends mit unterschiedlich langen Diblockcopolymeren dargestellt (die charakteristischen molekularen Eigenschaften sind in der Bildunterschrift der Abb. 2-8 angeführt).

Ist die Krümmung der Grenzschicht bei einem langen asymmetrischen $(A-B)_\alpha$ Diblockcopolymer (Abb. 2-8 (a)) gegenüber einer Mischung dieses Diblockcopolymer mit einem kurzen symmetrischen $(A-B)_\beta$ Diblockcopolymer unverändert, so bildet sich bei vergleichbarer Konformation zwischen den beiden Diblockcopolymeren und der Mischung eine extrem inhomogene Verteilung der Segmente in der A-Phase des Blends aus (Abb. 2-8 (b)). Das dadurch resultierende unausgefüllte Volumen in der A-Phase ist in der Abb. 2-8 durch ein X gekennzeichnet.

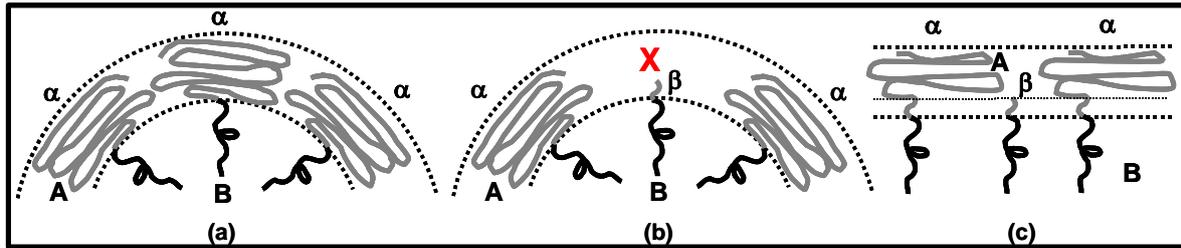


Abb. 2-8: Schematische Darstellung des „cosurfactant“ Effektes bei einem $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Diblockcopolymerblend ($f_{A\alpha} > 0,5$; $f_{A\beta} \sim 0,5$; $N_\alpha > N_\beta$; $N_{A\beta} \sim N_{B\beta}$; $N_{A\alpha} > N_{B\alpha}$); basierend auf Hasegawa et al.^{/69/}:

- gekrümmte Phasengrenzschicht des langen asymmetrischen $(A-B)_\alpha$ Diblockcopolymer;
- $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Diblockcopolymerblend mit der original gekrümmten Phasengrenzschicht des asymmetrischen $(A-B)_\alpha$ Diblockcopolymer und einer ungleichmäßigen Verteilung der Segmente in der Phase A (X markiert das resultierende nicht ausgefüllte Volumen);
- $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Diblockcopolymerblend mit einer flachen Phasengrenzschicht und einer gleichmäßigen Verteilung der Segmente in der Phase A

Diesem thermodynamisch ungünstigen Zustand wird durch eine Krümmung der Grenzschicht in Richtung der Phase mit der ungleichmäßigen Segmentverteilung und einer Änderung der Konformation der α und β Ketten entgegengewirkt. Infolgedessen bilden sich mikrophasenseparierte Strukturen mit einer ebenen Phasengrenzschicht und einer gleichmäßigen Verteilung der Segmente aus (Abb. 2-8 (c)). Dabei separieren die langen Ketten des $(A-B)_\alpha$ Diblockcopolymer in die Mitte der Phase A (Region M in Abb. 2-8 (c)) und die kurzen Ketten des $(A-B)_\beta$ Diblockcopolymer zur Phasengrenzschicht (Region L in Abb. 2-8 (c)).^{/70/ - /73/}

Die Verschiebung der Phasengrenzen durch den „cosurfactant“ Effekte, die der Verschiebung des Phasendiagramms durch eine größere Molmassenverteilung ähnelt, ist umso ausgeprägter je größer r ist.^{/74/} Demgegenüber nimmt die Wirkung des „cosurfactant“ Effektes mit zunehmender Temperatur ab.^{/75/}

Überschreitet das Molmassenverhältnis einen kritischen Wert, kann eine Separation der unterschiedlich mikrophasenseparierten Blockcopolymer auf makroskopischer Ebene beobachtet werden. Die mikrophasenseparierten Strukturen weisen dabei unterschiedliche Maxima in der Verteilungskurve der Domänengrößen auf. Die Segregation von unterschiedlich dimensionierten lamellaren Mikrostrukturen ist bei symmetrischen Diblockcopolymeren ab dem Wert 5 experimentell nachgewiesen.^{/70/, /76/} Bei Mischungen aus asymmetrischen Sternblockcopoly-

meren ($\phi_{PS} \sim 0,7$) fand *Jiang* makrophasenseparierte zylindrische und wurmartige Mikrostrukturen bei einem Molmassenverhältnis von ~ 7 .^{/77/} Zugleich beobachtete *Hashimoto* bei asymmetrischen Diblockcopolymeren ($\phi_{PS} \sim 0,7$) mit einem ähnlichen r die Koexistenz unterschiedlich großer sphärischer Domänen infolge der Begrenzung der Makrophasenseparation auf eine „lokale“ bzw. mesoskopische Ebene, d.h. auf die Größenordnung der mikrophasenseparierten Strukturen.^{/66/}

Die Makrophasenseparation resultiert aus der partiellen Mischbarkeit zwischen den Blockcopolymeren mit einem Molmassenverhältnis oberhalb der kritischen Molmasse. Dabei wird ein beträchtlicher Teil des kürzeren Blockcopolymeren in den Phasen des längeren Blockcopolymeren gelöst. Umgekehrt ist die Lösung des längeren Blockcopolymeren in den Domänen des kürzeren Blockcopolymeren nur eingeschränkt möglich. Im Allgemeinen spricht man bei dieser Makrophasenseparation von einer durch Mikrophasenseparation induzierten Makrophasenseparation (engl. macrophase separation induced by microphase separation), da diese durch die Mikrophasenseparation des längeren Blockcopolymeren, die sich vor der Mikrophasenseparation des kurzen Blockcopolymeren ereignet, initiiert wird. Dabei tendiert das kurze Blockcopolymer mit zunehmender Segregationsneigung aufgrund einer Temperaturabnahme oder des Abdampfens von Lösungsmittel zu der Phasengrenzschicht der mit dem längeren Blockcopolymer gemeinsam gebildeten Phase. Bei einem entsprechend großen Molmassenverhältnis führt dies schließlich zu makrophasenseparierten Domänen mit den zuerst ungeordneten kurzen Blockcopolymeren. Am Ende des Prozesses bilden sich Mikrostrukturen entsprechend der Zusammensetzung der Blockcopolymeren in den makrophasenseparierten Gebieten aus.

b.) Ähnliche Molmasse und unterschiedliche Zusammensetzung

Viele theoretischen und experimentellen Arbeiten zeigen, dass durch die Mischung zweier Blockcopolymeren mit ähnlicher Molmasse aber unterschiedlicher Zusammensetzung ein alternatives und attraktives Werkzeug zur systematischen Kontrolle der Krümmung der Phasengrenzschicht gegeben ist. So zeigten *Zhao*^{/31/} und *Spontak*,^{/78/} dass diese Strategie für die Ausbildung aller Morphologien zwischen den beiden Morphologien der Blendkomponenten, einschließlich der gyroid-Morphologie, genutzt werden kann. Ein wesentlicher Punkt ist dabei, dass die Blendmorphologien in einem vergleichbaren Zusammensetzungsfenster wie bei den Blockcopolymeren vorliegen.

Das Phasenseparationsverhalten von schwach separierten binären Mischungen aus Diblockcopolymeren mit ähnlicher Molmasse aber unterschiedlicher Zusammensetzung wurde von *Shi* und *Noolandi* analysiert.^{/79/} Die Abb. 2-9 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einem

von *Shi* und *Noolandi* berechneten Phasendiagramm mit symmetrischer Zusammensetzung des Blends.^{/79/} f_1 und f_2 gibt dabei den Volumenanteile der Diblockcopolymerkomponenten wieder. Die Morphologien auf der Linie $f_1 = f_2$ in dem Ausschnitt entsprechen den Morphologien von Mischungen aus Diblockcopolymeren mit gleicher Zusammensetzung, d.h. den Morphologien der „reinen“ Diblockcopolymeren. Hingegen bei dem Fall $f_1 + f_2 = 1$ haben die Blöcke inverse Zusammensetzungen. Ist der Unterschied zwischen den beiden Blockcopolymeren nicht so groß, so bildet sich eine lamellare Morphologie mit einer uniformen Domänendicke aus. Mit zunehmender Asymmetrie zwischen den Blendkomponenten entlang der Linie $f_1 + f_2 = 1$ nimmt die Instabilität der Lamellen zu. Der Fall $f_1 = 1$ entspricht einem Diblockcopolymer / Homopolymer Blend. Hingegen liegt bei den beiden Extrema $f_2 = 1$ und $f_2 = 2$ jeweils ein Homopolymer bzw. eine binäre, heterogene Homopolymermischung vor.

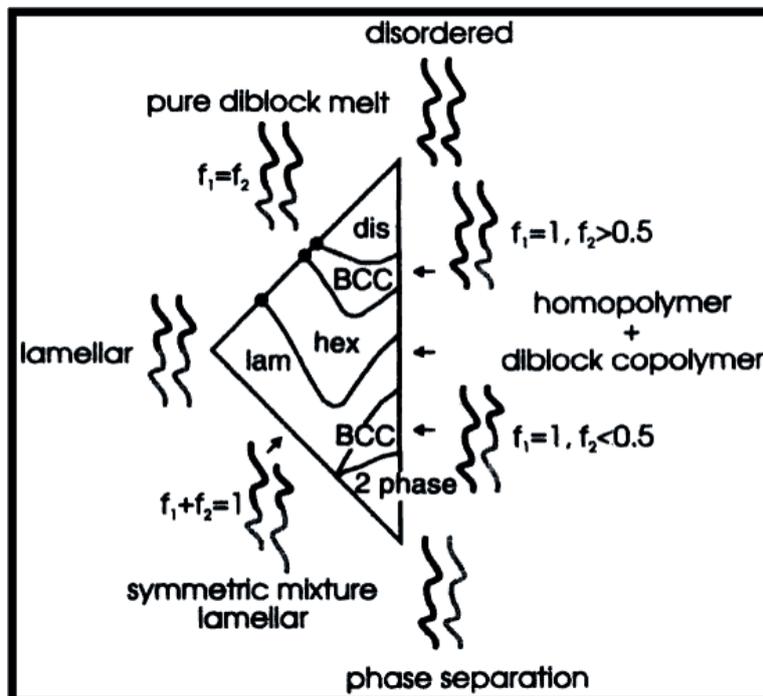


Abb. 2-9: Schematische Darstellung eines Ausschnittes aus einem von *Shi* und *Noolandi* berechneten Phasendiagramm mit symmetrischer Zusammensetzung des Blends^{/79/}

Shi und *Noolandi* berechneten auch das Phasenseparationsverhalten für stark separierte Diblockcopolymerblends.^{/79/} Es zeigte sich, dass in dem Phasendiagramm die Phasengrenzen dieser Blends ungefähr parallel zu einander liegen. Dies ist die Folge, dass die Krümmung der Phasengrenzschicht nur von der Gesamtzusammensetzung f bestimmt wird:

$$f = (1 - \phi) \cdot f_1 + \phi \cdot f_2 \quad (2.17)$$

2.3.2 Blockcopolymer / Homopolymer Blends

In Blends aus einem A-B Blockcopolymer und einem hA-Homopolymer ist eine Wechselbeziehung zwischen der Makrophasenseparation des Homopolymers und des Blockcopolymers sowie der Mikrophasenseparation des Blockcopolymers gegeben. Welcher der beiden Effekte der dominante ist, hängt im starken Maße von den relativen Längen des Homopolymers und dem korrespondierende Segments des Blockcopolymers, sowie der Zusammensetzung des Blends ab. Gleichfalls haben die Molmassenverteilungen, die Zusammensetzung des Blockcopolymers und die thermodynamische Inkompatibilität der Blockcopolymerkomponenten einen starken Einfluss auf die Morphologie.

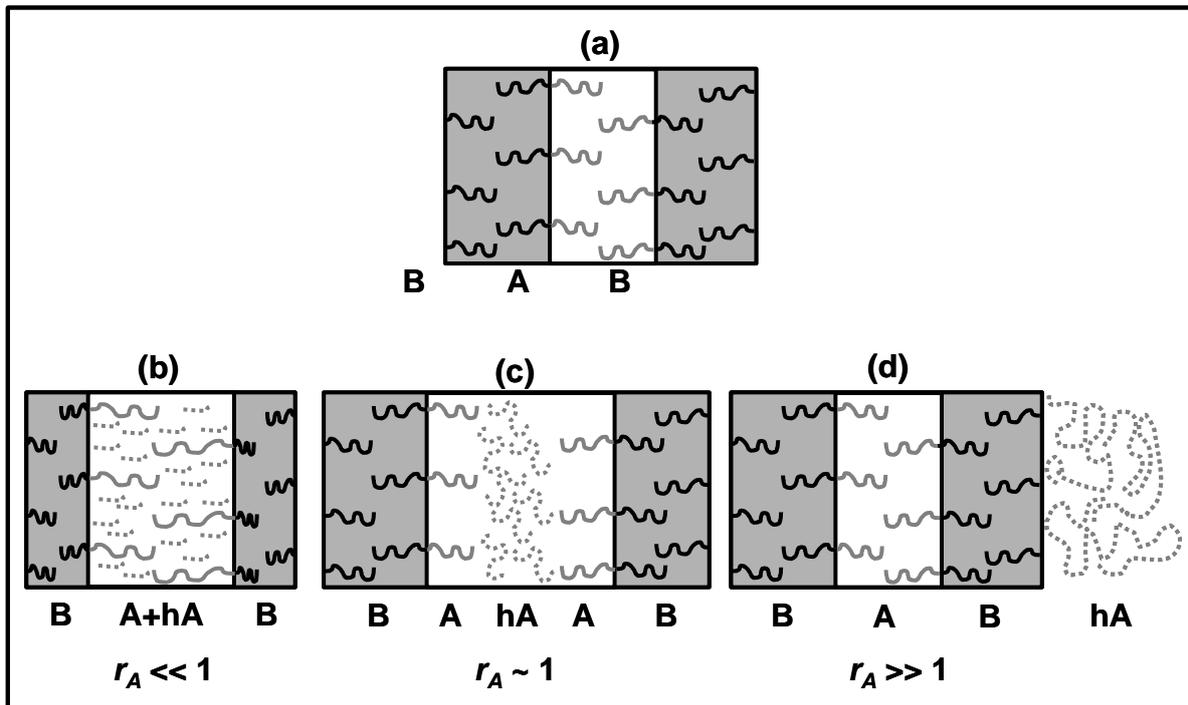


Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Löslichkeits- bzw. Mischungszustände für eine binäre Mischung aus einem A-B Blockcopolymer und einem hA-Homopolymer sowie die entsprechende Kettenkonformation in Abhängigkeit von der Molmasse des hA-Homopolymers (basierend auf Hasegawa et al.¹⁶⁹⁾:

- A-B Blockcopolymer;
- A-B / hA Blend mit einer gleichmäßigen Verteilung der hA-Ketten in der A-Phase (wet brush regime)
- A-B / hA Blend mit einer Lokalisierung der hA Ketten in der Mitte der A Phase (dry brush regime);
- Makrophasenseparation zwischen dem A-B Blockcopolymer und dem hA-Homopolymer

In der Abb. 2-10 sind die möglichen Löslichkeits- bzw. Mischungszustände der Ketten eines hA-Homopolymers in der korrespondierenden Phase eines lamellaren A-B Diblockcopolymer und die damit verbundene Kettenkonformation in Abhängigkeit von dem Molmassenverhältnis ($r_A = N_{hA} \cdot N_A^{-1} \ll 1$) zwischen der Molmasse eines Homopolymers und des korrespondierenden Blockes eines symmetrischen Blockcopolymers schematisch dargestellt. In Diblockcopolymermischungen mit niedermolekularen Homopolymeren, bei denen die Molmasse des hA-Homopolymers sehr viel kleiner als jenes der korrespondierenden Komponente des A-B Diblockcopolymer ist, sind die hA-Ketten mehr oder weniger homogen in der

A-Phase gelöst (Abb. 2-10 (b)). Die homogene Mischung der Ketten führt zu einer Quellung der A-Phase, die mit einer Zunahme der Domänenendicke sowie des durchschnittlichen Abstandes zwischen benachbarten Diblockcopolymerketten an der Phasengrenzschicht von $a_{j,0}$ zu a_j verbunden ist.

Die vorliegende Situation wird als „wet brush“ Regime bezeichnet, wobei „brush“ bei Polymeren bedeutet, dass die Polymerketten mit einem Kettenende an einer Phasengrenzschicht fixiert und das andere Ende von der Grenzschicht weg gestreckt ist um ein Überlappen der Ketten zu vermeiden.^{/69/} Dieses Verhalten der Diblockcopolymerketten des Blends ähnelt der Konformation der Ketten bei stark separierten Diblockcopolymeren.

Bei einem konstanten Molmassenverhältnis (r_A) im „wet brush“ Regime nimmt die Langperiode als auch a_j mit zunehmendem Anteil des hA-Homopolymers zu. Ein zunehmender a_j impliziert eine laterale Quellung der A-Phase, d.h. parallel zur Phasengrenzschicht. Die Änderung des durchschnittlichen Abstandes zwischen benachbarten Diblockcopolymerketten an der Phasengrenzschicht induziert letztendlich eine Asymmetrie des durch die A- und B-Blockcopolymersegmente beanspruchten Volumens und somit eine Umgestaltung der ausgebildeten Morphologie. *Hasegawa* et al. untersuchten die lateralen und vertikalen Komponenten des Gyrationradius eines Blockcopolymers und eines Homopolymers bei einem lamellaren Blend dieser beiden Polymerkomponenten^{/80/} Es konnte gezeigt werden, dass die Homopolymer- als auch die Blockcopolymerketten stärker parallel zur Phasengrenzschicht verpresst und stärker senkrecht zur Phasengrenzschicht verstreckt sind als die für sich betrachteten, korrespondierenden Polymerketten mit der gleichen Länge. Durch die Zugabe von Homopolymer oder mit der Änderung der Dimension der lamellaren Mikrostrukturen werden die Ketten des Blockcopolymers isochor affin deformiert.

Eine Zunahme der Langperiode ist ebenfalls bei einem konstanten Homopolymeranteil und einem ausgeprägteren Molmassenverhältnis (r_A) zu beobachten. Im Gegensatz zu einem steigenden Homopolymeranteil nimmt aber a_j und somit die laterale Quellung der A-Phase ab. Je kleiner a_j ist, desto größer ist die Langperiode und deren Verteilung. Diese Änderung zeigt, dass die hA-Homopolymerketten nicht mehr generell mit den A-Segmenten des A-B Diblockcopolymers mischbar sind und nur noch selektiv in der A-Phase gelöst werden. Je stärker das Molmassenverhältnis (r_A) sich dem Wert eins annähert, desto stärker tendieren die hA-Ketten in die Mitte der A-Mikrodomänen.

Infolge dieser Segregation werden die Segmente A des Diblockcopolymers und des durchschnittlichen Abstandes zwischen benachbarten Diblockcopolymerketten durch die hA-Ketten nicht mehr signifikant beeinflusst. Ebenfalls bleiben die Größe, die Größenverteilung und

Form der B-Mikrodomänen sowie die Konformation der B-Segmente unbeeinflusst. Dieser spezielle Zustand des Phasenseparationsverhaltens bei einem Diblockcopolymer / Homopolymer Blend, der als „dry brush“ Regime bezeichnet wird, ist in der Abb. 2-10 (c) dargestellt. In Abhängigkeit vom hA-Anteil können kritische thermodynamische Zustände vorliegen, die eine Umgestaltung der Morphologie eines Blends mit $r_A \leq 1$ bedingen. Im „wet brush“ Regime sind morphologische Übergänge von Lamellen- zu Zylinder- und schließlich zur Kugelmorphologie bei PS-PI / hPS Blends mit abnehmendem Blockcopolymeranteil von Hashimoto^{/81/} und Tanaka et al.^{/82/} beobachtet wurden. Solche morphologischen Umwandlungen können auf der Basis der Abb. 2-11 erklärt werden. Die Abb. 2-11 (a) zeigt die Konformation der Ketten eines symmetrischen A-B Diblockcopolymers. Die gleichmäßige Lösung von hA in der korrespondierenden Phase führt zu einer Quellung, welche mit zunehmendem hA-Anteil stärker wird. Davon bleibt die B-Phase unbeeinflusst, wodurch eine Ungleichheit bei dem von den A- und B-Segmenten des Blockcopolymers beanspruchten Volumen resultiert. Da die Segmentdichte des inkompressiblen A-B / hA Polymersystems einheitlich und mit denen der betreffenden Homopolymere identisch sein muss, ist für die Gewährleistung der Situation entweder eine entsprechend starke Streckung bzw. Stauchung der A- und B-Blockcopolymerketten senkrecht zur Phasengrenzschicht (siehe (b) in Abb. 2-11) oder die Krümmung der Phasengrenzschicht in Richtung der B-Phase erforderlich (siehe (c) in Abb. 2-11).

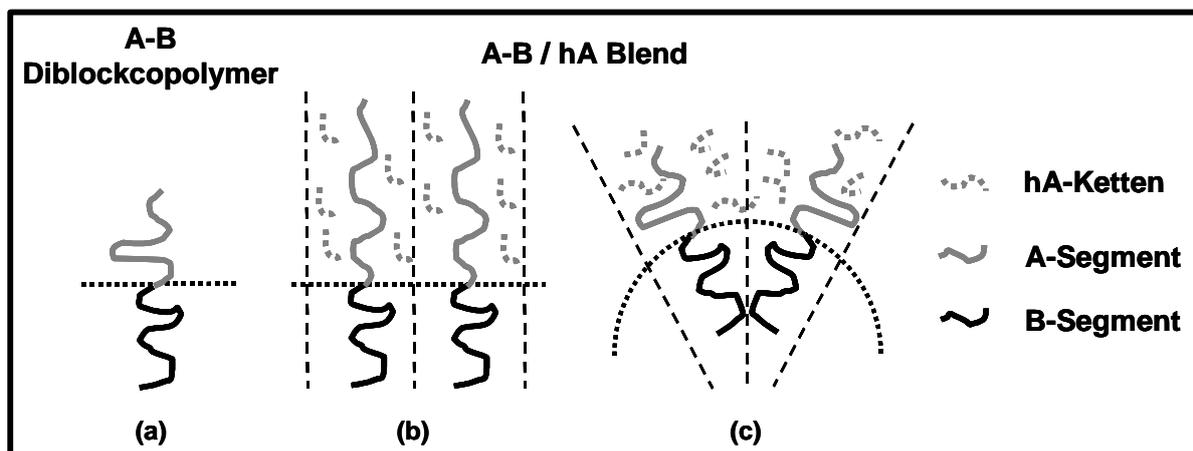


Abb. 2-11: Schematische Darstellung des Effektes der Zugabe von niedermolekularen hA Homopolymeren auf die Konformation eines A-B Diblockcopolymers (basierend auf Hasegawa et al.^{/69/}):

- symmetrisches A-B Diblockcopolymer mit lamellaren Domänen;
- die Lösung des Homopolymers in der korrespondierenden Phase verursacht eine Streckung der korrespondierenden Blockcopolymerketten und / oder Kontraktion der entgegengesetzten Blockcopolymersegmente;
- Bildung einer gekrümmten Phasengrenzschicht zum Erhalt einer gleichmäßigen Segmentverteilung ohne eine ausgeprägten Streckung / Stauchung von Ketten

Üblicherweise liegt bei diesen Blends die Krümmung der Phasengrenzschicht vor, da mit ihr ein geringerer Verlust bei der Konformationsentropie verbunden ist. Die Krümmung der Pha-

sengrenzschicht in Verbindung mit einem Raumausfüllungseffekt des Homopolymers führt dazu, dass sich komplizierte bikontinuierliche Strukturen, die eine uneinheitliche Domänendicke und Konformationsentropie aufweisen, leichter in Blockcopolymer / Homopolymer Blends als in reinen Blockcopolymeren ausbilden.^{/27/} Zu diesen komplizierten Strukturen zählen nicht nur die OBDD^{/83/, /84/}, sondern auch die „mesh and strut“^{/85/} sowie die „catenoid lamellar“^{/86/} und „voided double-gyroid-channel“ Strukturen^{/87/}. Die „mesh and strut“ und „catenoid lamellar“ Morphologien ähneln sehr der in Diblockcopolymeren beobachteten HPL Morphologie^{/26/}.

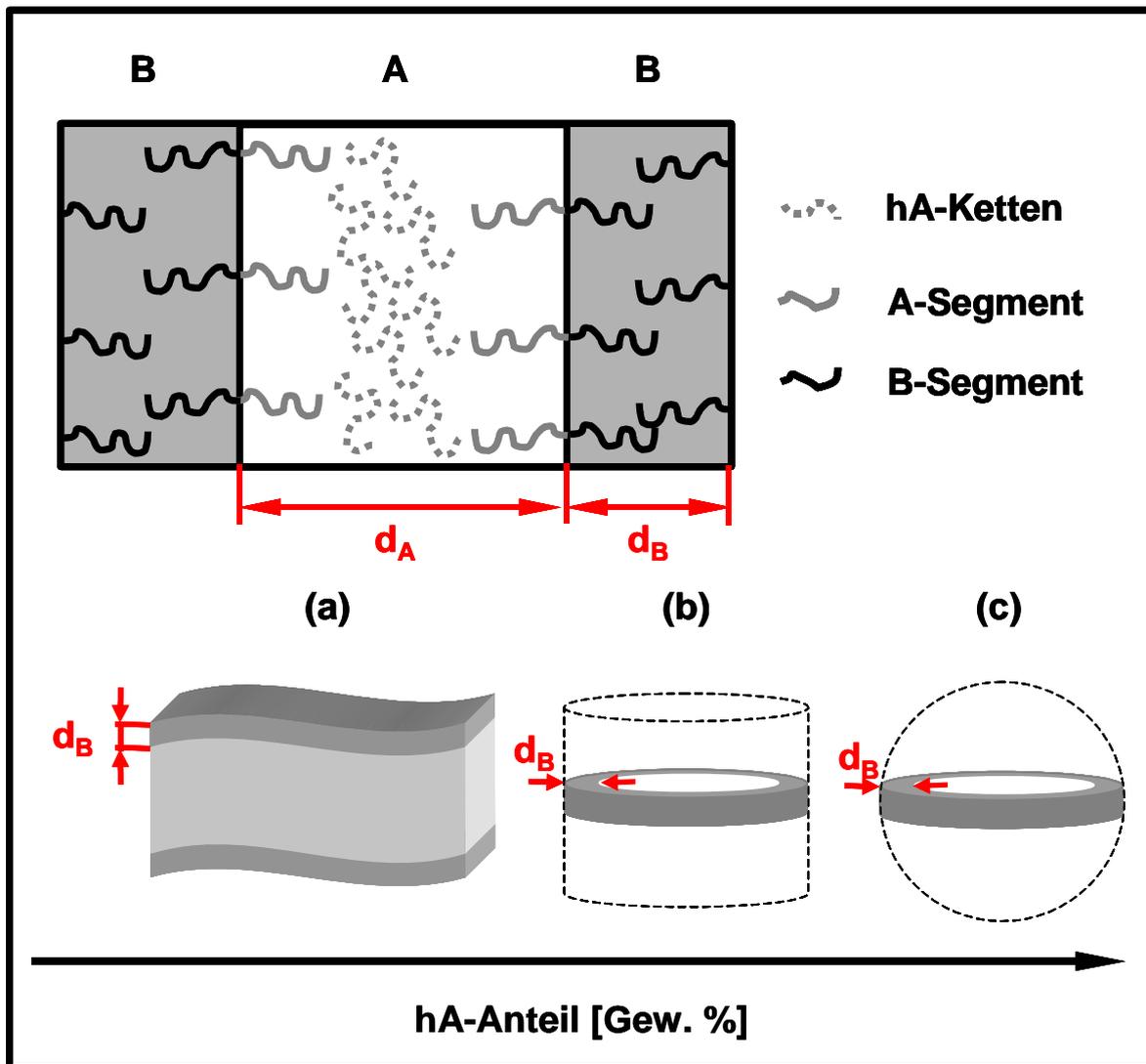


Abb. 2-12: Schematische Darstellung von „vesicles“ in Abhängigkeit vom Homopolymeranteil ($r_A \sim 1$); lamellare (a), zylindrische (b) und sphärische „vesicles“ (c) (Koizumi et al.^{/88/})

Bei einer für das „dry brush“ Regime ($r_A \sim 1$) typischen Mischung mit einem lamellaren Blockcopolymer bilden sich bei einer Zunahme des hA-Anteils unterschiedliche „vesicles“ Strukturen aufgrund der Zunahme des Volumens der Phase A und dem gleichzeitigen konstanten uniformen Volumen der Phase B aus (Abb. 2-12). So entwickeln sich durch die Krümmung der lamellaren B-Phase erst lamellare (a), anschließend zylindrische (b) und

zuletzt sphärische „vesicles“ Strukturen. In besonderen Fällen können „vesicles“ auch im „wet brush“ Regime bei Mischungen mit asymmetrischen Blockcopolymeren^{/35/} und bei A-(A/B)-B Triblockcopolymeren^{/89/} beobachtet werden.

Ist die Länge der hA-Ketten größer als jene des A-Segmentes des A-B Blockcopolymeren ($r_A \gg 1$), so wird ein Wechselspiel zwischen Mikro- und Makrophasenseparation beobachtet.^{/29/} Dies zeigten *Koizumi et al.* bei Untersuchungen mit Mischungen aus PS-PI Diblockcopolymeren und hPS.^{/88/, /90/} Mit einem zunehmenden χN bei einem Blend mit einem r_A von ca. 1,4 findet zuerst Mikrophasenseparation in dem von Diblockcopolymeren dominierten Zusammensetzungsbereich des Phasendiagramms bis zum „Lifshitz point“ (ϕ_L), dem Punkt an dem Mikro- und Makrophasenseparation im Phasendiagramm zusammentreffen, statt (siehe Abb. 2-13). Bei geringerem Blockcopolymeranteil im Blend bildet sich Makrophasenseparation aus. Je ausgeprägter der Kontrast zwischen den beiden entscheidenden Molmassen wird, desto weiter verschiebt sich ϕ_L zu größeren Blockcopolymeranteilen, bis schließlich über den gesamten Zusammensetzungsbereich Makrophasenseparation vorliegt.

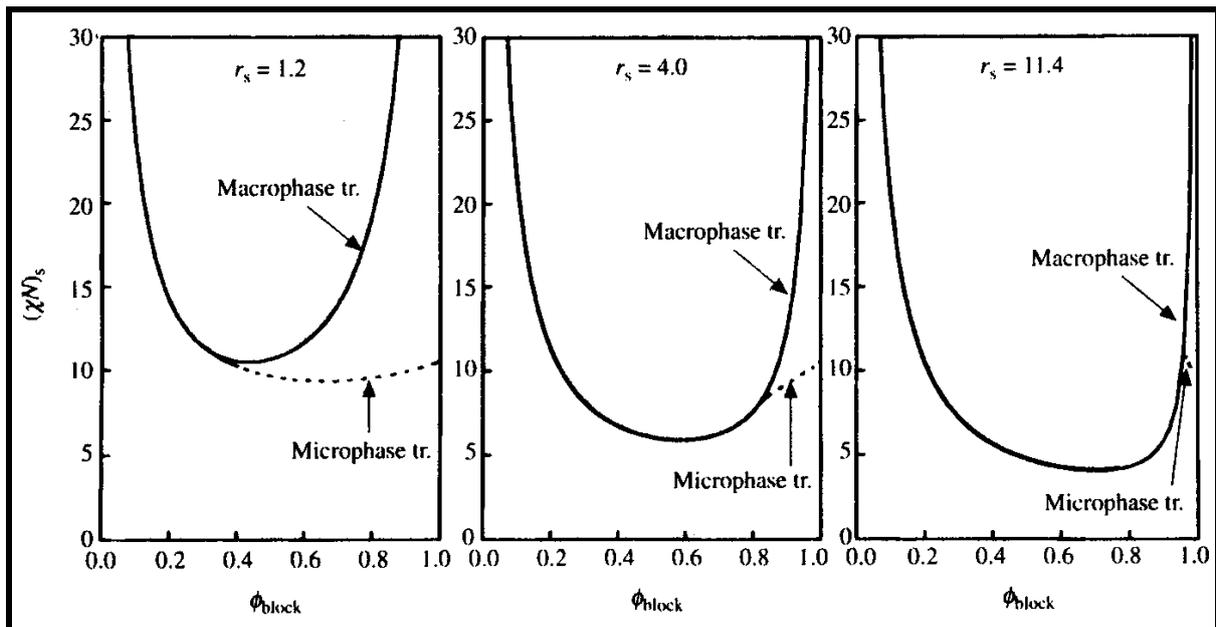


Abb. 2-13: Die von *Koizumi*^{/88/} berechnete Stabilitätsgrenze für die Makro- und Mikrophasenseparation als Funktion von dem Volumenanteil des Blockcopolymeren für verschiedene Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit unterschiedlichem Molmassenverhältnis (r_s)^{/69/}

Die resultierenden makrophasenseparierten Strukturen sind sehr stark vom Präparations- und Herstellungsprozess abhängig. So zeigten *Koizumi et al.* bei PS-PI / hPS Blends mit $r_A \sim 12,6$ den Einfluss der Verdunstungsgeschwindigkeit bei der Lösungsfilmpräparation.^{/90/} Eine langsame Verdunstung des Lösungsmittels führte bei dem Blend zu so genannten elliptischen Zwiebelstrukturen (engl. onion-like structures). Die elliptische Gestalt der „onion-like“ Strukturen resultierte durch die Mikrophasenseparation der Blockcopolymersegmente in lamellaren

Strukturen innerhalb von makrophasenseparierten blockcopolymerreichen Tropfen. Die von außen nach innen stattfindende Mikrophasenseparation deformierte die in der Homopolymermatrix befindlichen Tropfen. Im Gegensatz dazu führt eine größere Geschwindigkeit bei der Verdunstung zu sphärischen „onion-like“ Strukturen mit einer engen Größenverteilung und uniformer Gestalt, was eine Makrophasenseparation über einen spinodalen Zerfall nahe legt.

Makrophasenseparierte zweiphasige Gebiete bilden sich auch bei A-B / hA Blends mit niedermolekularem hA aus. Das entscheidende Kriterium bei diesen Blends ist die Begrenzung der Lösbarkeit des hA-Homopolymers in der korrespondierenden A-Phase des Blockcopolymer.^{/91/} Die Region mit Makrophasenseparation vergrößert sich dramatisch mit zunehmender Asymmetrie des Blockcopolymer, d.h. Zweiphasenregionen bilden sich merklich beim Mischen mit der in Minderheit vorliegenden Phase eines Blockcopolymer.^{/91/} Winey et al. fassten das Phasenseparationsverhalten von PS-PI oder PS-PB Diblockcopolymeren Blends mit hPS in Abhängigkeit von der Molmasse des Homopolymers und der Zusammensetzung des Blends sowie des Blockcopolymer zusammen. Dabei zeigte sich, dass die Stabilität von lamellaren, bikontinuierlichen, zylindrischen und sphärischen Strukturen mit steigender Molmasse des Homopolymers abnimmt.

Das Phasenseparationsverhalten scheint nach Untersuchungen von Feng et al.^{/1/ - /3/} mit Sternblockcopolymer / Homopolymer und Triblockcopolymer / Homopolymer Blends entscheidend nur vom Molmassenverhältnis (r_A) abhängig zu sein und weist nur eine geringe Beeinflussung durch die molekulare Architektur der Blockcopolymer auf. Diese betrifft die Fähigkeit zur Lösung des Homopolymers in der entsprechenden Blockcopolymerphase. Jiang et al. zeigten bei Untersuchung der Mischbarkeit in Abhängigkeit von der molekularen Architektur, dass mit einer größeren Komplexität der Blockcopolymerarchitektur und die damit verbundene größere konformationelle Einschränkung bei der Mikrostrukturausbildung die Lösungsfähigkeit abnimmt.^{/4/} Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von Feng et al. überein.^{/1/} Zusätzlich fanden Feng et al. bei einem PS-PB Sternblockcopolymer / hPS Blend mit einem sehr kleinen Molmassenverhältnis (r_A) nicht nur die uniforme Löslichkeit der Homopolymerketten in der korrespondierenden Phase, sondern ebenfalls in der konträren Phase.^{/1/}

2.3.3 Einfluss der Verarbeitung

Während der Verarbeitungsprozesse werden das Phasenseparationsverhalten und die Morphologie von Blockcopolymeren und deren Blends hauptsächlich durch die Temperatur, den Druck und die Scherbelastung bestimmt. Den Einfluss der Temperatur auf die Phasensepara-

tion von Polymerblends und Blockcopolymeren mit einer unteren Mischungslücke wurde schon in dem Kapitel 2.1 dargestellt.

Das Vorhandensein einer Scherbelastung, wie bei der Extrusion, führt bei Blockcopolymeren zum Auflösen von Korngrenzen und zu einer Orientierung der mikrophasenseparierten Strukturen über größere Bereiche. Für die unterschiedlichen Morphologien wurde das Orientierungsverhalten ausführlich in Abhängigkeit von der molekularen Architektur sowie von Scherbelastung und Temperatur untersucht.^{/92/ - /94/}

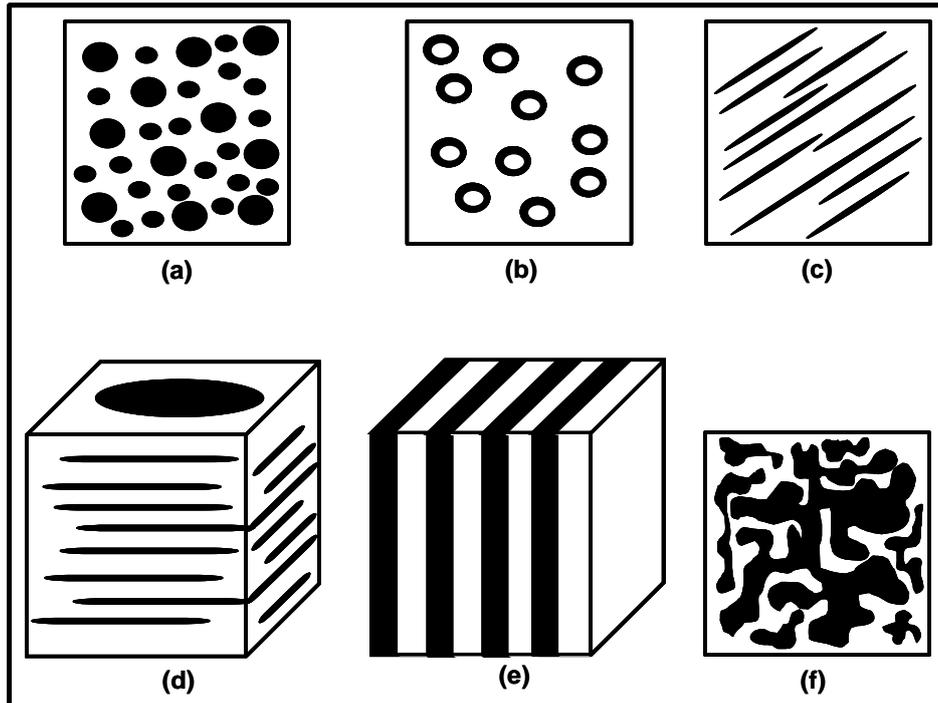


Abb. 2-14: Typische Morphologien von Polymerblends (basierend auf Heindl^{/95/}): sphärisch (a), doppel-sphärisch (b), fibrillär (c), plättchenförmig (d), schichtenförmig (e), co-kontinuierlich (f)

Unter bestimmten Bedingungen wurden bei Blockcopolymeren auch die Deformation sowie die Umwandlung zwischen unterschiedlichen Mikrostrukturen beobachtet.^{/96/ - /99/} Die Morphologien von nicht modifizierten, unmischbaren Polymerblends sind generell sehr empfindlich bezüglich der Scherbelastung. Deshalb können besonders in diesen Blends in Abhängigkeit von dem Verarbeitungsprozess unterschiedliche Morphologien ausgebildet werden.^{/100/} Die für Polymermischungen typischen Morphologien sind in der Abb. 2-14 dargestellt. Ein wichtiger Faktor bei der Ausbildung der Morphologie von verarbeiteten Blends ist der Effekt der Scherbelastung auf die Phasengrenzen zwischen einer homogenen und heterogenen Schmelze. Diese Phasengrenze kann abhängig von der Polymerlösung und der Scherbelastung zu beiden Seiten verschoben werden. So kann eine scherinduzierte Vermischung bei Polymermischungen, deren Komponenten ein niedrigere Molmasse aufweisen, und bei Polymerlösungen auftreten.^{/101/} Hingegen kann bei Mischungen aus Polymeren mit einer großen Molmasse sowie bei der Aussetzung der Polymerblends einer großen Schergeschwindigkeit eine

scherinduzierte Entmischung beobachtet werden.^{/101/} Die scherinduzierte Entmischung wird durch einen größeren Druck verstärkt.

Das Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymeren und Polymerblends ist sehr stark vom Druck abhängig. Dabei zeigen sich bei Polymerblends klare Abhängigkeiten bzw. Zusammenhänge.^{/102/} So tendiert die Phasengrenze zwischen einer homogenen und heterogenen Schmelze bei Polymermischung zu größeren Temperaturen. Dies bedeutet beispielsweise für die Blends mit LCST-Verhalten, dass bei diesen Polymermischungen die Neigung zur Entmischung abnimmt.

Obwohl Blends aus Blockcopolymeren und Homopolymeren schon sehr lange industriell genutzt werden, befassten sich in Vergangenheit nur wenige Veröffentlichungen direkt mit der Morphologie dieser Polymersysteme nach deren Verarbeitung. Einzig *Yamaoka* diskutierte in einer Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten die Ausbildung der Morphologie in extrudierten, verpressten und spritzgegossenen PS-PB Sternblockcopolymer / PMMA-co-PS Copolymer Blends.^{/103/, /104/, /105/} Er zeigte, dass die sich ausbildende „Insel-Matrix Morphologie“, bei der das PMMA-co-PS Copolymer in makrophasenseparierten Domänen vorliegt und die lamellaren Mikrostrukturen des PS-PB Triblockcopolymer die Matrix bilden, von der Art und Weise der Verarbeitung abhängt.

3 Deformationsverhalten und –mechanismen von Polymermaterialien

3.1 Mechanisches Verhalten und Mikromechanismen von Polymeren

Die durch einen uniaxialen, quasistatischen Zugversuch bestimmten Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymeren spiegeln die Reaktionen der Polymere auf einwirkende quasistatische Zugkräfte wider. Das Deformationsverhalten der Polymere wird vorwiegend durch die Fähigkeit der Makromolekülketten zur Umlagerung bestimmt. Wird diese Fähigkeit aufgrund einer Temperaturverringerung während der Belastung oder einer Erhöhung der Dehngeschwindigkeit stark eingeschränkt, können die äußeren Belastungen nicht mehr abgebaut werden und die Deformationsfähigkeit des Polymers nimmt ab. Der Glasübergang ist der materialspezifische Übergang, bei dem die Fähigkeit zu molekularen Umlagerungen infolge einer deutlichen Abnahme des freien Volumens stark eingeschränkt wird. Beim Unterschreiten der für das Polymer charakteristischen Glasübergangstemperatur (T_g) findet ein Zäh-Spröd-Übergang statt.

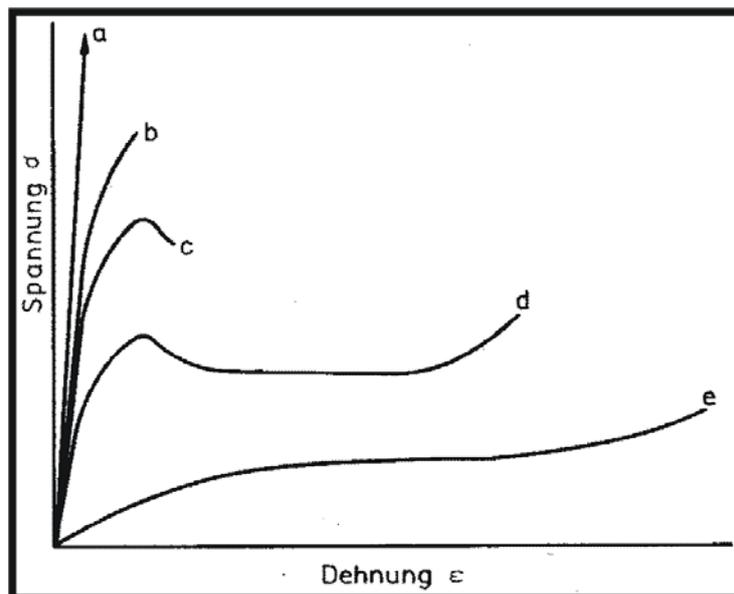


Abb. 3-1: Charakteristische Spannungs – Dehnungs – Kurven für Polymere; (a) hochfeste, hochmodulige Fasern; (b) Sprödbruch; (c) Einschnürungsbruch; (d) Kaltziehen; (e) homogene Deformation^{/106/}

Die Stadien der Deformation während der Spannungs-Dehnungs-Kurve sind in vier Bereiche unterteilbar: elastisches, linear viskoelastisches, nicht linear viskoelastisches und plastisches Deformationsverhalten. Die vielfältigen Deformationseigenschaften der Polymermaterialien während einer quasistatischen Zugbelastung lassen sich in fünf Grundtypen untergliedern (siehe Abb. 3-1):^{/106/}

Hochmodulige Fasern: Linearer Anstieg der Spannung mit extrem großem Modul, großen Bruchspannungen und geringen -dehnungen.

Sprödes Verhalten: Die Spannung steigt linear mit zunehmender Dehnung bis zum Bruch an. Die Bruchdehnungen liegen unter 10 %. Amorphe Polymere (Bsp.: Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA)) mit einem glasartigen Zustand bei Raumtemperatur weisen ein sprödes Verhalten auf.

Zähbruchverhalten (Einschnürungsbruch): Die Spannung steigt bis zur Streckgrenze an und fällt anschließend bis zum Bruch ab. Mit dem Erreichen des Fließpunktes bildet sich eine Einschnürzone in der Probe aus. Mit der Einschnürung ist eine Weißfärbung, die auf Bildung von mikroskopischen Hohlräumen beruht, verbunden. Polyvinylchlorid (PVC) weist bei Raumtemperatur und geringen Dehnungsgeschwindigkeiten dieses Verhalten auf.

Kaltziehen: Nach dem Spannungsabfall an der Streckgrenze bleibt die Spannung über einen größeren Dehnungsbereich nahezu konstant oder steigt leicht an. In diesem Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve breitet sich eine Einschnürzone über dem Prüfkörper aus (Kaltziehen). Infolge der Orientierungshärtung, die unter anderem zu einer Stabilisierung der Einschnürzone führt, geht dem Bruch ein deutlicher zweiter Lastanstieg voraus. Typische Vertreter für dieses Deformationsverhalten sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) sowie einige schlagzähe Polymere.

Homogene Deformation: Die Spannung steigt langsam und gleichmäßig bis zu Dehnungen von weit über 1000% an. Die Bruchfestigkeit ist jedoch relativ klein. Elaste (z.B. PI, PB) und thermoplastische Elastomere (SBS Triblockcopolymer mit einem sehr großen PB-Anteil) zeigen dieses Verhalten.

Dieses unterschiedliche Deformationsverhalten der Polymere ist stark verknüpft mit verschiedenartigen Mechanismen der Mikromechanik, die fast alle ablaufenden Prozesse auf mesoskopischer, mikroskopischer und nanoskopischer Ebene, die sich infolge des Einwirkens äußerer, mechanischer Kräfte ereignen, zusammenfasst.^{/107/} Das mikromechanische Verhalten weist wie das makromechanische Verhalten eine starke Abhängigkeit von den Belastungsbedingungen (z.B. Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit oder Spannungszustand) auf.

Die Deformationsprozesse erstrecken sich während der mechanischen Belastung von der elastischen Vergrößerung atomarer Abstände der Makromoleküle im elastischen Bereich über die temperatur-, zeit- und belastungsabhängigen Umlagerungen der Ketten bei der nicht linear viskoelastischen Deformation bis hin zu irreversiblen Schädigungen im plastischen Deformationsbereich. Die plastischen Deformationen können homogener oder inhomogener Art sein. Die an Spannungskonzentrationen initiierten mikromechanischen Prozesse der inhomogenen Deformationen erstrecken sich zum Teil über unterschiedlich große Probenvolumina. Folglich

wird durch die verschiedenartigen Mikromechanismen ganz unterschiedlich die mechanische Energie absorbiert. Zusätzlich weisen die einzelnen Deformationsmechanismen eine starke Abhängigkeit von ähnlich großen morphologischen Einheiten auf. Die bei verschiedenen Polymermaterialien untersuchten Grundtypen der mikromechanischen Prozesse können anhand des bei der Deformation einbezogenen Prüfkörpervolumens eingeteilt werden.

3.2 Zähigkeitssteigerung bei Polymeren

Für die Zähigkeit von Polymermaterialien ist das Energieabsorptionsvermögen der mikromechanischen Mechanismen während der Deformation von enormer Relevanz. Eine Verbesserung der Zähigkeit eines Polymers kann im Allgemeinen durch die Erhöhung der Festigkeit und / oder die Vergrößerung der Dehnung erzielt werden. In der Tab. 3-1 sind einige Möglichkeiten für die Verbesserung der Festigkeit und der Dehnung aufgeführt.

Für die Realisierung des Abbaus gefährlicher, lokaler Spannungskonzentrationen zur Festigkeitserhöhung sowie für eine stärkere Verformung durch eine größere Anzahl von lokalen Fließgebieten zur Dehnungserhöhung sind heterogene, mehrphasige Polymersysteme notwendig. Für die Zähigkeitssteigerung auf der Basis dieser Mikromechanismen stellt die moderne Polymerforschung neben den Kompositen (Materialpaarung aus einem Polymer und einem anorganischen Material) und den eigenverstärkten Polymeren (Materialpaarung aus hoch sowie nicht orientierten Molekülsegmenten eines Polymers) die unterschiedlichsten Polymerblends zur Verfügung.

Tab. 3-1: Möglichkeiten zur Verbesserung der Festigkeit und Dehnung^{106/}

Festigkeitserhöhung	Dehnungserhöhung
Minderung der Anzahl der von stärkeren lokalen Spannungskonzentrationen in kleinen Bereichen	Erniedrigung der Fließspannung bzw. Erleichterung der molekularen Beweglichkeit
Orientierung der Makromolekülsegmente	Erhöhung der Anzahl von lokalen Fließgebieten in mikroskopischer Größe (Addition der Verformungen)
Abbau gefährlicher, lokaler Spannungskonzentrationen durch größere molekulare Beweglichkeit	

Im Allgemeinen bestehen schlagzähe Polymere aus einer harten, glasartigen und einer weichen, kautschukartigen Phase. Dabei liegt die elastomere Phase entweder dispergiert in einer spröden Matrix vor (Disperssysteme) oder umfasst die harte polymere Phase netzwerkartig (Wabensysteme). Die typischsten Vertreter für die Disperssysteme, das schlagzähe Polystyrol (PS-sz) und das Acrylnitril-Butadien-Styrol Polymer (ABS), weisen zum Erhalt einer anwendungsrelevanten Zähigkeit einen Kautschukanteil von 15 Masse-% – 25 Masse-% auf. Hingegen führt ein Kautschukanteil von nur 6 Masse-% – 8 Masse-% bei den Polymersystemen mit

einer netzwerkartigen Kautschukphase (z.B. schlagzähes Polyvinylchlorid (PVC-sz)^{/108/, /109/, /110/}, Polyethylen (PE) / Polystyrol (PS) Blends^{/111/}, PS / PB Blends^{/109/, /112/} sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) / Polyurethan (PU) Blends^{/113/, /114/}) zu einem bemerkenswerten Zähigkeitsniveau. Durch den geringeren Kautschukanteil der Waben- gegenüber den Disperssystemen ist zusätzlich das Steifigkeits- und Festigkeitsniveau der Wabensysteme größer. Trotz der angeführten Vorteile besitzen die Wabensysteme mit einer starken Empfindlichkeit der Zähigkeit gegenüber Verarbeitungseinflüssen^{/115/, /116/} einen für die praktische Anwendung bedeutenden Nachteil. Durch ungünstige Wahl der Parameter während der Verarbeitung kann der netzwerkartige Aufbau zerstört werden und somit zu einem Versagen der Deformationsmechanismen kommen.

Die Vergrößerung der Energieabsorption der kautschukmodifizierten, schlagzähen Polymermaterialien mit einer dispersen oder netzwerkartigen Anordnung der elastomeren Phasen erfolgt auf gemeinsamen Grundprinzipien (Abb. 3-2). Diese umfassen das elastische Anspannen der Elastphase (1), das plastische Fließen lokaler Bereiche des Hartpolymers (2) und den Rissstopp an der elastomeren Phase (3).

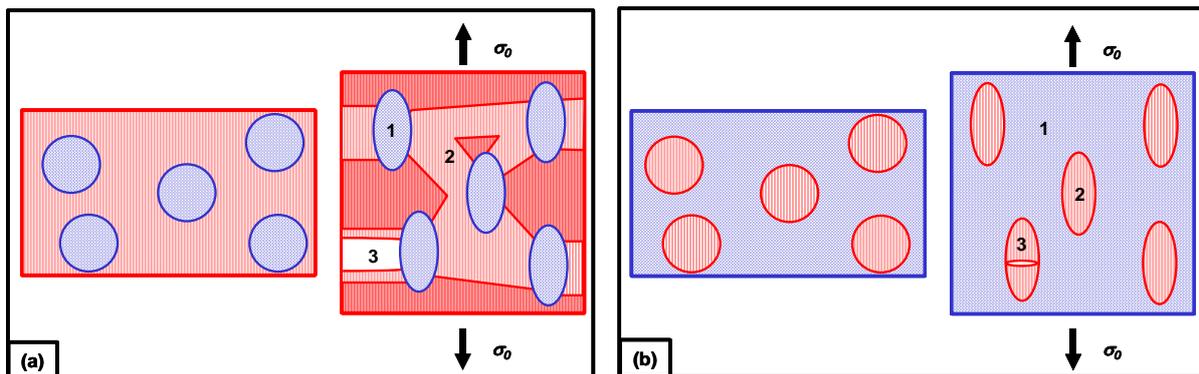


Abb. 3-2: Vergleich der Grundprinzipien der Energieabsorption bei Dispersionsystemen (a) und Wabensystemen (b) (elastomere Phase ist schraffiert): 1 ... elastisches Anspannen der Elastphase; 2 ... plastisches Fließen lokaler Hartpolymerbereiche; 3 ... Rissstopp an der Elastphase^{/106/}

Trotz der Gemeinsamkeiten bewirkt die unterschiedliche Anordnung der Phasen verschiedenartige mikromechanische Prozesse während der Deformation. Die entscheidenden Unterschiede zwischen den Mikromechanismen der beiden schlagzähen Polymersysteme liegen in den Spannungszuständen, welche zu den für das Energieabsorptionsverhalten bedeutsamen plastischen Deformationen in der Hartphase führen. Bei den Disperssystemen werden lokale Spannungskonzentrationen ermöglicht, bei denen die Spannungen an diesen Stellen nicht nur die äußere angreifende Spannung sondern auch die Fließspannung der Matrix weit überschreiten. Infolgedessen wird selbst bei sehr ausgeprägt spröden Polymeren (Bsp. PS, PMMA) eine inhomogene Deformation ausgelöst. Die mikromechanischen Prozesse bei der Deformation

der Disperssysteme verlaufen in drei Stufen, weshalb der gesamte Prozess als Dreistufenmechanismus bezeichnet wird.^{/106/} Die drei Prozessstufen sind:

1. Einleitung: Ausbildung von lokalen Spannungskonzentrationen in der Matrix an den äquatorialen Bereichen der Elastteilchen (in einigen Fällen bilden sich auch Kavitäten in den Kautschukpartikeln). Die Spannungskonzentration kann in Abhängigkeit vom Modulunterschied zwischen der Elast- und der Matrixphase bis maximal das Zweifache der äußeren Spannung betragen.
2. Überlagerungseffekt: In Matrixbereichen, in denen Spannungsfelder sich überlagern, bilden sich lokale Deformationsstrukturen (Vielfachcrazes, Scherfließen oder Kombinationen aus beiden Deformationsprozessen) aus.
3. Rissausbreitung: Ausbildung von ausgeprägten Fließzonen und hoch verstreckte Kautschukteilchen. Bei sehr großen Kautschukanteilen im Blend werden besonders Risse an den verstreckten Elastteilchen gestoppt und in benachbarte deformierte Bereiche umgelenkt, wodurch eine vorzeitige Rissausbreitung verhindert wird.

Bei den Wabensystemen fehlt die Ausbildung von Spannungskonzentrationen in der Hartphase. Die Deformation der Wabensysteme, wie des PVC-sz, erfolgt bei dem als „rubbery network yielding“ bezeichneten Mechanismus^{/117/} in den folgenden Schritten.^{/106/, /117/}

1. Die Elastphase wird verstreckt und ein dreidimensionaler Spannungszustand bildet sich in dem Netzwerk aus.
2. Die elastomere Phase transformiert die Belastung auf die steifen Inklusionen. Anschließend beginnen die Inklusionen beim Erreichen ihrer Streckspannung plastisch zu fließen.
3. In dem elastomeren Netzwerk bilden sich Mikrolöcher, und eine starke Fibrillierung des Netzwerkes kann beobachtet werden. Bei einer ausgeprägten Dehnungshärtung der Fibrillen kann sich eine zusätzliche Deformation der Inklusionen auf Basis des „core flattening“ bzw. „core-fibrillation“ Mechanismus ereignen (der „core flattening“ bzw. „core-fibrillation“ Mechanismus wird im Weiteren noch näher beschrieben).
4. Am Ende erfolgt der Rissfortschritt über die Koaleszenz der Mikrolöcher.

Das plastische Fließen der glasartigen Inklusionen wird nur bei den Wabensystemen ermöglicht, bei denen die Fließspannung der Hartphase sich unterhalb ihrer wahren Bruchspannung befindet (Bsp. PVC-sz). Ist dies nicht der Fall, so kann kein kompaktes plastisches Fließen der Inklusionen beobachtet werden (Bsp. PE / PS und PB / PS Blends).^{/106/, /117/} Bei diesen

Wabensystemen erfolgt nur die Deformation der PS- Inklusionen an den Polen, ähnlich der Deformation der Kerne von Kern-Schale-Teilchen mittels des „core flattening“ Mechanismus^{/118/, /119/} bzw. „core-fibrillation“ Mechanismus^{/107/, /120/}

Bei der Deformation von Kern-Schale-Teilchen, die einen steifen Kern und eine äußere elastomere Schicht aufweisen, fließt der Kern nicht kompakt, sondern es werden Fibrillen aus der äußeren Schicht des Kerns herausgezogen. Das Herausziehen der Fibrillen aus der Oberfläche des Kerns ist die Folge einer vorangehenden Ausbildung von Fibrillen und einer großen Anzahl von Mikrolöchern in der elastomeren Schicht, wodurch das Zweifache der äußeren Spannung auf die Kernoberfläche übertragen wird. Die Fibrillierung der Kernoberfläche, die sehr stark dem Dickenwachstum von Crazes durch den Oberflächenziehmechanismus (engl. surface drawing mechanism) ähnelt,^{/121/ - /123/} tritt ab dem Erreichen der Streckspannung ein.

Dem „rubbery network yielding“ Mechanismus ist das „inclusion yielding“ bzw. „hard particle yielding“^{/118/} von PC / Styrol-Acrylnitril (SAN) und PC / PMMA Blends, bei denen steife thermoplastische Partikel (SAN, PMMA) in einer duktileren Matrix (PC) eingebettet sind, sehr stark ähnlich.^{/124/ - /126/} Bei diesem Deformationsmechanismus kommt es durch die Unterschiede bei dem E- Modul und der Querkontraktionszahl (ν) zwischen der Phase der Inklusionen und deren umgebenden Phase hervorgerufenen Druckspannungen in den äquatorialen Bereichen der Inklusionen eine besondere Bedeutung zu.^{/124/} Der Volumenanteil der steifen Inklusionen in den PS / SAN und PC / PMMA Blends ist viel geringer als bei den durch den „rubbery network yielding“ Mechanismus gekennzeichneten Blends.

Wie am Anfang dieses Kapitels angeführt, werden für die Verbesserung der Schlagzähigkeit von Polymermaterialien auch im großen Maße eigenverstärkte Polymere und Komposite genutzt. Bei den Kompositen kommen vornehmlich Glasfaser, Kreide, Ruß sowie metallische und keramische Teilchen als Füllstoffe zur Anwendung. Für die Steigerung der Zähigkeit werden grundsätzlich ähnliche Mechanismen (Bsp. die Vergrößerung des Volumens von deformierten Bereichen) wie bei den kautschukmodifizierten Blends genutzt. Da durch die Zugabe von anorganischen Füllstoffen in vielen Fällen eine Abnahme der Zähigkeit gegenüber unmodifiziertem Matrixmaterial festzustellen ist, müssen für eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit die energieabsorbierenden Prozesse hinreichend stark und zahlreich ablaufen.^{/106/} Aufgrund dessen kommen der Verteilung und Dimension der Füllstoffe sowie der Eigenschaften der Grenzschicht zwischen Matrix und Füllstoff besondere Bedeutung zu. Neben der Zähigkeitssteigerung werden durch die Zugabe von anorganischen Teilchen auch die Härte, Steifigkeit, Festigkeit, Formstabilität und Temperaturbeständigkeit verbessert.

3.3 Mechanisches Verhalten und Mikromechanismen von Blockcopolymeren und deren Blends

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung von Blockcopolymeren und der damit verbundenen großen Variation der mikrophasenseparierten Strukturen sind Blockcopolymeren eine Polymerklasse mit einer großen Vielfalt bei den mechanischen Eigenschaften. In der Abb. 3-3 sind beispielhaft verschiedene Spannungs-Dehnungs-Kurven von SBS Triblockcopolymeren mit unterschiedlichen Morphologien dargestellt.

Bei einem Anteil des Polybutadiens von ~ 90 Masse-% weist ein SBS Triblockcopolymer das Deformationsverhalten eines schwach vernetzten Kautschukes auf. Nimmt der PS-Anteil zu, wird der Abstand zwischen den PS-Domänen kleiner und die PS-Domänen wirken als zusätzliche, physikalische Vernetzungsstellen in dem elastomeren Netzwerk. Das Deformationsverhalten eines SBS Triblockcopolymer mit ~ 70 Masse-% PB gleicht mit einem ausgeprägten Anstieg der Spannung bei sehr großen Dehnungen dem eines normal vernetzten Kautschuks. Ein weiterer Anstieg der Festigkeit wird durch die Umbildung von Kugel- zu Zylindermorphologie bewirkt, welche die meisten kommerziellen Thermoplastischen Plastischen Elastomere (TPE) aufweisen.

In der jüngeren Vergangenheit wurde auch das mechanische Verhalten der nicht in Abb. 3-3 dargestellten TPE's mit gyroidartiger Morphologie untersucht. Bei deren Spannungs-Dehnungs-Kurven ist gegenüber den TPE's mit Kugel- und Zylindermorphologie eine Streckgrenze und ein stationär plastisches Fließen ausgebildet. Die ist die Folge des Einflusses der kontinuierlichen Morphologie.^[127]

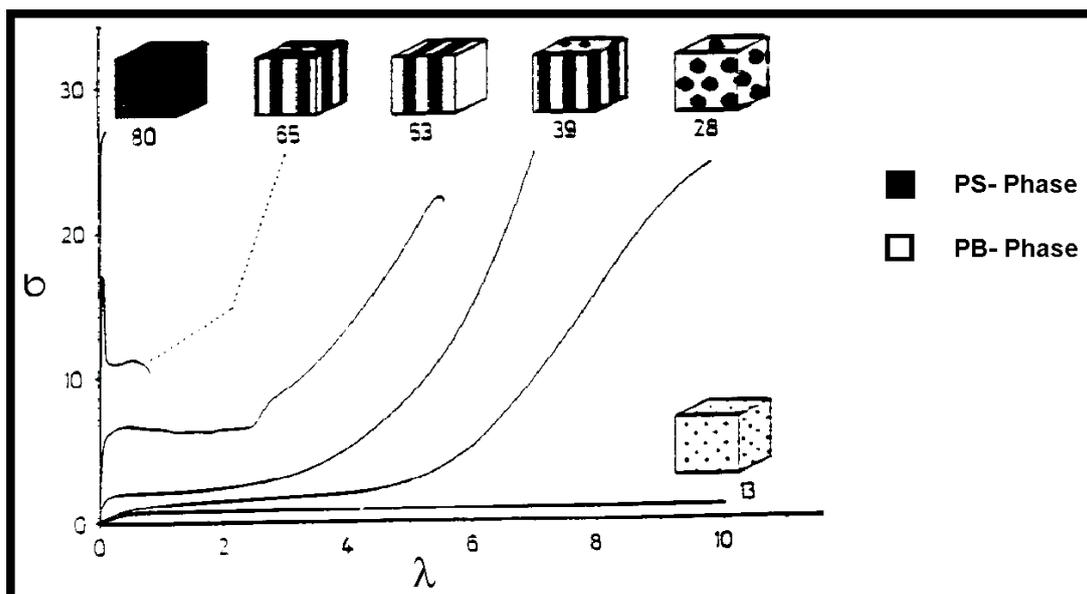


Abb. 3-3: Spannungs-Dehnungs-Kurven von PS-PB Triblockcopolymeren mit unterschiedlichen PS-Anteilen bzw. Morphologien^[128]

Durch eine weiter zunehmende PS-Phase ist bei einer lamellaren Morphologie nahe dem symmetrischen Zusammensetzungsverhältnis die makroskopische Einschnürung der Zugkörper noch deutlich entwickelt. Mit dem Überschreiten des symmetrischen Zusammensetzungsverhältnisses und der Ausbildung von PB-Zylindern in einer PS-Matrix wird das mechanische Verhalten der SBS Triblockcopolymeren ähnlicher dem eines duktilen Thermoplasts. Mit einem weiter zunehmenden PS-Anteil nimmt die Streckspannung stark zu und die Bruchdehnung ab. Das Deformationsverhalten nähert sich immer stärker dem des PS an, je asymmetrischer die Zusammensetzung zu Gunsten des PS verändert wird.^{/128/}

Dementsprechend bilden sich bei PS-PB Blockcopolymeren mit sphärischen Elastphasen Crazestrukturen wie beim Polystyrol aus.^{/129/} Hingegen ist das spröde Deformationsverhalten der mikrophasenseparierten Blockcopolymeren mit elastomeren Zylindern nicht durch fibrillierte Crazes wie beim PS, sondern durch Crazes mit einer zellularen Struktur gekennzeichnet.^{/130/ - /133/} Der Mechanismus für die Bildung dieser crazeartigen Deformationsstrukturen bei PS-PB Diblockcopolymeren wurden von *Argon* und *Schwier*^{/130/} auf der Grundlage des Kavitationsmodells von *Anderson* und *Bergkvist*^{/134/} entwickelt. Bei diesem Mechanismus erfolgt die starke Deformation der elastomeren Zylinder bis zu deren kritischer Kavitationsspannung, bei der die PB-Zylinder aufreißen. Danach werden die PS-Matrixstege plastisch deformiert und im weiteren Verlauf der Deformation fibrilliert. Die Initiierung des Kavitationsprozesses in den elastomeren Zylindern ist die Folge der drastischen Reduzierung der kritischen Kavitationsspannung durch die PB-Kettenenden, die zugleich auch Startpunkt des Kavitationsprozesses sind.^{/135/, /136/} Einen weiteren entscheidenden Beitrag zum Beginn der Kavitation in den Zylindern kann der Vermischung von ca. der Hälfte der PS-Segmente in der Elastphase zugeschrieben werden, da dadurch gleichfalls die Kavitationsspannung deutlich gemindert wird.^{/135/} Im Gegensatz zu den Diblockcopolymeren wird bei Triblockcopolymeren aus PS und PB die Kavitation in der Matrix initiiert, da die PS-Segmente etwa in der Mitte der PS-Phase zwischen den Zylindern enden.

Wie die Initiierung des Kavitationsprozesses bei spröden Blockcopolymeren zeigt, bestimmt die molekulare Architektur der Blockcopolymeren entscheidend das mechanische Verhalten und die mikromechanischen Mechanismen bei einer gegebenen Morphologie. Bei linearen Blockcopolymeren beeinflusst neben der Anordnung der verschiedenartigen Segmente entlang der Makromolekülketten vor allem die Anzahl der Blöcke die mechanischen Eigenschaften. Durch eine größere Anzahl der Blöcke wurde bei verschiedenen Blockcopolymerensystemen eine Zähigkeitserhöhung festgestellt. So zeigten beispielsweise *Bates et al.* als auch *Kramer et al.* in der jüngeren Vergangenheit bei Untersuchungen an Poly(cyclohexylethylen)

(PCHE) / Poly(ethylen) (PE) Triblockcopolymeren und Pentablockcopolymeren den Übergang vom spröden zum duktilen Deformationsverhalten.^{/137/ - /139/} Dabei beruht die Verbesserung der Zähigkeit auf der verstärkten Ausbildung von Ketten mit der „bridge“ Konformation in der PCHE-Phase des Pentablockcopolymeres, wodurch die Dichte des vorhandenen physikalischen Netzwerkes größer und die beiden Phasen stärker miteinander verbunden werden. Infolge des Netzwerkes bei PS-PI Triblockcopolymeren konnte auch eine Verbesserung der Elastizität bei Raumtemperatur gegenüber PS-PI Diblockcopolymeren beobachtet werden.^{/140/} Aufgrund der Kombination einer großen Zähigkeit und einer ausgeprägten Steifigkeit ist das Streben nach Blockcopolymerarchitekturen mit einer maximalen Anzahl von „bridge“ – Konformation^{/141/} in der jüngeren Vergangenheit sehr bedeutsam für die Entwicklung von hochschlagzähen Blockcopolymeren.

Ein Netzwerk mit einer größeren effektiven Verschlaufungsdichte als bei linearen Blockcopolymeren ist bei Sternblockcopolymeren mit vergleichbarer Armzusammensetzung und Molmasse vorhanden. In der Abb. 3-4 sind vergleichend die Netzwerke von einem Sternblockcopolymer und einem Triblockcopolymer schematisch dargestellt. Gegenüber Triblockcopolymeren führt die größere Verschlaufungsdichte des Netzwerkes der Sternblockcopolymeren zu einem größerem Spannungsniveau im gesamten Bereich der Zugkurven^{/142/} sowie einer ausgeprägten dehnungsinduzierten Kristallisation im Bereich größerer Dehnungen^{/143/}. Ein nicht zu vernachlässigter Beitrag dazu wird auch durch gleichmäßigere Übertragung der Last auf die durch die äußeren Armsegmente gebildete Phase der Sternblockcopolymeren geleistet.^{/144/} Allgemein kann festgehalten werden, dass die Zähigkeit der Sternblockcopolymeren mit steigender Armzahl zunimmt.^{/145/}

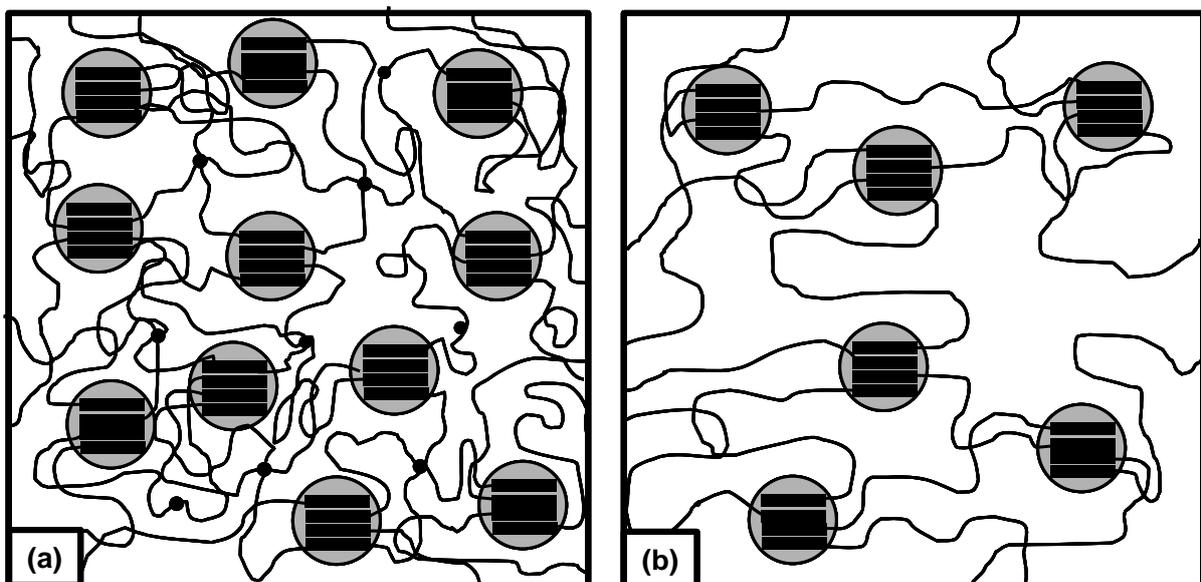


Abb. 3-4: Schematische Darstellung des physikalischen Netzwerkes eines Sternblockcopolymeren (a) und eines Triblockcopolymeren (b); basierend auf Shim und Kennedy^{/145/}

Die starke Architekturabhängigkeit bewirkt neuartige mikromechanische Prozesse und erfordert die Weiterentwicklung bestehender Versagenstheorien. Beispielfähig ist dies anhand der Begründung der außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften von mikrophasenseparierten TPE mit neuartiger Multiphropfcopolymerarchitektur festzustellen. Die sehr guten ultimativen Kennwerte der neuartigen Multiphropfcopolymere (Bruchdehnung von über 2000% bei einer Bruchspannung ähnlich der marktführenden kommerziellen Produkte)^{/133/} werden durch eine verstärkte Kraftübertragung aufgrund einer besonders effektiven physikalischen Vernetzung, dem „physical multi-cross-linking“, erklärt.^{/146/}

Die Deformationsmechanismen von Blockcopolymeren werden nicht nur von deren molekularer Architektur bestimmt, sondern auch von deren Phasenseparationsverhalten. So werden glasartige PS-PBMA Blockcopolymeren mit dem Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand nicht mehr über die Bildung von Crazes, ähnlich der Crazestrukturen des PS, sondern über den Kavitationsmechanismus deformiert.^{/147/ - /149/} Mit steigendem χN kommen in den Bereichen der mittleren und starken Separation noch die Mechanismen der Crazeumleitung, des Crazestopps sowie Kinkbildung und Lamellenrotation hinzu.^{/150/}

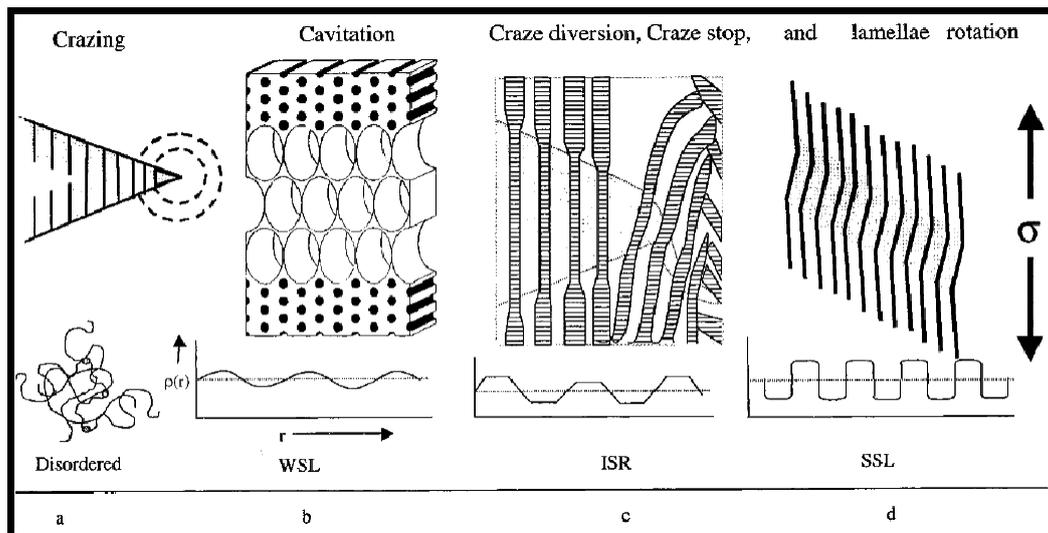


Abb. 3-5: Schema zur Abhängigkeit der Deformationsmechanismen in Diblockcopolymeren vom Phasenseparationsverhalten.^{/148/}

- a.) Ungeordneter Zustand: Crazemechanismus;
- b.) WSL: Kavitationsmechanismus;
- c.) ISR: Kavitationsmechanismus mit Crazeumleitung, Craze-stop und Lamellenrotation;
- d.) SSL: Kavitationsmechanismus mit Crazeumleitung, Craze-stop und Lamellenrotation

Auf der Basis von experimentellen Ergebnissen entwickelten *Weidisch* et al. eine neuartige schematische Darstellung zur Verallgemeinerung des Zusammenhangs zwischen Deformationsmechanismen und des Phasenseparationsverhaltens glasartiger Blockcopolymeren.^{/148/} Diese ermöglicht das Verstehen der synergetischen Effekte der Morphologie, dem Phasenseparationsverhalten und der molekularen Architektur auf das mechanische Verhalten (Abb. 3-5).

Die Hauptkomponente von modernen Blockcopolymeren ist häufig ein sehr wirtschaftlich interessantes Polymer (Bsp. PS), welches aber auch zumeist eine geringe Zähigkeit besitzt. Um trotzdem eine hervorragende Zähigkeit des Blockcopolymeren zu erreichen, werden verstärkt Blockcopolymeren mit einer komplizierten, molekularen Architektur synthetisiert. Diese neuartigen Blockcopolymeren bewirken gegenüber konventionellen Blockcopolymeren geringe Änderungen beim Phasenseparationsverhalten als auch ausgeprägte Verschiebung von Morphologiegrenzen des Phasendiagramms. Einer dieser verwendeten molekularen Strukturdetails, welcher diesem Zweck dient, ist ein verschmierter Übergang zwischen den Blockcopolymersegmenten. Ein verschmierter Übergang bewirkt eine stärkere Vermischung der in der Phasengrenzschicht chemisch gekoppelten Blockcopolymersegmente und somit eine Vergrößerung der Phasengrenzschicht.^{/48/, /51/, /145/} Die Ausdehnung der Phasengrenzschicht ermöglicht die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zum einen dadurch, dass mit der Expansion eine Abnahme der Grenzflächenenergie^{/151/} und somit eine Minderung der Spannungskonzentrationen an der Phasengrenzschicht^{/152/, /153/, /154/} verbunden ist. Des Weiteren können sich in der größeren Phasengrenzschicht mehr Ketten durchdringen, wodurch die Ketten in der Phasengrenzfläche einer größeren Belastung standhalten und mehr Energie während der Deformation in der Phasengrenzfläche dissipiert wird.^{/150/}

In der jüngeren Vergangenheit verfügen besonders asymmetrische Blockcopolymeren und Blockcopolymeren mit statistischen Segmenten über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.^{/155/, /156/} Bei diesen kommerziell genutzten Blockcopolymeren beruht deren Zähigkeit zum Teil auf der Vergrößerung der elastomeren Phase. So erfolgt die Vergrößerung der Weichphase bei dem von der BASF Aktiengesellschaft hergestellten, asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymer mit der Bezeichnung Styrolux[®] durch die Ausbildung von zylindrischen PS-Domänen in den lamellaren Elastphasen. Diese PS-Domänen wirken zusätzlich in den kautschukartigen Lamellen als Füllstoffe.^{/157/, /158/, /159/}

Die sehr gute Zähigkeit von Styrolux[®] basiert nicht allein auf der Wirkung der PS-Domänen. Vielmehr führen nach *Adhikari* et al. mehrere Ursachen zu dem duktilen Verhalten. Zu den Ursprüngen der Zähigkeit zählen des Weiteren der verschmierte Übergang zwischen dem PS-Kern und dem PB-Mittelblock sowie die besonders starke, homogene plastische Deformation der PS-Lamellen.

Während der Belastung werden die PS-Lamellen von Styrolux[®] um ca. das Vierfache verstreckt. Dies entspricht der maximalen Verstreckbarkeit von Crazeffibrillen des Polystyrols, die von der maximalen Verstreckbarkeit des Verschlaufungsnetzwerkes bestimmt wird. Der Mechanismus der homogenen plastischen Deformation der PS-Lamellen, der als Dün-

schichtfließen (engl. thin layer yielding) bezeichnet wird, ist sehr empfindlich im Bezug auf Veränderung des Phasenseparationsverhaltens bzw. der Morphologie. So führt schon eine geringe Zunahme der Dicke der PS-Lamellen infolge der Blendung von Styrolux[®] mit Polystyrol zum Versagen des Mechanismus des Dünnschichtfließens. Mit diesem Versagen ist eine Abnahme der Bruchdehnung und ein gleichzeitiger Anstieg der Fließspannung der PS-Lamellen verbunden (Abb. 3-6). Bei dem Überschreiten einer kritischen Dicke der PS-Lamellen, die mit maximaler Dicke von Crazeffibrillen des Polystyrols korreliert (~ 20 nm), tritt ein Zäh-Spröd-Übergang auf. Ähnliche zähigkeitsbestimmenden Effekte, wie bei dem Dünnschichtfließen bei Styrolux[®], wurden auch bei anderen Multischichtsystemen beobachtet.^{/160/ - /165/}

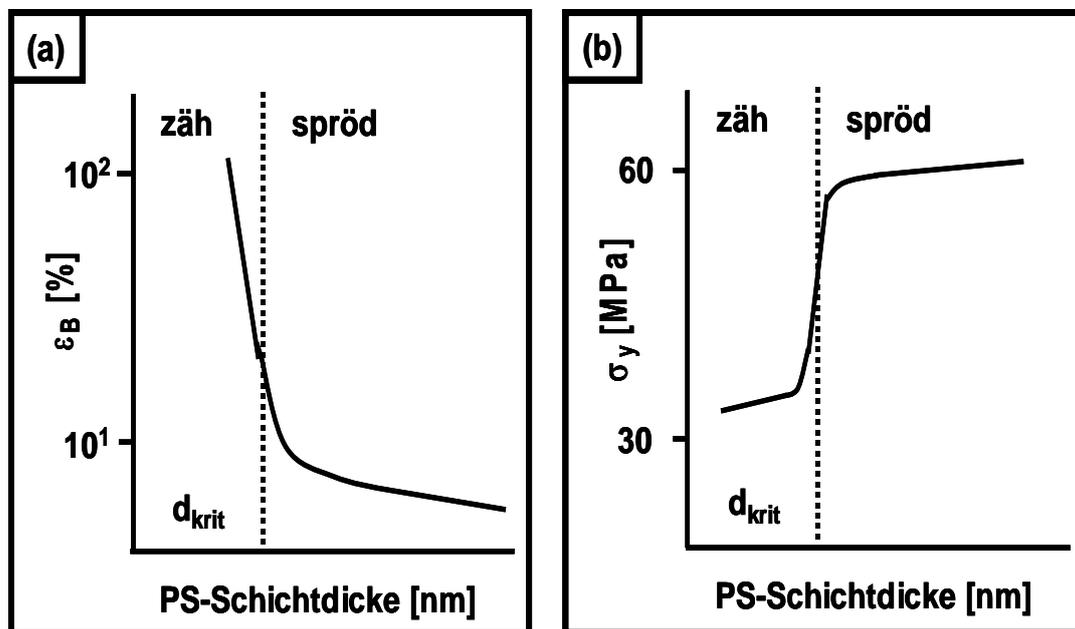


Abb. 3-6: Schematische Darstellung des Dünnschichtfließens (a) und der Fließspannung von PS (b) in Abhängigkeit von der Lamellendicke (basierend auf Adhikari^{/166/})

Das mechanische Verhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends in Verbindung mit deren mikromechanischen Mechanismen wurden nur von wenigen Arbeitsgruppen beschrieben. Dabei standen in erster Linie die aus Lösungen hergestellten Blends mit Makrophasenseparation zwischen den Homopolymer und den Blockcopolymeren im Mittelpunkt des Interesses.^{/136/, /167/ - /170/} Diese Blends zeigen abhängig von der Zusammensetzung entweder typische Mikromechanismen von kautschukmodifizierten Thermoplasten mit Elastpartikeln oder von Polymersystemen, bei denen die Partikel viel steifer als die Matrix sind. Für die letzteren Blendsysteme ist in der Abb. 3-7 beispielhaft die von Adhikari et al. beobachteten Deformationsstrukturen eines Styrolux[®] / Polystyrol Blends gezeigt.^{/170/} Im Allgemeinen weisen die Mikromechanismen beider Blendsysteme, ähnlich wie bei Polymermaterialien mit vergleichbaren Morphologien, eine starke Abhängigkeit von der Matrix-Partikel-Ankopplung

auf. *Kawai* et al. und *Argon* et al. zeigten zusätzlich die Wichtigkeit verschiedener Faktoren, wie der Blockcopolymermorphologie, für die Zähigkeit der Blends mit einer Homopolymermatrix.

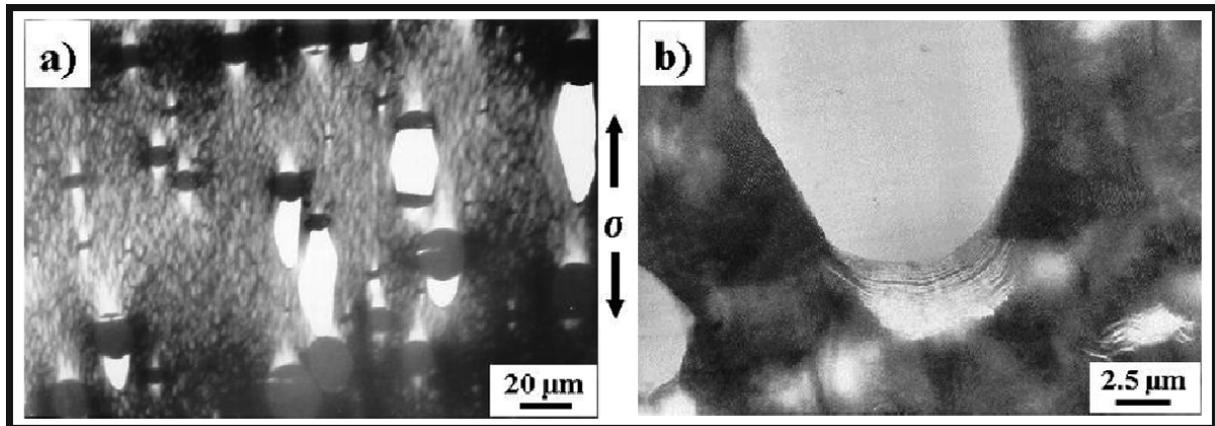


Abb. 3-7: Deformierte Strukturen eines makrophasenseparierten Styrolux® / Polystyrol Blends^{/170/}

Im Gegensatz zu den Blockcopolymeren, bei denen vor allem der Einfluss der verarbeitungsrelevanten Scherung auf das Deformationsverhalten und die Mikromechanismen durch grundlegende Arbeiten aufgezeigt werden konnte,^{/171/ - /174/} ist der Verarbeitungseinfluss auf das Phasenseparationsverhalten, die Morphologie und das mechanische Verhalten von binären Blockcopolymer / Homopolymer Blends noch nicht systematisch untersucht wurden. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von verarbeiteten Blends waren bis zum heutigen Zeitpunkt nur Gegenstand einer geringen Anzahl von wissenschaftlichen Diskussionen.^{/103/ - /105/, /175/ - /179/} So zeigt beispielsweise *Yamaoka*, dass das mechanische Verhalten von PS-PB-PS / PMMA-co-PS Blends mit makrophasenseparierten PMMA-co-PS Hartinklusionen und einer Matrix aus den Lamellen des PS-PB-PS Triblockcopolymer stark von der Orientierung und der Ordnung der Morphologie abhängig sind.^{/104/}

4 Experimentelle Arbeiten

4.1 Untersuchte Blockcopolymerblends

4.1.1 Blockcopolymerkomponenten

Die verwendeten Blockcopolymeren sind kommerzielle sowie nicht kommerzielle Stern- und Triblockcopolymeren mit einer asymmetrischen Zusammensetzung der Blockcopolymerkomponenten (BASF Aktiengesellschaft: S1 – S4, L1 und L2). In der Abb. 4-1 und Tab. 4-1. sind die molekularen Architekturen sowie die charakteristischen molekularen Kenngrößen der symmetrischen und asymmetrischen Stern- und Triblockcopolymeren angeführt. Der sternförmige und lineare Aufbau der Blockcopolymeren wird bei der Nomenklatur durch ein S bzw. L gekennzeichnet. Die schematische Darstellung der Sternblockcopolymeren zeigt die durchschnittliche Armzahl der Sternblockcopolymeren. Da der Kopplungsprozess während der Synthese der Sternblockcopolymeren statistisch verläuft, haben die Sternblockcopolymeren in der Regel eine große Vielfalt bei der Armzahl und Zusammensetzung.^{/166/, /180/} Deshalb muss das nach der Synthese von Sternblockcopolymeren erhaltene Polymermaterial als eine Mischung von verschiedenen Sternblockcopolymeren und linearen Blockcopolymeren angesehen werden.

Die Arme der Sternblockcopolymeren weisen entweder zwei oder drei Blockcopolymersegmente auf. Bei den Sternblockcopolymeren mit drei Armen werden diese durch zwei PS-Blöcke und einem elastomeren Block (S1 – S3), welcher die beiden PS-Segmente verbindet, gebildet. Die verbindenden Elastsegmente sind sehr unterschiedlich aufgebaut. Dabei kann der kautschukartige Block aus einer statistischen PS-co-PB (S1 und S2) oder einer PB-Makromolekülkette (S3) bestehen. Der Anteil des PS in dem statistischen Copolymer ist in der Tab. 4-1 angegeben. Ein kautschukartiger und ein glasartiger Block bilden die Arme der Sternblockcopolymeren S4 und S5. Bei diesen Sternblockcopolymeren formen die elastomeren Segmente der Arme, die vollständig aus Polybutadien bestehen, den Kern der beiden Sternblockcopolymeren. Hingegen bei den Sternblockcopolymeren mit drei Segmenten in den Armen wird der Kern durch vier, sehr kurze PS-Segmente gebildet (siehe S1 – S3 in Abb. 4-1). Die Molmasse dieser PS-Segmente liegt zwischen $1,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Arme werden durch unterschiedlich lange PS-Blöcke, wodurch die Asymmetrie bei den Sternblockcopolymeren S1, S2 und S3 mit verursacht wird, abgeschlossen. Ein asymmetrischer Aufbau liegt gleichfalls bei S4 vor.

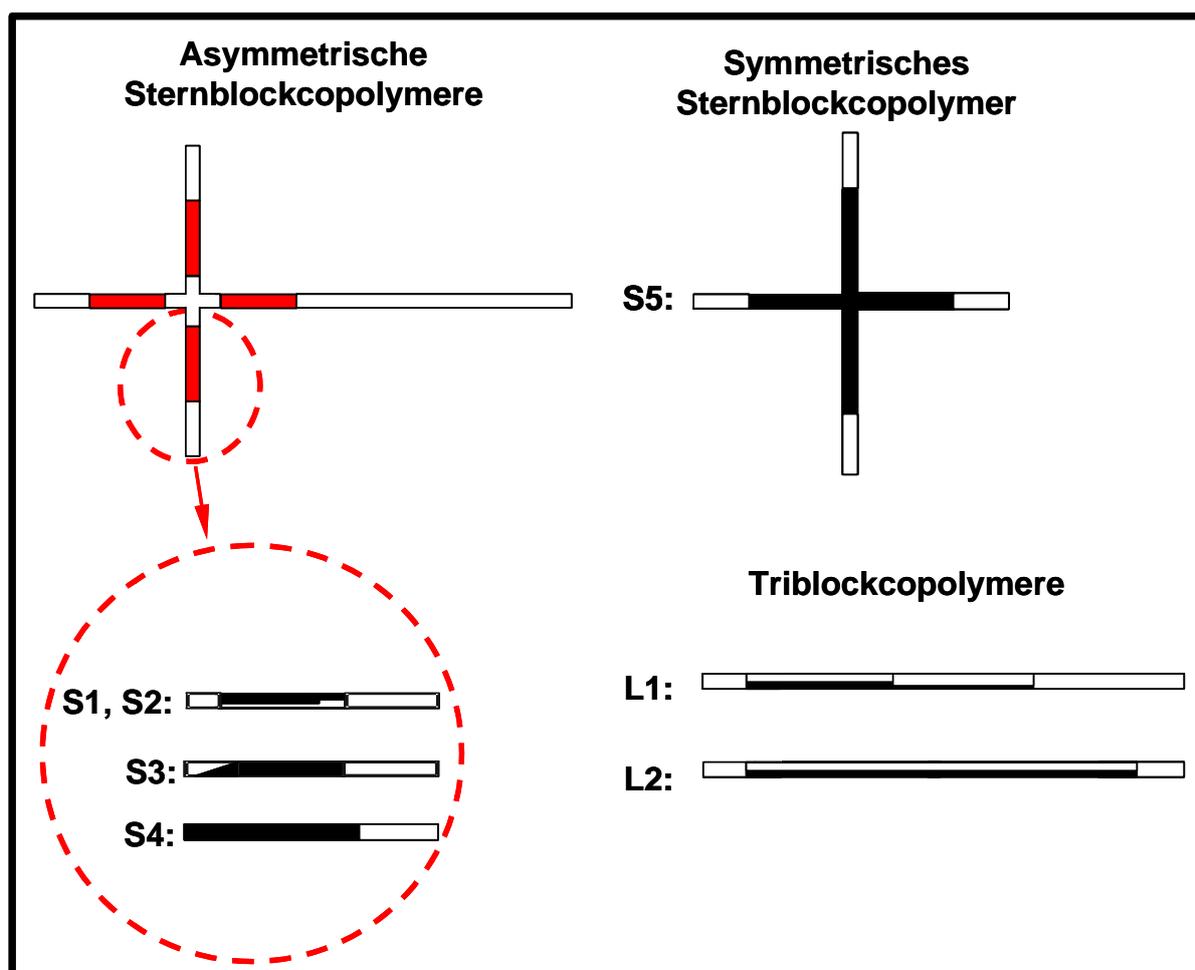


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der prinzipiellen, molekularen Architektur der verwendeten Stern- und Triblockcopolymerere; für Polystyrol und Polybutadien stehen die weißen und schwarzen Balken

Aufgrund der verschiedenen Molmassen der äußeren PS-Blöcke der asymmetrischen Sternblockcopolymerere und der Tatsache, dass die Sternblockcopolymerere prinzipiell eine Mischung von verschiedenen Sternblockcopolymereren sind, weisen die Sternblockcopolymerere verschiedene Molmassenverhältnisse (r_{PS}) zwischen den äußeren PS-Segmenten sowie sehr unterschiedliche Molmassenverteilungen auf. Dagegen haben die unterschiedlichen Arme der Sternblockcopolymerere eine sehr enge Molmassenverteilung.

Das lineare Triblockcopolymer L1 hat einen ähnlichen molekularen Aufbau wie die Arme des Sternblockcopolymerers S1. Im Gegensatz zu dem Triblockcopolymer L1 besitzt das lineare Triblockcopolymer L2 eine symmetrische Architektur. Bei diesen Triblockcopolymereren liegen, wie bei S5 und im Gegensatz zu den anderen Blockcopolymereren, die Hartphasen in der Minderheit vor. Bei dem Triblockcopolymer L2 befindet sich, wie bei den schon angeführten Blockcopolymereren mit einem statistischen Copolymer als Blockcopolymersegment, ein Großteil des Hartpolymers in dem statistischen Segment.

Tab. 4-1: Charakteristische molekulare Kenngrößen der verwendeten linearen Stern- und Triblockcopolymeren (ϕ_{PS} ... PS Anteil im Blockcopolymer; ϕ_{PS-el} ... PS-Anteil im der Elastphase des Blockcopolymeren; ϕ_H ... Hartphasenanteil im Blockcopolymer auf der Basis der Molmassen der Hart- und Elastblöcke; $M_{n,IPS}$... Zahlenmittel der mittleren Molmasse des längeren PS-Segmentes bei einem asymmetrischen Blockcopolymer); * ... der korrekte Wert liegt etwas unter dem angegebenen Wert, da PS sich auch in dem verschmierten Übergang befindet

Blockcopolymer	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w / M_n	$M_{n,IPS}$ [kg·mol ⁻¹]	r_{PS}	ϕ_{PS} (Masse-%)	ϕ_{PS-el} (Masse-%)	ϕ_H (Masse-%)
S1	85,7	2,1	60,5	5,8	74	40	54
S2	84,4	1,46	66	4,1	83	40	61
S3	109,2	1,69	76	8,4	74	0	74*
S4	91,8	1,99	111	10	74	0	74*
S5	113,8	1,35	15,5	1	30	0	30
L1	127,3	1,1		3,2	74	46	51
L2	116	1,2		1	65	49	32

4.1.2 Homopolymerkomponente

Anionisch und radikalisch synthetisierte Polystyrole mit unterschiedlichen Molmassen und Molmassenverteilungen wurden in der Arbeit als Homopolymerkomponente genutzt. Die Bezeichnungen und die wichtigsten molekularen Kenngrößen der bei der BASF Aktiengesellschaft synthetisierten Polystyrole sind in der Tab. 4-2 angegeben. Am Anfang der Bezeichnung der Polystyrole ist die Synthesemethode des Polystyrols entweder durch ein a, für die anionische Synthese, oder durch ein r, für die radikalische Synthese, ausgewiesen. Gleiches gilt für die Molmasse, die am Ende der Bezeichnung in tiefgestellter Schreibweise aufgeführt ist.

Tab. 4-2: Charakteristische molekulare Kenngrößen der verwendeten Polystyrole

Polystyrol	M_w [kg·mol ⁻¹]	M_w / M_n
aPS _{8,6}	8,6	
aPS ₂₁	21	1,6
aPS ₅₁	51	1,05
aPS ₁₀₀	100	1,06
aPS ₃₂₃	323	1,08
rPS ₂₇₀	270	2,3

4.1.3 Blockcopolymer Blends

Der Anteil der verschiedenen Polystyrole in den Blockcopolymer / Polystyrol Blends beträgt in Abhängigkeit von den Blendkomponenten 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-% und 80 Masse-%. Die Molmassenverhältnisse zwischen den verwendeten Polystyrolen und den äußeren PS-Segmenten, den kurzen ($r_{A,k}$) und langen Armen ($r_{A,l}$) der asymmetrischen Sternblockcopolymeren sowie der äußeren PS-Segmente des symmetrischen Sternblockcopolymeren (r_A), sind für die hergestellten Blends in der Tab. 4-3 aufgelistet.

Tab. 4-3: Molmassenverhältnis zwischen den verwendeten Polystyrolen und den äußeren PS-Segmenten der kurzen ($r_{A,k}$) und langen Arme ($r_{A,l}$) der asymmetrischen Sternblockcopolymeren und der äußeren PS-Segmente des symmetrischen Sternblockcopolymeren (r_A)

Polystyrol	S1		S2		S3		S4		S5
	$r_{A,k}$	$r_{A,l}$	$r_{A,k}$	$r_{A,l}$	$r_{A,k}$	$r_{A,l}$	$r_{A,k}$	$r_{A,l}$	r_A
aPS _{8,6}	0,85	0,15	0,53	0,13	0,96	0,11	0,78	0,07	0,6
aPS ₂₁	2	0,35	1,3	0,32	2,3	0,28	1,9	0,2	1,4
aPS ₅₁	4,9	0,84	3,2	0,77	5,7	0,7	4,6	0,48	3,4
aPS ₁₀₀	9,5	1,65	6,25	1,5	11	1,3	9,1	0,9	
aPS ₃₂₃	31	5,3	20,1	4,9	36	4,25	29	2,9	
rPS ₂₇₀	26	4,5							

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch binäre Triblockcopolymerblends bestehend aus den Triblockcopolymeren L1 und L2 hergestellt. Die Bezeichnungen dieser binären Triblockcopolymerblends sowie deren Anteil von L1 sind in der Tab. 4-4 angegeben. Die Triblockcopolymeren und deren binäre Triblockcopolymerblends wurden mit 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-% und 80 Masse-% Polystyrol rPS₂₇₀ geblendet. Die Molmassenverhältnisse $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ zwischen den Ketten des rPS₂₇₀ und den entsprechenden äußeren PS-Blöcken des L1 betragen 15,9 und 4,8. Das Molmassenverhältnis r_A zwischen den rPS₂₇₀-Ketten und den PS-Blöcken des L2 befindet sich mit 12,9 im Bereich des Molmassenverhältnisses $r_{A,k}$ zwischen rPS₂₇₀ und L1. Die Herstellung und Verarbeitung der Blends ist in dem nachfolgenden Kapitel 4.2 angeführt.

Tab. 4-4: Bezeichnungen wichtiger, binärer Triblockcopolymerblends mit dem entsprechendem Anteil von L1, ϕ_{PS} und ϕ_H

Bezeichnung	BL1	BL2	BL3	BL4	
L2-Anteil [Masse-%]	20	30	40	60	80
ϕ_{PS} [Masse-%]	72	71	70	68	66
ϕ_H [Masse-%]	47	45	43	39	35

4.2 Probenherstellung

4.2.1 Herstellung von Lösungsfilmen

Die Präparation von Lösungsfilmen dient zur Charakterisierung der Gleichgewichtsmorphologie der Blockcopolymeren und deren Blends. Dafür wurden die untersuchten Blockcopolymeren und deren Blends in Toluol gelöst. Die Polymerlösung, die einen Polymeranteil von ~ 2 Masse-% aufwies, wurde anschließend in eine Petrischale ausgegossen, damit das Lösungsmittel über drei Wochen langsam abdampfen konnte. Zum Abschluss der Präparation wurden die Polymerfilme bei 120°C und unter Vakuum zwei Tage getempert. Die Polymerfilme wiesen eine Dicke von 0,2 mm bis 0,5 mm auf.

4.2.2 Herstellung von Pressplatten

Vor dem Pressen wurden die Komponenten der Polymermischungen mittels eines Laborknetters (Plasticorder PLE 651, Fa. Brabender) mit dem Walzenknetwerk (W50 HT) bei 200°C und einer Drehzahl von $70 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ gemischt. Nach dem Einbringen aller Komponenten erfolgte der Mischvorgang bei allen hergestellten Blends zwei Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um einerseits eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Polymerkomponenten in den Mischungen zu erhalten und andererseits den thermischen und oxidativen Abbau der Polymerketten in Grenzen zu halten. Das Pressen erfolgte fünf Minuten lang bei 200°C und 200 bar. Die Pressplatten wurden anschließend sehr schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass die phasenseparierte Morphologie erhalten blieb. Aus den Pressplatten wurden unterschiedlichste Probekörper für die Untersuchungen der Morphologie, der Deformationsstrukturen und des mechanischen Verhaltens auspräpariert.

4.2.3 Herstellung von Extrudaten

Für die Extrusion des S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% aPS₂₇₀ mittels eines Einschnecken-Laborextruders (Fa. Thermo-Haake) wurden die Blendkomponenten vor dem Extrusionsprozess in einem Minitrommelmischer gemischt. Der Laborextruder besaß eine konventionelle Dreizonenschnecke ($\varnothing=19\text{mm}$) und eine Breitschlitzdüse ($h= 0,5 \text{ mm}$, $b= 100 \text{ mm}$)*. Im Anschluss an die Breitschlitzdüse befand sich eine wassergekühlte Aluminiumplatte zum besseren „Fixieren“ der durch den Extrusionsprozess hervorgerufenen separierten Strukturen der Extrudate. Eine schematische Darstellung der Anordnung von Extruder und Kühlplatte zeigt Abb. 4-2.

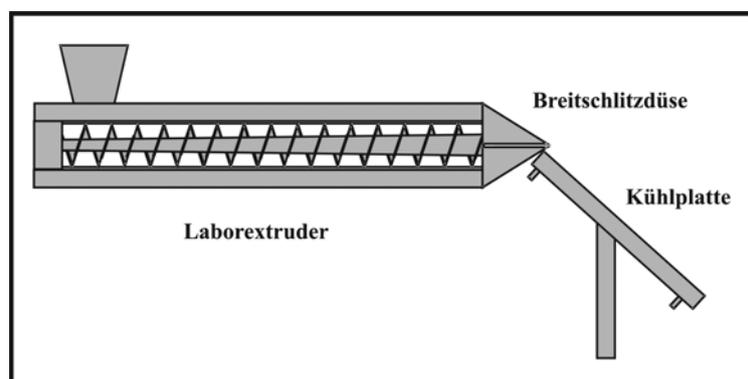


Abb. 4-2: Schematische Darstellung der Anordnung des verwendeten Laborextruders mit Schlitzdüse und Kühlplatte

* h...Höhe der Breitschlitzdüse; b...Breite der Breitschlitzdüse

Aufgrund der Extrusion des Blends bei unterschiedlichen scheinbaren Schergeschwindigkeiten (9 s^{-1} , 312 s^{-1} , 683 s^{-1}) sowie Extrusionstemperaturen (180°C , 200°C , 220°C) besaßen die Extrudate unterschiedliche Dicken. Aus diesen Extrudaten wurden die für die morphologischen und mechanischen Untersuchungen notwendigen Proben, unter der Beachtung der indifferenten Richtung, der Extrusions- und Schergradientenrichtung (Abb. 4-3), heraus präpariert. Die Extrusion der S1 / rPS₂₇₀ Blends wurde am Institut für Kunststofftechnologie (IKT) der Universität Stuttgart von Herrn Dr. K. Geiger und Herrn S. Danuningrad vorgenommen.

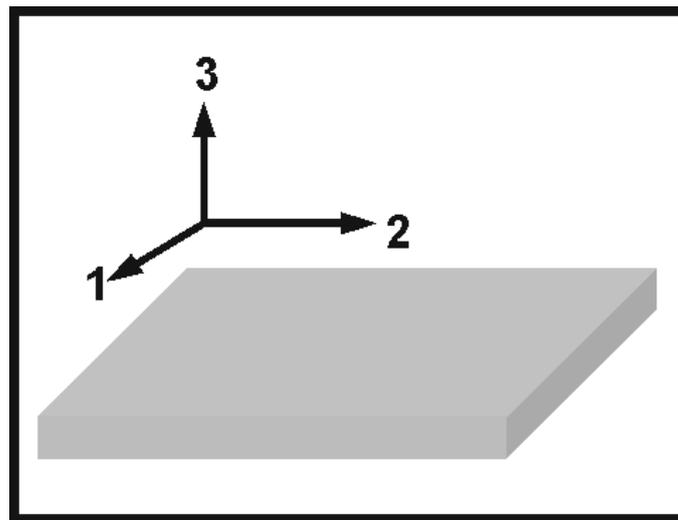


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der Extrudate mit Kennzeichnung der indifferenten Richtung (1), der Extrusionsrichtung (2) und der Schergradientenrichtung (3)

4.2.4 Herstellung von Spritzgussproben

Die spritzgegossenen Proben wurden bei der BASF Aktiengesellschaft hergestellt. Während des Spritzgussprozesses besaß die Polymerschmelze eine Temperatur von 200°C bis 220°C . Aus den spritzgegossenen Proben wurden, wie bei den Extrudaten, Proben für die morphologischen Untersuchungen präpariert. Diese Präparation erfolgte unter der Beachtung der drei Hauptraumrichtungen, die außer der Hauptraumrichtung 2 – die Spritzrichtung – mit den Hauptraumrichtungen der Extrudate (siehe Abb. 4-3) identisch sind.

4.3 Untersuchungsmethoden

4.3.1 Bestimmung der molekularen Eigenschaften

Um die Molmasse der Polymere und den Styrol- bzw. Butadienanteil der Blockcopolymeren zu bestimmen, wurden die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) sowie die H-NMR Spektroskopie verwendet. Diese Charakterisierung der molekularen Eigenschaften der verwendeten Polymermaterialien erfolgte durch die BASF Aktiengesellschaft.

4.3.2 Charakterisierung des Phasenseparationsverhaltens und des thermisch-mechanischen Verhaltens

Für die Bestimmung des Phasenseparationsverhaltens und des thermisch-mechanischen Verhaltens wurde die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) genutzt. Für die DMTA-Messungen wurde ein Qualimeter Explorer 500N (Fa. Gabo Qualimeter® Testanlagen GmbH) verwendet. Die Proben, die eine Dimension von 15 mm x 30 mm x 1 mm besaßen, wurden einer schwingungsartigen Zugbelastung ausgesetzt. Die Bestimmung des Komplex- (E^*), Speicher- (E'') und Verlustmoduls (E''') sowie der Phasenverschiebung ($\tan \delta$) erfolgte in einem Temperaturbereich von -130°C bis 130°C . Die Heizrate und die sinusförmige Frequenz der Schwingung waren $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und 1 Hz . Neben der Charakterisierung des Phasenseparationsverhaltens und des thermisch-mechanischen Verhaltens mittels der DMTA-Messungen mit Zugbelastung wurden auch DMTA-Untersuchungen mit Scherbelastung durchgeführt. Diese Messungen, welche mit den gleichen Versuchsparametern durchgeführt wurden, dienen der Bestimmung des Schermoduls.

4.3.3 Charakterisierung des mechanischen Verhaltens

Das mechanische Verhalten wurde durch einachsige, quasistatische Zugversuche, bei denen die Kraft in Abhängigkeit von der Längenänderung eines Prüfkörpers registriert wurde, bestimmt. Durch die Gleichungen

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad (4.1)$$

und

$$\varepsilon = \left[\frac{l - l_0}{l_0} \right] 100\% = \frac{\Delta l}{l_0} 100\%, \quad (4.2)$$

wird das erhaltene F - Δl -Diagramm in ein σ - ε -Diagramm umgewandelt. Dabei ist F die für die Deformation aufzuwendende Kraft, A_0 der Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers, l die momentane Länge des Prüfkörpers, l_0 die Ausgangslänge des Prüfkörpers, ε die Dehnung und σ die technologische Spannung.

Mit der Annahme, dass das Volumen während der Deformation des Polymers konstant bleibt, kann aus der technologischen Zugspannung die wahre Zugspannung (σ_w) mit Hilfe der Gleichung^{/181/}

$$\sigma_w = \lambda \sigma = (1 + \varepsilon) \sigma, \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Die Traversengeschwindigkeit (v_t) bei den Zugversuchen betrug, außer während der Bestimmung des Elastizitätsmoduls (1,5 mm/min) zum Beginn der Deformation, $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Zugversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine (Zwick 1425) der Fa. Zwick nach ISO 3167 durchgeführt.

Zur statistischen Auswertung der Kennwerte wurden 6 Zugstäbe verwendet. Die Zugstäbe lagen entweder wie bei den spritzgegossenen Polymeren vor oder wurden aus den extrudierten Platten bzw. Pressplatten gefräst. Die relativen Größenverhältnisse sowie die Dimensionen der verschiedenen Zugstäbe sind in der Abb. 4-4 und der Tab. 4-5 zusammen gestellt.

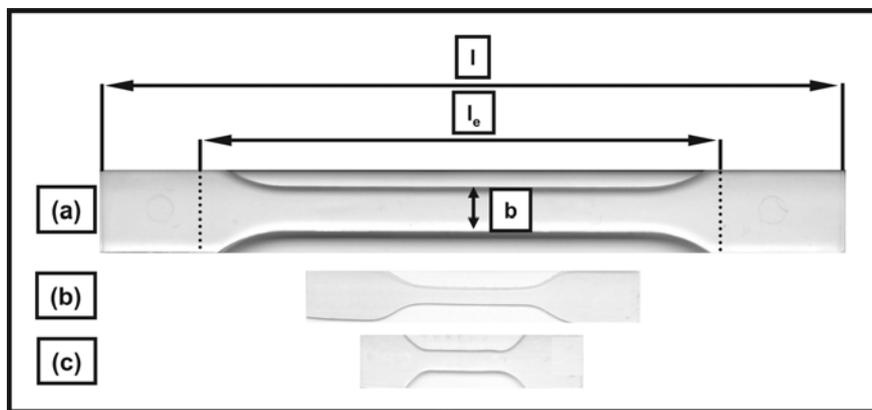


Abb. 4-4: Probekörper von spritzgegossenen (a), extrudierten (b) und verpressten Polymermaterialien mit Kennzeichnung der Prüfkörperdimensionen (Lichtmikroskopische Aufnahme)

Tab. 4-5: Dimensionen der Prüfkörper

Dimension	Spritzguss	Extrudat / Lösungsfilm	Pressplatte
l [mm]	170	50	50
l_e [mm]	110	30	30
b [mm]	10	~ 4	~ 4
Dicke (d) [mm]	4	0,5 – 1	1

Zum Erhalt von weiteren Aussagen zu der plastischen Deformation während der quasistatischen Belastung wurden Hystereseuntersuchungen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden einer oder mehrere Zugstäbe einer zyklischen Zugbelastung, bei der die Dehnamplitude stetig zunimmt (erster Zyklus: $\varepsilon_1 = 25 \%$, n-ter Zyklus: $\varepsilon_i = \varepsilon_{i-1} + 50 \%$)*, ausgesetzt. Beispielhaft für das σ - ε -Verhalten bei einer quasistatischen, stetigen und einer zyklischen Zugbelastung sind in der Abb. 4-5 die σ - ε -Kurven des quasistatischen Zug- sowie des Hystereseversuches des Triblockcopolymers L2 abgebildet. Die Entlastung der Zugstäbe je Zyklus erfolgt bis zu der Dehnung (plastische Dehnung: ε_{pl}), bei der die Spannung den Wert Null

*

aufweist. Die Traversengeschwindigkeit beträgt während der Belastungsphase der Zyklen $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

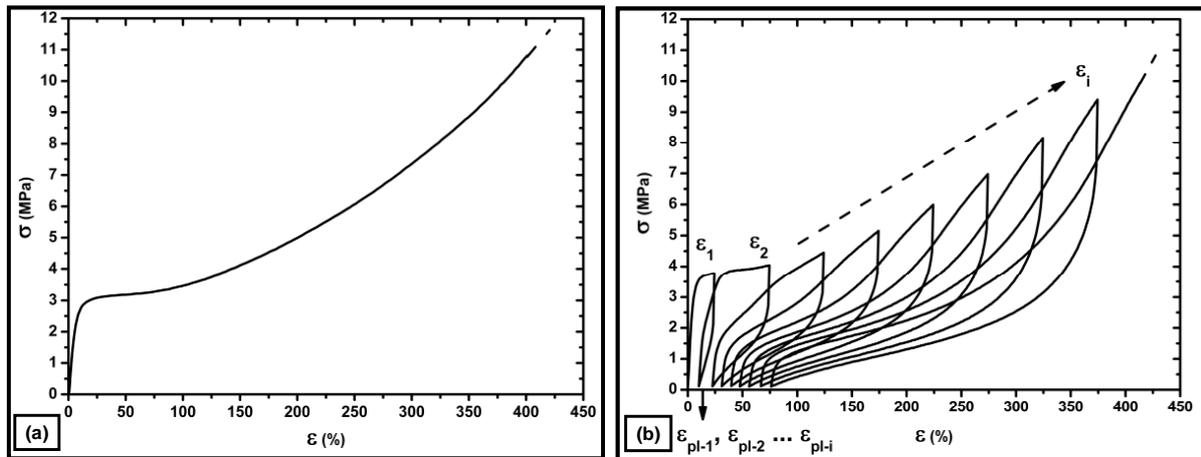


Abb. 4-5: σ - ϵ -Verhalten von L2 (Pressplatte) während eines quasistatischen Zug- (a) und eines Hystereseversuches mit einem Zugkörper (b); $i \dots$ Anzahl der Zyklen bei Hystereseversuchen

Für die Charakterisierung deformierter Strukturen in Abhängigkeit von der makroskopischen Dehnung wurden Zugkörper ausgewählter Materialien bis zu einer definierten Verlängerung gedehnt und anschließend aus der Mitte der relaxierten Zugstäbe Proben für die TEM-Untersuchungen entnommen. Die Präparation dieser Proben ist in dem Punkt (c) dieses Kapitels dargelegt. In Abb. 4-6 sind beispielhaft für das Vorgehen zur Charakterisierung der deformierten Strukturen in Abhängigkeit von dem Belastungszustand die σ - ϵ -Kurven des LN4/ rPS₂₇₀ Blends mit 40% rPS₂₇₀ mit den Be- und Entlastungszyklen sowie die dazugehörigen deformierten Zugstäbe dargestellt. Die Photographien der deformierten Zugstäbe wurden in dem Umkehrpunkt zwischen Be- und Entlastungsphase erstellt.

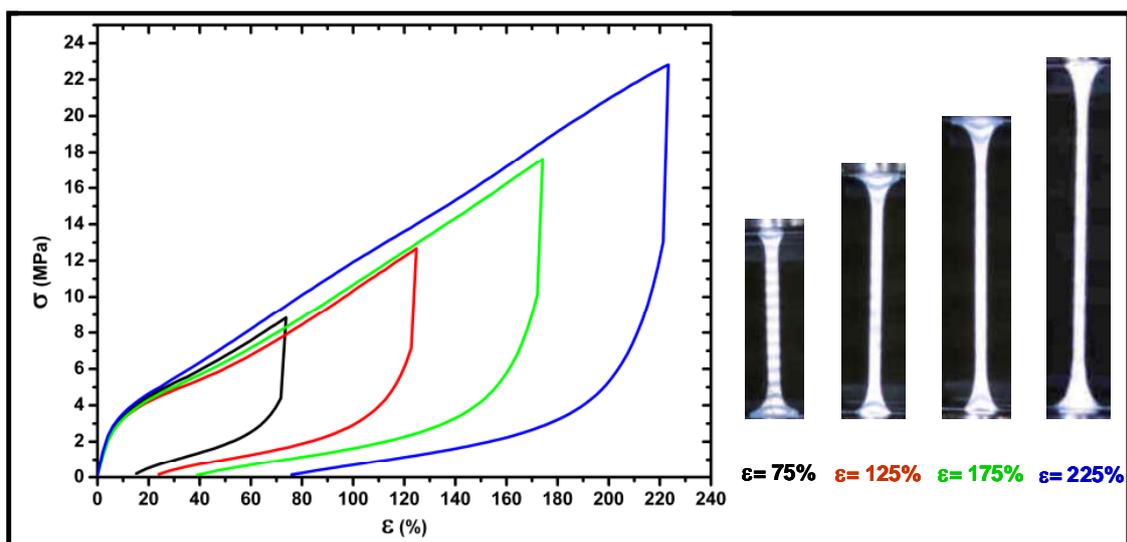


Abb. 4-6: Hysteresekurven des LN4 / rPS₂₇₀ Blends mit 40% rPS₂₇₀ sowie Abbildungen der deformierten Zugstäbe in dem Punkt der größten Dehnung

4.3.4 Charakterisierung der Morphologie und der Deformationsstrukturen

Die Untersuchungen der Morphologie und der Deformationsstrukturen in der vorliegenden Arbeit wurden mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopen durchgeführt. Dabei diente das Rasterelektronenmikroskop JSM 6300 (Fa. Jeol) zur Charakterisierung von Bruchflächen deformierter Zugstäbe und die drei Transmissionselektronenmikroskope JEM 2010, JEM 4010 (beide von der Fa. Joel) sowie das EFTEM LEO 912 Ω (Fa. LEO) zur Abbildung der phasenseparierten Strukturen von undeformierten und deformierten Proben.

Detaillierte Beschreibungen zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden und -techniken sind in einer Vielzahl von speziellen Publikationen veröffentlicht.^{/182/ - /188/} Das JEM 2010 wurde für die Untersuchung von Ultradünnschnitt (Schnittdicke liegt unter 100 nm), welche für die elektronenmikroskopische Darstellung der Morphologie aus den verschiedenartigen Probensystemen präpariert wurden, verwendet. Aufgrund einer hohen Beschleunigungsspannung ist das JEM 4010 besonders geeignet für die Untersuchung der mikromechanischen Mechanismen anhand gedehnter Semidünnschnitte (Schnittdicke liegt über 100 nm).

Die Präparation der Ultra- und Semidünnschnitte erfolgte aus kleinen Blöckchen der zu untersuchenden Proben unter Kryobedingungen. Anschließend wurden die Ultradünnschnitte gleich nach dem Schneiden und die Semidünnschnitte erst nach einer definierten Deformation mittels einer Dehnvorrichtung unter der Verwendung von Osmiumtetroxid (OsO_4) selektiv kontrastiert. Die selektive Kontrastierung der butadienreichen Phase der Polymermaterialien aus PS und PB ist notwendig, da diese Polymere keine sich stark unterscheidenden Elemente aufweisen, deren Vorhandensein für die Entstehung eines ausreichenden Kontrastes notwendig ist. Infolge der Anreicherung von Osmiumtetroxid in der Polybutadienphase eines Polymeres mit Polybutadien und Polystyrol erscheinen in einer TEM-Abbildung die Polybutadienphase dunkel und die Polystyrolphase hell.

Mit der partiellen Kontrastierung der PB-Phase geht eine chemische Vernetzung dieser Phase einher. Dadurch werden die deformierten Semidünnschnitte gehärtet, wodurch die Deformationszustände fixiert werden. Das Härten der Polymere wurde ebenfalls bei der Kontrastierung der Blöckchen von Proben mit einer ausgeprägten weichen Matrix und glasartigen Domänen ausgenutzt, um ein Schneiden der Ultradünnschnitte mittels eines speziellen Diamantmessers bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Dieses Vorgehen minderte sehr stark das Auftreten von für diese Polymermaterialien typischen Schneidfehler.

5 Phasenseparationsverhalten von Sternblockcopolymerblends im Gleichgewichtszustand

5.1 Motivation

Das Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymer / Polystyrol Blends im Gleichgewicht ist seit Jahrzehnten umfassend studiert worden. Dabei befassten sich fast alle wissenschaftlichen Publikationen, in denen dieses Thema diskutiert wurde, mit der Morphologieausbildung in Modellsystemen, bei denen die Blendkomponenten einen bestimmten molekularen Aufbau aufwiesen. Zu den molekularen Bedingungen zählten beispielsweise auch eine sehr enge Molmassenverteilung sowie eine Molmasse, welche weit unterhalb der Molmasse von kommerziellen Blockcopolymer- und Homopolymeren lag.

Im Gegensatz zu den modellhaften Blends, die zumeist keine praktische Bedeutung hatten, steht in dem nachfolgenden Abschnitt das Phasenseparationsverhalten von kommerziell genutzten Blends aus Polystyrol und asymmetrischen Sternblockcopolymeren im Mittelpunkt der Diskussion. Dabei ist von besonderem Interesse, wie sich die Asymmetrie der Sternblockcopolymeren auf das Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends im Gleichgewicht auswirkt.

Für die Aufklärung des Einflusses der molekularen Asymmetrie wurde ganz gezielt das Phasenseparationsverhalten von S1 / aPS Blends, bestehend aus dem asymmetrischen Sternblockcopolymer S1 und eng verteilten Polystyrolen, untersucht. Um dabei die Morphologie in Abhängigkeit von einem möglichst großen Molmassesbereiches des PS untersuchen und darstellen zu können, wurden die in der Tab. 4-2 aufgeführten anionischen Polystyrole als Homopolymerkomponente gewählt. Die Molmassenverhältnisse zwischen den Polystyrolen und den äußeren PS-Blöcken der kurzen ($r_{A,k}$) und langen Arme ($r_{A,l}$) von S1 sind in der Tab. 4-3 angegeben.

5.2 Blends aus Sternblockcopolymeren

Angesichts der besonderen molekularen Architektur der verwendeten Blockcopolymeren weisen alle Sternblockcopolymeren, außer das symmetrische Sternblockcopolymer S5, nicht die nach dem PS-Anteil erwartete Gleichgewichtsmorphologie auf. Die wichtigsten charakteristischen, morphologischen Kenngrößen und die Gleichgewichtsmorphologien der verwendeten Sternblockcopolymeren sind in der Tab. 5-1 und der Abb. 5-1 aufgeführt.

An dieser Stelle wird nicht näher auf das Phasenseparationsverhalten und die Morphologien jedes einzelnen Sternblockcopolymeren im Gleichgewichtszustand eingegangen, sondern

einerseits auf bereits vorhandene Diskussionen in der Literatur^{/156/, /166/, /189/, /190/} verwiesen. Andererseits wird in den folgenden Absätzen dieses Kapitels das im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindende Phasenseparationsverhalten von S1 exemplarisch für die verwendeten Sternblockcopolymeren dargelegt, da die Blends mit diesem Sternblockcopolymer in der vorliegenden Arbeit eine besondere Stellung einnehmen. Dabei wird bei der Darstellung der Auswirkungen der molekularen Architektur auf das Phasenseparationsverhalten, die für die Diskussion des Phasenseparationsverhaltens der anderen Sternblockcopolymeren oder deren Blends von besonderer Wichtigkeit sind, auf die entsprechenden Sternblockcopolymeren verwiesen.

Tab. 5-1: Charakteristische morphologische Kenngrößen der verwendeten Stern- und Triblockcopolymeren; \bar{d}_{el} wurde aus und \bar{d}_{PS} berechnet \bar{l}_P

Sternblockcopolymer	Gleichgewichtsmorphologie	\bar{l}_P [nm]	\bar{d}_{PS} [nm]	\bar{d}_{el} [nm]
S1	gyroidartig (PS- Kanäle)	32	18	
S2	Lamellen	33	20	13
S3	Lamellen (PS- Zylinder in den Elastlamellen)	47	21	26
S4	Lamellen	37	22	15
S5	gyroidartig (PS- Kanäle)	39	11	

S1 ist ein stark asymmetrisches Sternblockcopolymer. Die Asymmetrie von S1 wird zum einen durch eine ungleichmäßige Zusammensetzung des Sternblockcopolymeren (75 Masse-% PS) sowie einer asymmetrischen Architektur aufgrund unterschiedlich langer PS-Außensegmente hervorgerufen (siehe molekulare Architektur in Abb. 4-1). Durch die Synthese zweier statistischer PS-co-PB Copolymersequenzen als Elastsegment mit unterschiedlichen PS-Anteilen wird die Zusammensetzungsasymmetrie gemindert. Dadurch beträgt ϕ_H 54 Masse-%. Bei diesem ϕ_H müsste S1 eine lamellare Morphologie aufweisen. S1 hat jedoch eine gyroidartige Morphologie mit PS-Kanälen (siehe Bild (a) in Abb. 5-1).

Zum einen ist die Verschiebung der Morphologie in Richtung des Phasendiagrammbereiches, in dem PB sich in der Majorität befindet, in der asymmetrischen, molekulare Architektur begründet. Diese Art der Verschiebung des Phasenseparationsverhaltens kann bei allen asymmetrischen Sternblockcopolymeren diskutiert werden. Zum anderen weist S1 nicht nur die sternförmige Architektur auf, welche in der Abb. 4-1 dargestellt ist, sondern ist vielmehr eine Mischung aus verschiedenenartigen Sternblockcopolymeren mit unterschiedlicher Anordnung und Anzahl der kurzen und langen Arme.

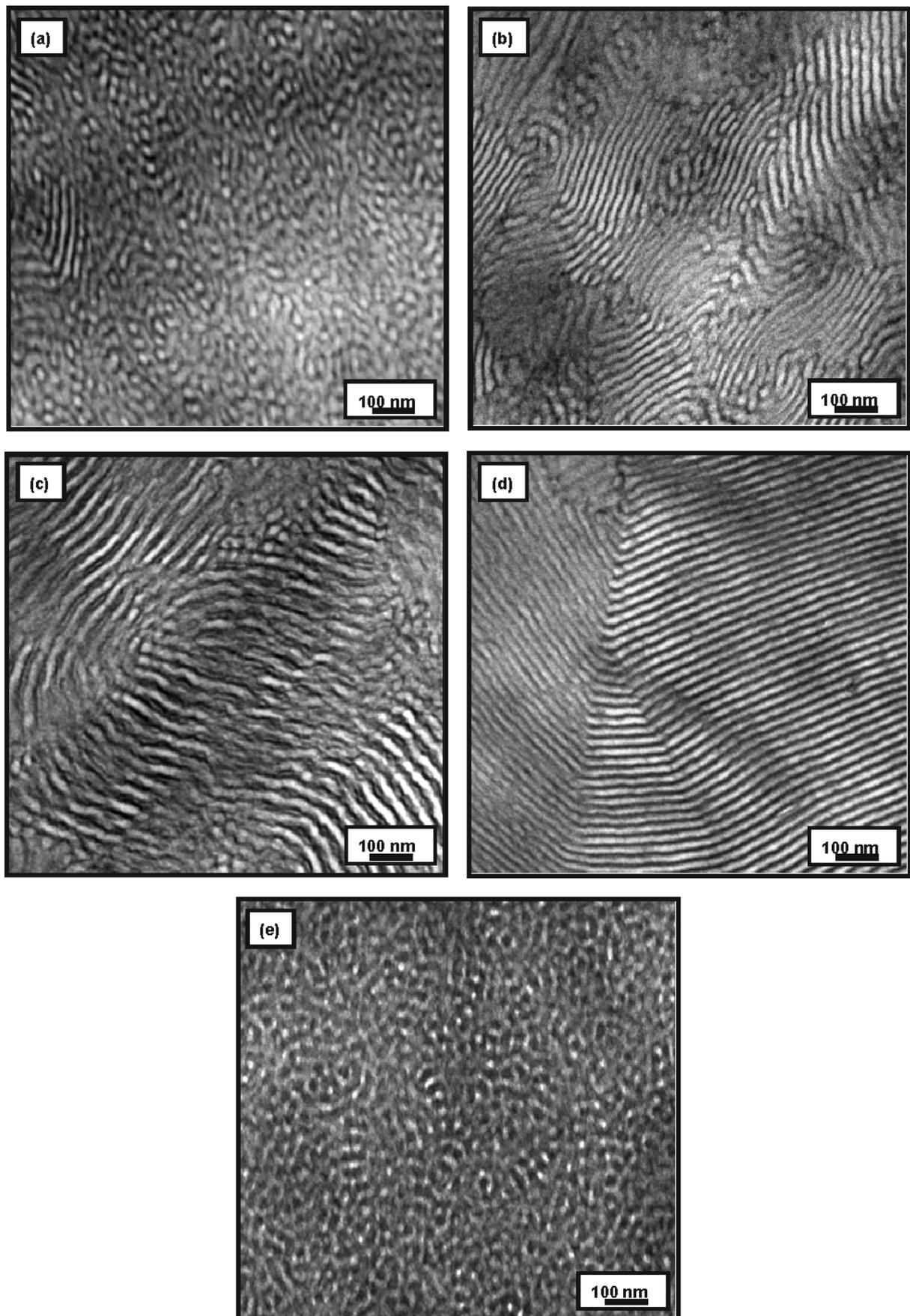


Abb. 5-1: Gleichgewichtsmorphologien der verwendeten Sternblockcopolymerblends; S1 (a), S2 (b), S3 (c), S4 (d), S5 (e)

So besteht S1, wie die Sternblockcopolymeren aus unterschiedlichen vierarmigen und dreiar- migen Sternblockcopolymeren sowie aus einem großen Anteil von ungekoppelten, linearen Blockcopolymeren (S1 – S3: Triblockcopolymer; S4: Diblockcopolymer). Daneben liegen noch andere Polymereinheiten vor, deren Anteile an der Polymermischung als vernachlässig- bar zu betrachten sind.

In der Abb. 5-2 sind die molekularen Architekturen der wesentlichsten Blockcopolymeren nach der Synthese der asymmetrischen Sternblockcopolymeren S1, S2, S3 und S4 am Beispiel von S1 vereinfacht schematisch dargestellt. Die Abb. 5-2 gibt auch die in dem symmetrischen Sternblockcopolymer S5 vorliegenden Blockcopolymeren wieder.

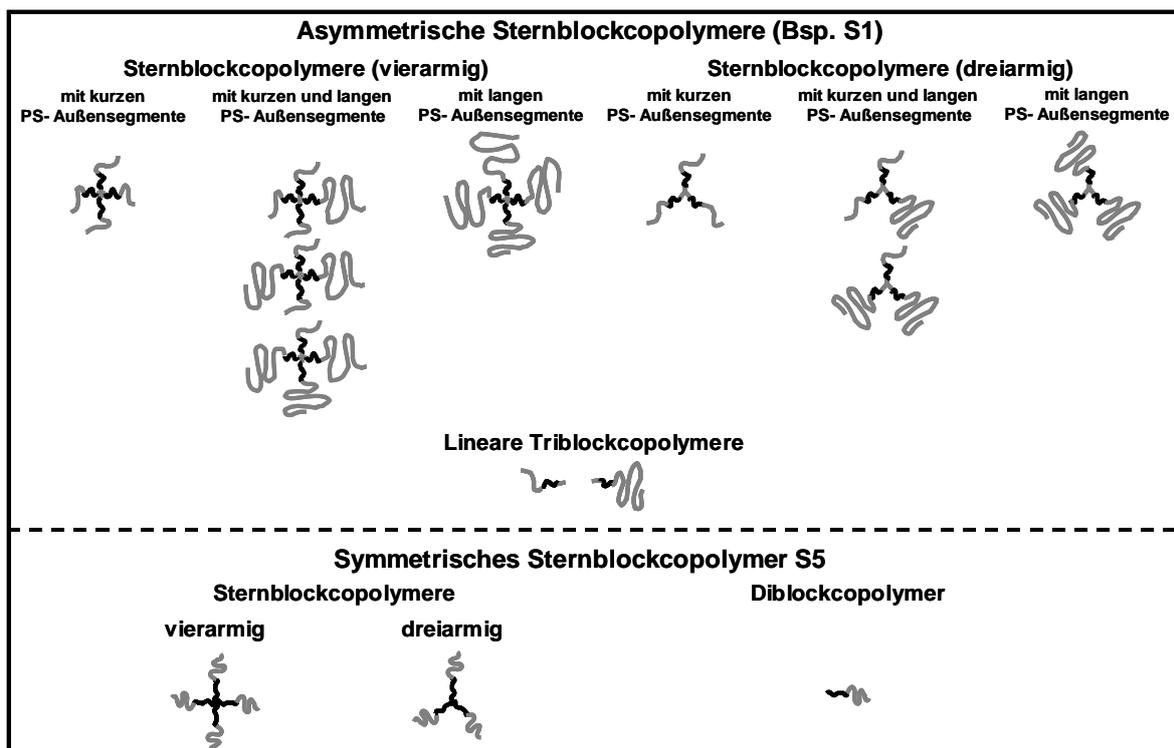


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der molekularen Architekturen der wesentlichsten Blockcopolymeren nach der Synthese der asymmetrischen Sternblockcopolymeren anhand von S1 und des symmetrischen Sternblockco- polymers S5

Infolge der Mischung von Blockcopolymeren mit stark voneinander abweichenden Molmas- sen der PS-Außensegmente kann bei S1 sowie bei den anderen asymmetrischen Sternblock- copolymeren somit auch der, von den binären $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Blockcopolymerblends her bekannte „cosurfactant“ Effekt^{69/}, als eine Ursache für die vorhandene Veränderung des Pha- senseparationsverhaltens diskutiert werden (siehe Abb. 2-8 im Kapitel 2.3.1). Desweiteren muss ein Einfluss der unterschiedlichen Zusammensetzung der in S1 vorliegenden Blockco- polymere in Betracht gezogen werden. Welche Auswirkung dieser Einfluss auf das Phasense- parationsverhalten hat, kann aber an dieser Stelle nicht beurteilt werden, da die genauen

Anteile der unterschiedlichen Blockcopolymeren an dem kommerziellen Polymermaterial S1 unbekannt sind.

5.3 Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends

5.3.1 Einfluss der Molmassenverhältnisse und Blendzusammensetzungen

Das aPS_{8,6} weist die kleinste Molmasse von den in der Arbeit verwendeten anionischen Polystyrolen auf. Diese Molmasse befindet sich nahe dem M_w der kurzen, äußeren PS-Blöcke von S1 (10,5 kg·mol⁻¹), wodurch sich $r_{A,k}$ im „dry brush“ und $r_{A,l}$ im „wet brush“ Regime befindet (siehe Tab. 4-4). Durch das Blenden von S1 mit aPS_{8,6} wandelt sich die gyroidartige Morphologie von S1 (Abb. A-1 (a)) allmählich mit zunehmendem aPS_{8,6}-Anteil in eine durch sphärische Mizellen bestimmte Morphologie bei dem S1 / aPS_{8,6} Blend mit 80 Masse-% aPS_{8,6} um. Bei dieser Umwandlung, die teilweise in der Abb. A-1 des Anhangs abgebildet ist, erscheinen auch lamellare und HPL Strukturen sowie eine bikontinuierliche Morphologie mit elastomeren Kanälen und einer PS-Matrix bei 20 Masse-%, 40 Masse-% und 60 Masse-% aPS_{8,6}. Diese beobachtete, kontinuierliche Umwandlung von einer Morphologie mit einer kautschukartigen Matrix zu einer, durch die Hartphase dominierten Morphologie, ist typisch für binäre Blendsysteme im „wet brush“ Regime.

Bei den S1 / aPS₂₁ Blends und den S1 / aPS₅₁ Blends besitzt das aPS eine Molmasse, die zwischen der Molmasse der kurzen äußeren PS-Blöcke und dem des langen äußeren PS-Blockes von S1 liegt. Aufgrund der Molmassenzunahme entfernt sich $r_{A,k}$ zunehmend aus dem „dry brush“ Regime bei dem S1 / aPS_{8,6} Blend und tendiert bei dem S1 / aPS₅₁ Blend in den Bereich, in dem bei Blends mit symmetrischen Blockcopolymeren die Makrophasenseparation zwischen den Blendkomponenten eintritt (siehe Tab. 4-3). Gleichzeitig nähert sich $r_{A,l}$ dem „dry brush“ Regime an.

Die Morphologie dieser Blendsysteme ist bei einer dominierenden S1-Komponente im Blend (20 Masse-% und 40 Masse-% aPS) durch die Makrophasenseparation von unterschiedlich mikrophasenseparierten, lamellaren Strukturen gekennzeichnet. Für S1 / aPS₂₁ und S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS sind die Gleichgewichtsmorphologien in Abb. 5-3 dargestellt, wobei die Bereiche mit den unterschiedlichen Lamellen durch I, II und III gekennzeichnet sind. Die Gleichgewichtsmorphologien der Blends mit 20 Masse-% aPS werden in Abb. A-2 (a) und (b) sowie Abb. A-3 (a) und (b) gezeigt. Die Verschiedenartigkeit der Lamellen eines Blendsystems besteht in den unterschiedlichen Dimensionen der glasartigen und elastomeren Lamellen. Die charakteristischen, morphologischen Kenngrößen der unterschiedlich mikrophasenseparierten Lamellen der Blends sind in der Tab. 5-2 angegeben. Bei der Betrachtung

dieser Werte fällt auf, dass die Dicken der Lamellen der Bereiche II der beiden S1 / aPS₂₁ Blends und des S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% aPS₅₁ sowie des Bereiches III des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ ähnlich sind.

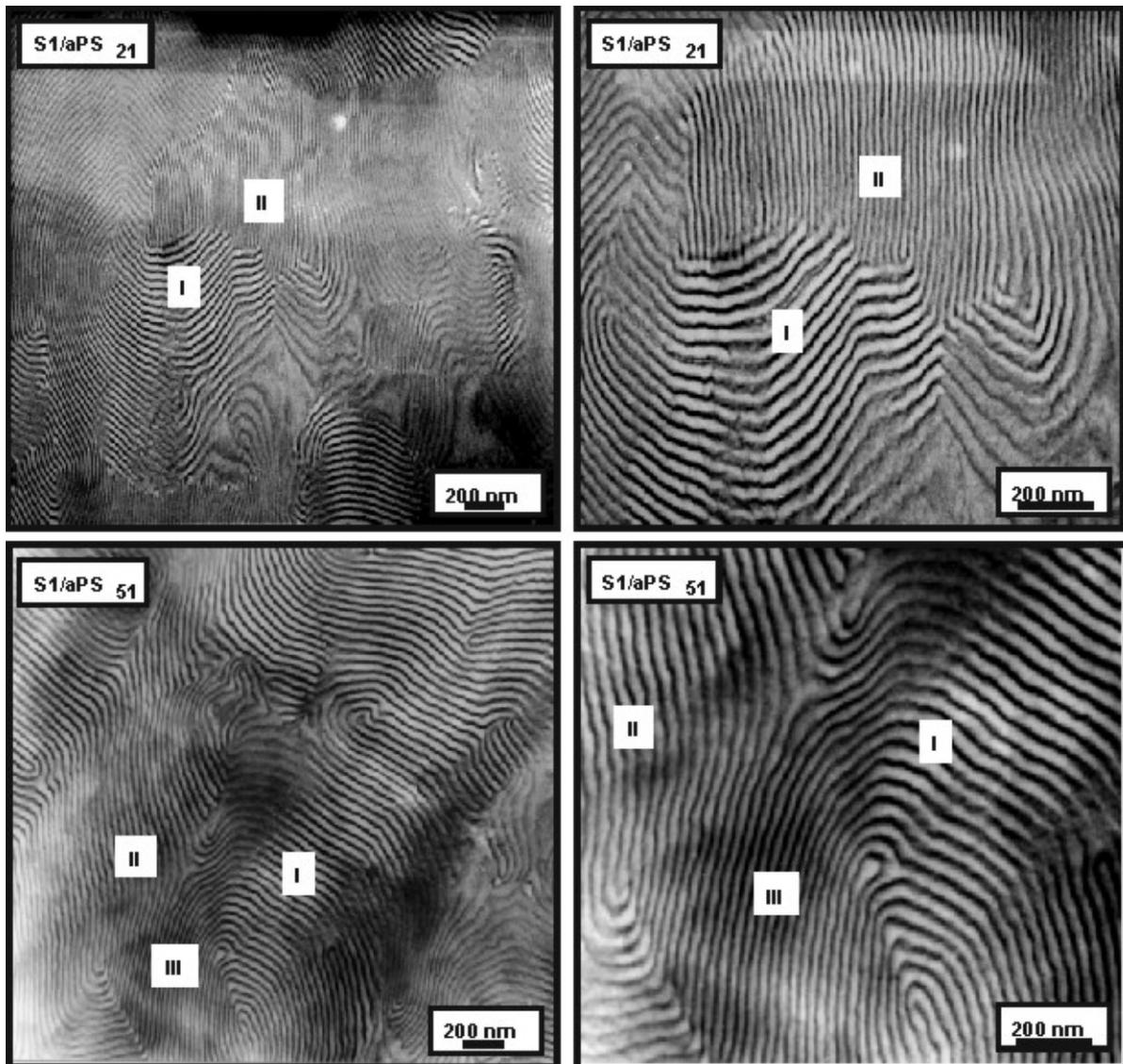


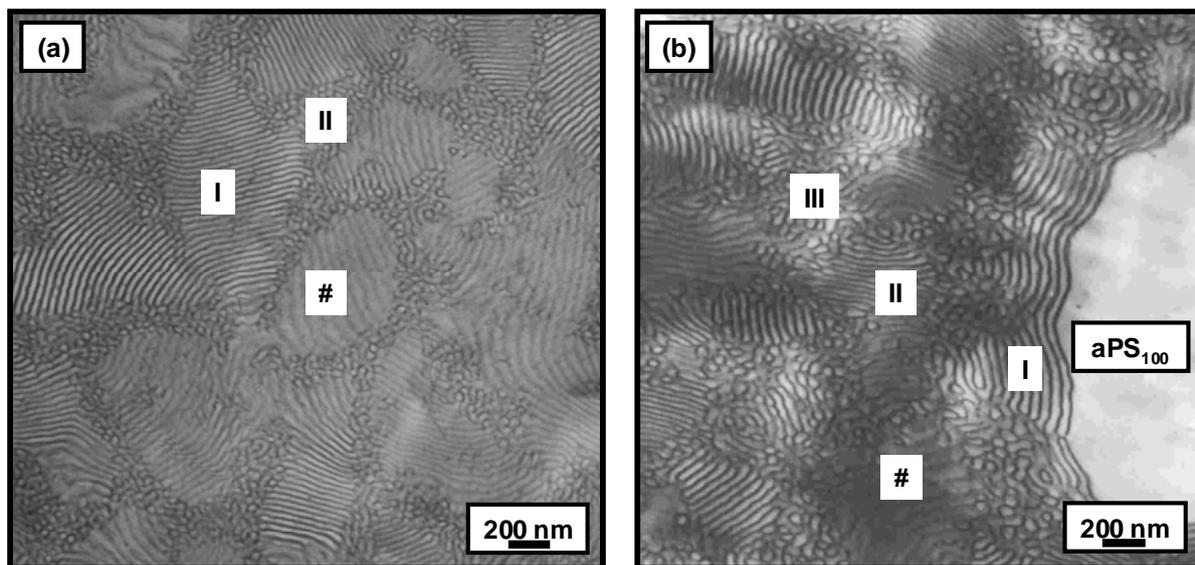
Abb. 5-3: TEM Aufnahmen mit kleiner (links) und höherer (rechts) Vergrößerung von der Gleichgewichtsmorphologie der S1 / aPS₂₁ und S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS; I, II und III kennzeichnen Bereiche mit unterschiedlichen Lamellen

Bei allen aufgeführten Blends, außer bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁, gehen die zwei unterschiedlichen Lamellenstrukturen entweder allmählich ineinander über oder sind durch Korngrenzen getrennt (siehe beispielhaft Abb. 5-3 (a) und (b): S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁). Die Gleichgewichtsmorphologie des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ weist drei verschiedene lamellare Strukturen auf, die allmählich ineinander übergehen und keine ausgeprägt scharfe Grenze zwischen den Bereichen mit unterschiedlichen Lamellen bzw. Lamellenorientierungen besitzen (Abb. 5-3). An allen Übergängen treffen die unterschiedlich dicken Lamellen meistens mit einem Winkel von 50° – 90° aufeinander.

Tab. 5-2: Charakteristische morphologische Kenngrößen der unterschiedlich mikrophasenseparierten Lamellen in den S1 / aPS₂₁, S1 / aPS₅₁ sowie S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 20 Masse-% aPS und 40 Masse-% aPS

			aPS-Anteil					
			20 Masse-%			40 Masse-%		
			\bar{d}_{PS} (nm)	\bar{d}_{el} (nm)	\bar{l}_p (nm)	\bar{d}_{PS} (nm)	\bar{d}_{el} (nm)	\bar{l}_p (nm)
M_w (kg·mol ⁻¹)	21	I	20	15	35	26	10	36
		II	13	8	21	13	6	19
	51	I	19	14	33	33	17	50
		II	13	12	25	20	14	34
	100	III				15	8	23
		I	19	17	36	28	16	44
	II	20	15	35	14	13	27	
	III				28	17	45	

Die Morphologie der S1 / aPS₂₁ und S1 / aPS₅₁ Blends mit überwiegend aPS (60 Masse-% und 80 Masse-% aPS) zeigen mit der Ausbildung von wurmartigen und zylindrischen Mizellen bei S1 / aPS₂₁ sowie von lamellaren und zylindrischen „vesicles“ bei S1 / aPS₅₁ einheitliche, mikrophasenseparierte Strukturen. Diese „vesicles“ Strukturen sind typisch für Blends mit einem hohen Homopolymeranteil im „wet brush“ und „dry brush“ Regime (siehe in Abb. A-2 (c) und (d) sowie Abb. A-3 (c) und (d)).

**Abb. 5-4:** Gleichgewichtsmorphologien der S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 20 Masse-% aPS₁₀₀ (a) und 40 Masse-% aPS₁₀₀ (b) ; I, II und III kennzeichnen Bereiche mit unterschiedlich mikrophasenseparierten Strukturen; # markiert Bereiche mit Lamellen, deren Normalen nicht senkrecht zum Elektronenstrahl des TEM ausgerichtet sind

Hat das aPS eine Molmasse von 100 kg·mol⁻¹, so befindet sich $r_{A,I}$ mit 1,65 in einem Bereich, in dem eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Mikro- und Makrophasenseparation zu erwarten ist. In den Blends mit 20 Masse-% und 40 Masse-% aPS₁₀₀ erscheinen gleichzeitig Lamellen und sphärische / wurmartige PS-Domänen, die von einer elastomeren Matrix umge-

ben sind (Abb. 5-4). Dabei werden die makrophasenseparierten Körner mit Lamellen von den mikrophasenseparierten sphärischen / wurmartigen Strukturen eingeschlossen.

Aufgrund der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von aPS₁₀₀ in den PS-Phasen von S1, segregiert das aPS teilweise von S1 und es bilden sich makrophasenseparierte aPS₁₀₀-Partikel in dem Blend mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ aus (Abb. 5-4 (b)). Gleichzeitig entwickeln sich anstelle von einer, zwei Lamellenstrukturen, die sich wie bei den Blends mit dem niedrigmolekulare-rem aPS in ihren Dimensionen unterscheiden (siehe Tab. 5-2). Die Veränderungen der mikrophasenseparierten Strukturen infolge der Zunahme des aPS₁₀₀-Anteiles sind auch mit einer Vergrößerung der sphärischen / wurmartigen PS-Domänen verbunden.

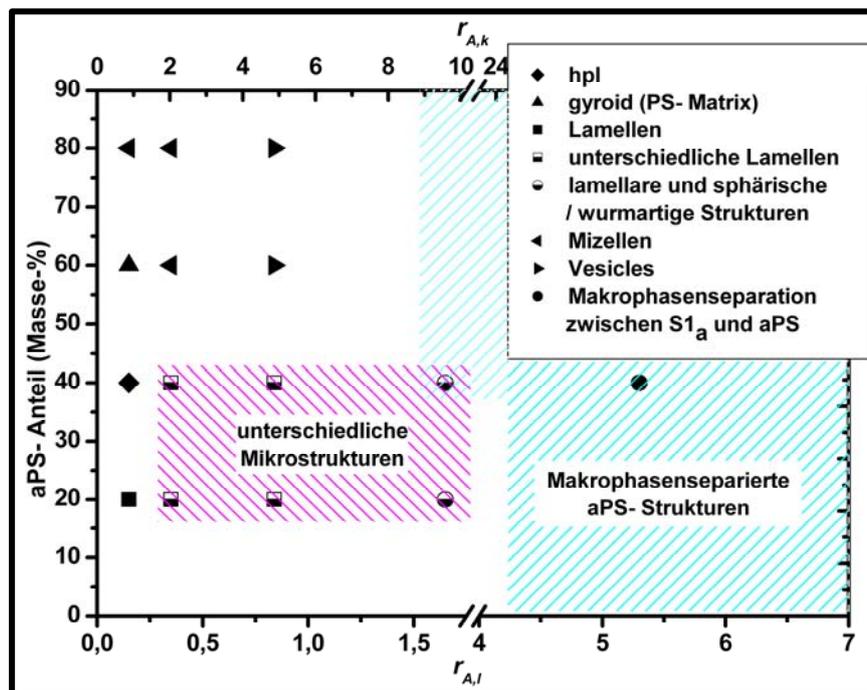


Abb. 5-5: Phasendiagramm von aS1 / aPS Blends in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ sowie dem aPS Anteil

In der Abb. 5-5 sind die beobachteten Morphologien der S1 / aPS Blends in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ sowie dem aPS-Anteil in einem Phasendiagramm zusammengefasst. Darin enthalten sind auch das *gleichzeitige Auftreten von unterschiedlichen Mikrostrukturen* sowie die *Ausbildung von makrophasenseparierten Strukturen* bei den S1 / aPS₁₀₀ und S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS (Gleichgewichtsmorphologie des S1 / aPS₃₂₃ Blends siehe Abb. A-13). Die Ursachen für die Ausbildung der *unterschiedlichen Mikrostrukturen* stehen im Mittelpunkt des nächsten Kapitels 5.3.2.

5.3.2 Mischung induzierte Separation

Obwohl *Benjdejacq* et al. bei Blends, bestehend aus einem Polystyrol-Poly(acrylsäure) Diblockcopolymer und einem niedermolekularen Polystyrol, die Koexistenz von Lamellen- und Zylinderstrukturen fand,^{/56/} ist die Ausbildung von unterschiedlich mikrophasenseparierten Strukturen, wie bei den S1 / aPS Blends mit einem geringen Anteil von aPS₂₁, aPS₅₁ oder aPS₁₀₀, noch nicht ausführlich für Blockcopolymer / Homopolymer Blends diskutiert wurden.

Die Polystyrol-Poly(acrylsäure) Diblockcopolymer in der Studie von *Benjdejacq* et al. weisen eine breite Molmassenverteilung des Polystyrols von ~ 2 auf. Von *Benjdejacq* et al. wurde spekuliert, dass diese breite Molmassenverteilung, aber auch der Abdampfprozess des Lösungsmittels bei der Lösungsfilmpräparation, für die Koexistenz der Lamellen und Zylinder verantwortlich sind. Eine genaue Erklärung dieses besonderen Phasenseparationsverhaltens bei den untersuchten Polystyrol-Poly(acrylsäure) Diblockcopolymer / Polystyrol Blends wird aber von *Benjdejacq* et al. nicht gegeben. In diesem Kapitel sollen die Gründe und Grenzen des besonderen Phasenseparationsverhaltens, welches zu der simultanen Ausbildung von verschiedenen Mikrostrukturen führt, diskutiert werden.

Um die Ursachen für das Phasenseparationsverhalten der S1 / aPS Blends mit den koexistierenden Mikrostrukturen diskutieren zu können, ist es noch einmal notwendig darauf hinzuweisen, dass S1 eine sehr ausgeprägte Vielfalt bei den Blockcopolymerarchitekturen aufweist (siehe Abb. 5-2). Die Zusammensetzung sowie die molekulare Architektur dieser Blockcopolymer sind für das Phasenseparationsverhalten der Blockcopolymermischung S1 von großer Bedeutung. Für das Phasenseparationsverhalten der S1 / aPS Blends und der anderen Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends hat die Zusammensetzung sowie die molekulare Architektur der Blockcopolymer jedoch nur eine geringe Relevanz. Nach *Feng* et al. ist für das Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends nur das Molmassenverhältnis r_A entscheidend.^{/1/ - /3/}

Daraus folgend wird sich bei allen weiteren schematischen Darstellungen im Rahmen der Diskussion des Phasenseparationsverhaltens der Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends nur auf drei ausgewählte Sternblockcopolymerarchitekturen konzentriert. Diese Sternblockcopolymer, die vier Arme aufweisen, geben den für das Phasenseparationsverhalten der Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends wesentlichen Unterschied bei der molekularen Architektur der Sternblockcopolymer wieder. Dieser Unterschied betrifft die Anzahl der unterschiedlich langen PS-Blöcke bei den sternförmigen Blockcopolymeren unabhängig von der Gesamtzahl der Arme. In der Abb. 5-6 sind die ausgewählten Sternblockcopolymer, wel-

che entweder nur kurze oder lange Arme oder die unterschiedlichen Kombinationen von beiden widerspiegeln, zusammen mit der angenommenen Konformation der Ketten dieser Sternblockcopolymeren bei S1 schematisch abgebildet.

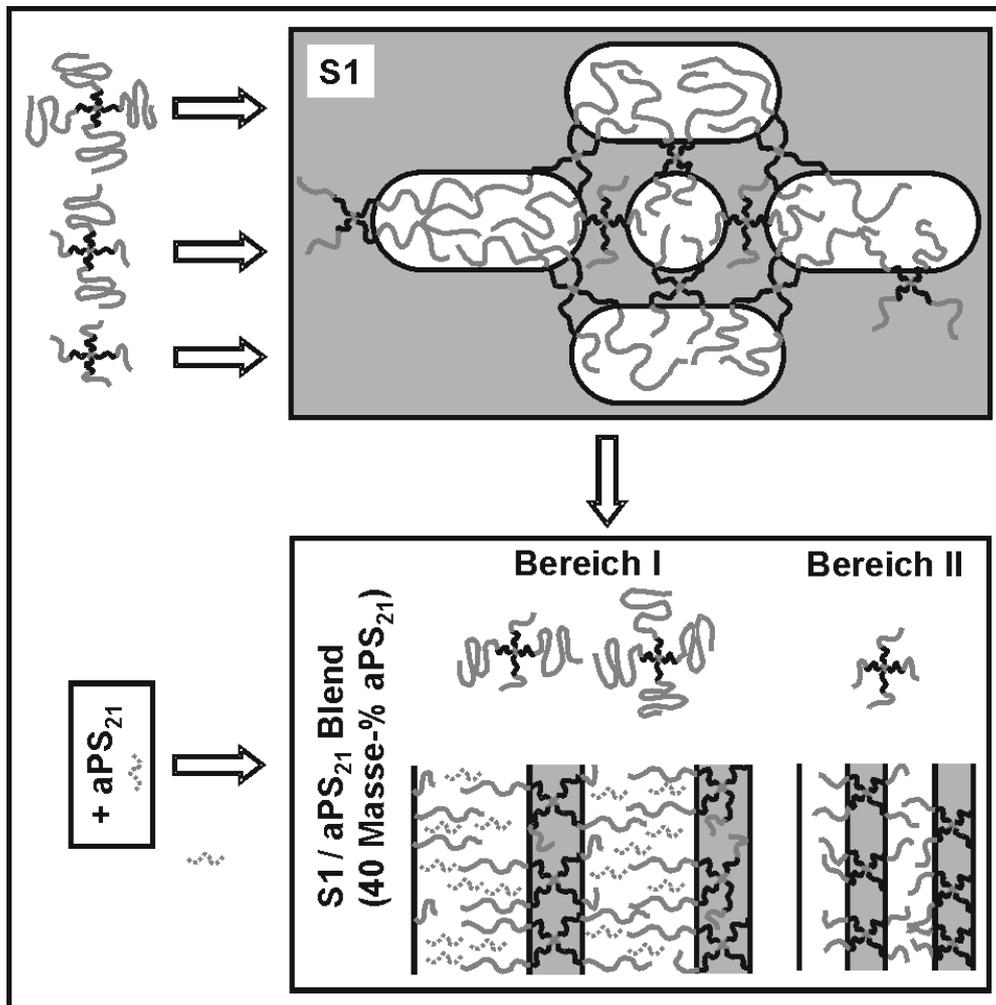


Abb. 5-6: Schematische Darstellung der drei ausgewählten Sternarchitekturen von S1 und des anionischen Polystyrols aPS_{21} sowie der angenommenen Konformation bei S1 und dem S1 / aPS_{21} Blends mit 40 Masse-% aPS_{21} in den Bereichen I und II

Die Ursache für die Ausbildung von unterschiedlichen Mikrostrukturen bei der Zugabe von bestimmten aPS zu der Sternblockcopolymermischung S1 wird deutlich, wenn das grundlegende Segregationsverhalten zwischen den unterschiedlichen Blendbestandteilen während der Lösungsfilmpräparation aufgezeigt wird. Dies soll anhand der Ausbildung der unterschiedlichen Lamellenstrukturen in den Bereichen I und II bei der Gleichgewichtsmorphologie des S1 / aPS_{21} Blends mit 40 Masse-% aPS_{21} erfolgen (siehe Abb. 5-3 (a) und (b)).

Zu Beginn der Präparation des Lösungsfilms des S1 / aPS_{21} Blends, liegen das aPS_{21} sowie die unterschiedlichen Blockcopolymeren von S1 homogen verteilt in der Polymerlösung vor. Nimmt der Anteil des neutralen Lösungsmittels Toluol ab, so werden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem aPS_{21} und den unterschiedlichen Blockcopolymeren von S1 stärker. Die Neigung zur Segregation zwischen dem aPS_{21} und den Blockcopolymeren von S1 ist

bei den Blockcopolymeren ausgeprägter, die ein größeres Molmassenverhältnis (r_A) zu dem aPS₂₁ haben. Dies bedeutet, dass beispielsweise die Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken, deren $r_{A,k} = 2$ ist, schon bei einer geringen Abnahme des Lösungsmittelanteiles der Polymerlösung von dem aPS₂₁ separieren. Die Blockcopolymeren mit nur langen, äußeren PS-Blöcken werden sich, aufgrund deren Molmassenverhältnisses ($r_{A,l}$) von 0,35, im Verlaufe des Abdampfprozesses nicht von dem aPS₂₁ trennen. Die Blockcopolymeren mit beiden unterschiedlich langen PS-Außenblöcken nehmen eine Zwischenstellung zwischen den beiden Extrema des Separationsverhalten ein. Diese Blockcopolymeren sind noch eine bestimmte Zeit nach der Segregation der Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken mit dem aPS₂₁ und den Blockcopolymeren mit nur langen, äußeren PS-Blöcken vermischt.

Infolge des sehr unterschiedlichen Phasenseparationsverhaltens bilden sich nach der Separation der Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken zwei Bereiche aus – ein Gebiet, in dem das aPS₂₁ mit unterschiedlichen Blockcopolymeren gemischt vorliegt sowie ein Gebiet mit Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken. Da die Separation der verschiedenartigen bei S1 vermischt vorliegenden Blockcopolymeren durch die Blendung mit dem aPS hervorgerufen wird, kann dieses besondere Phasenseparationsverhalten als *Mischungsinduzierte Separation* bezeichnet werden.

Bei einer fortschreitenden Reduzierung des Lösungsmittels setzt bei einer kritischen Lösungsmittelkonzentration die Mikrophasenseparation in den unterschiedlichen Gebieten ein. Eine Vermischung eines Blockcopolymeren und eines Homopolymers mit einer kleineren Molmasse als das des korrespondierenden Blockcopolymerblockes führt zu einer Abnahme des Wertes von χN bei dem die Mikrophasenseparation einsetzt.^{/82/} Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Mikrophasenseparation zuerst in den Bereichen eintritt, in denen die Blockcopolymeren von S1 gemeinsam mit dem aPS₂₁ vorliegen. Anschließend erfolgt die Mikrophasenseparation in den Bereichen, welche nur Blockcopolymeren enthalten.

Hashimoto et al. diskutierten in Veröffentlichungen die Ausbildung von unterschiedlichen lamellaren Mikrostrukturen bei binären (A-B)_α/(A-B)_β Diblockcopolymerblends mit Blendkomponenten, deren Molmasse stark voneinander abwich.^{/64/, /65/} Dabei wurde gezeigt, dass durch die Mikrophasenseparation des längeren Diblockcopolymeren eine Segregation des kürzeren Diblockcopolymeren aus einer gemeinsamen Phase während des Abdampfprozesses bei einer Lösungsfilmpräparation initiiert wurde. Dieses besondere Phasenseparationsverhalten, das als „macrophase separation induced by microphase separation“ bezeichnet wurde, kann auch bei der Mikrophasenseparation der Bereiche, in dem aPS₂₁ mit Blockcopolymeren gemischt vorliegt, diskutiert werden.

So ist es wahrscheinlich, dass infolge der Mikrophasenseparation die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem aPS_{21} und den Blockcopolymeren mit kurzen und langen PS-Außenblöcken stark zunehmen. Dadurch separiert der Teil der Blockcopolymeren, die vornehmlich kurze PS-Außenblöcke haben, aus der mit dem aPS_{21} gemeinsam gebildeten Phase der Bereiche I in Richtung der Bereiche II. Gleichzeitig verbleiben die Blockcopolymeren, die hauptsächlich lange, äußere PS-Blöcke aufweisen, in der Phase mit dem aPS_{21} der Bereiche I. Ausgehend von dem beschriebenen Segregationsverhalten, welches auf dem Phasenseparationsverhalten von binären Blockcopolymer / Homopolymer Blends und binären $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Blockcopolymerblends basiert sowie der bekannten Konformation der Ketten in Blockcopolymeren und deren Blends können die in der Abb. 5-6 schematisch dargestellten Kettenkonformationen als die Kettenkonformationen, welche bei den Lamellen in den Bereichen I und II des S1 / aPS_{21} Blends mit 40 Masse-% aPS_{21} vorliegen, angesehen werden.

In den dicken PS-Lamellen der Bereiche I liegen die aPS_{21} -Ketten zwischen den langen PS-Blöcken der Blockcopolymeren vor. Ausschlaggebend dafür ist das kleine Molmassenverhältnis $r_{A,l}$, dass im Bereich des „wet brush“ Regimes liegt. Resultierend aus dem großen Molmassenverhältnis $r_{A,k}$, nehmen die kurzen PS-Blöcke der verbliebenen Blockcopolymeren mit kurzen und langen PS-Außenblöcken sowie die aPS_{21} -Ketten einen möglichst großen Abstand zueinander ein. Deshalb kommen die aPS_{21} -Ketten nur im Bereich der kurzen PS-Blöcke, die sich nahe der Phasengrenze befinden, in der Mitte der Lamellen vor.

Die beschriebene Konformation der PS-Blöcke der Blockcopolymeren ähnelt der Konformation der Blöcke bei binären $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Blockcopolymerblends mit unterschiedlichen Blocklängen. Bei diesen Blends, wie auch bei S1, wird die Morphologiebildung entscheidend durch den „cosurfactant“ Effekt^{69/}, durch den eine extrem inhomogene Verteilung der Blöcke und damit ein resultierendes unausgefülltes Volumen beseitigt wird, bestimmt (siehe Abb. 2-8 im Kapitel 2.3.1). In dem Fall des S1 / aPS_{21} Blends übernimmt das aPS_{21} teilweise die Funktion des „cosurfactant“ Effektes bei der Morphologiebildung im Bereich I, d.h. ein Teil der aPS_{21} -Ketten nimmt das unausgefüllte Volumen ein, welches bei einer Mischung der Blockcopolymeren ohne das aPS_{21} und der Beibehaltung der Phasengrenzflächenkrümmung in der Hartphase entstehen würde. Durch das Ausfüllen dieses freien Volumens müsste die Schwellung der Hartphase der Lamellen in dem Bereich I im Vergleich zu einem binären Blockcopolymer / Homopolymer Blend kleiner sein. Damit würde gleichfalls die Löslichkeitsgrenze eines Homopolymers in der Phase des korrespondierenden Blockes eines asymmetrischen Sternblockcopolymeren gegenüber der Löslichkeitsgrenze bei einem symmetrischen Sternblockcopolymer zu größeren Homopolymeranteilen verschoben sein.

Die Wirkung von kurzen PS-Blöcken auf die Morphologieausbildung und somit die Anwesenheit von Blockcopolymeren mit kurzen und langen PS-Außenblöcken im Bereich I kann auch aufgezeigt werden, wenn kurzzeitig die Ausbildung der Morphologie ohne die kurzen PS-Blöcke angenommen wird. In diesem Fall müssten bei einem PS-Anteil der Blockcopolymeren von ~ 75 Masse-% sowie einem Molmassenverhältnisses $r_{A,l}$ von 0,35 nach *Winey et al.*^{/91/}

oberhalb eines Gesamtanteils des Polystyrols von über 90 Masse-% ungeordnete Mizellen beobachtet werden. Da ungeordnete Mizellen aber nicht in Erscheinung treten, sondern eine ausgeprägte Lamellenmorphologie, muss das Phasenseparationsverhalten so stark verändert werden, dass sich eine Verschiebung der ausgebildeten Morphologie im Phasendiagramm in Richtung von geringeren PS-Anteilen vollzieht. Diese Verschiebung kann nur durch eine Erhöhung des Weichphasenanteils oder eine Veränderung des Phasenseparationsverhaltens aufgrund der Längenunterschiede zwischen den PS-Außenblöcken infolge dem Vorhandensein von Blockcopolymeren mit kurzen PS-Außenblöcken erfolgen.

Dass die Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken eine eigene lamellare Struktur in den Bereichen II bilden, wird zum einen von der Tatsache unterstützt, dass diese Blockcopolymeren mit einem Hartphasenanteil (ϕ_H), der nur von den äußeren PS-Blöcken resultiert, von ~ 34 Masse-% an der unteren Stabilitätsgrenze für die Ausbildung von Lamellen liegen.^{/191/} Des Weiteren stimmt die Dicke der PS-Lamellen dieser Bereiche mit dem theoretischen Wert von 12 nm für die Molmasse der kurzen PS-Außenblöcke von $10,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr gut überein (siehe Tab. 5-2). Diese theoretische Lamellendicke wurde mit der von *Meier* entwickelten Berechnungsgrundlage:^{/192/}

$$R = 1,4\alpha \overline{KM}^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

bestimmt.^{/193/}

In der schematischen Darstellung des Bereiches II der Abb. 5-6 sind nicht die allmählichen Übergänge zwischen den unterschiedlich dicken Lamellen enthalten, sondern es sind nur die Lamellen, welche durch die Blockcopolymeren mit nur kurzen PS-Außenblöcken gebildet werden, dargestellt. In diesen Übergängen, die zur Kompensation des Dickenunterschiedes dienen, liegen vermutlich die Blockcopolymeren des Bereiches II sowie die Blockcopolymeren mit langen und kurzen PS-Außenblöcken, die während der Mikrophasenseparation des Bereiches I separieren, gemeinsam vor.

* für die Berechnung für R wurde $\alpha = 1,25$ und $K = 670 \cdot 10^{-3}$ angenommen

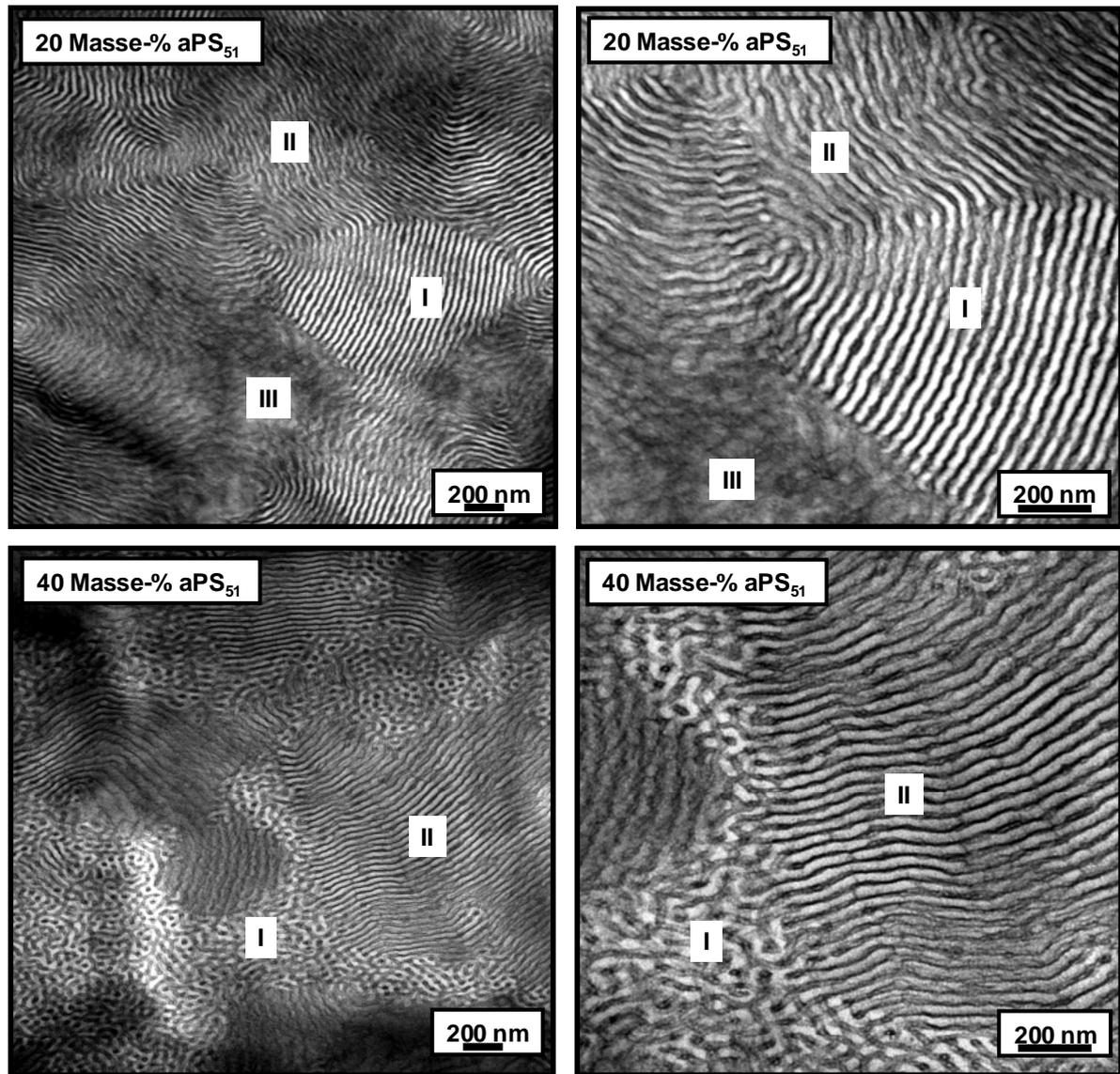


Abb. 5-7: TEM Aufnahmen mit kleiner (links) und höherer (rechts) Vergrößerung von der Ausbildung von unterschiedlichen mikrophasenseparierten Strukturen nach der *Mischungsinduzierten Separation* bei S3 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% aPS₅₁ und 40 Masse-% aPS₅₁

Bei den S1 / aPS₅₁ und S1 / aPS₁₀₀ Blends mit unterschiedlichen Mikrostrukturen verläuft die Ausbildung der Morphologie in der gleichen Art und Weise, wie bei den S1 / aPS₂₁ Blends (siehe Abb. 5-3 und Abb. 5-4). Entscheidender Unterschied zu den Blends mit aPS₂₁ ist aber, dass bei der *Mischungsinduzierten Separation* weitere bzw. andere Blockcopolymerer betroffen sind und aus der mit dem aPS gemeinsamen gebildeten Phase segregieren. Dadurch variieren die Vielfalt und die Anzahl der auftretenden mikrophasenseparierten Strukturen.

Das Vorhandensein der *Mischungsinduzierten Separation* ist auch bei anderen Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends, bei denen die Sternblockcopolymerer eine ähnlich ausgeprägte molekulare Asymmetrie wie S1 aufweisen, beobachtet worden. In den Abb. 5-7 und Abb. 5-8 sind die markantesten Beispiele für die *Mischungsinduzierte Separation* bei den S3 / aPS₅₁ und S4 / aPS₅₁ Blends dargestellt. Dabei sind die Bereiche, in denen Blockcopolymerer der

verwendeten Sternblockcopolymerensysteme mit dem aPS gemeinsam vorliegen und die Mikrostrukturen bilden, immer mit I und die Bereiche, welche „nur“ unterschiedliche Fraktionen von verschiedenartigen Blockcopolymeren der verwendeten Sternblockcopolymerensysteme aufweisen, mit II und III gekennzeichnet. Die stärksten Unterschiede zwischen den ausgebildeten, mikrophasenseparierten Strukturen existieren bei den Blends mit dem Sternblockcopolymer S3, das eine besondere lamellare Morphologie, bei der in den Elastlamellen zylindrische Hartdomänen vorliegen, hat. Diese zylindrischen Hartdomänen sind die Folge der Vermischung der kurzen PS-Außenblöcke mit dem PS-Kern des Sternblockcopolymerens.^{/157/ - /159/}

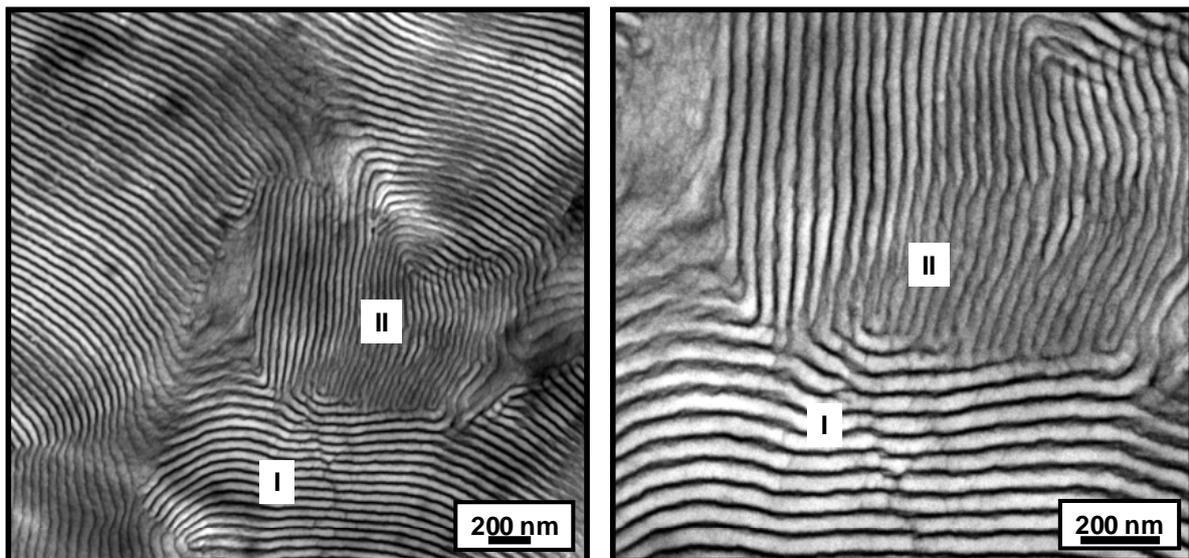


Abb. 5-8: TEM Aufnahmen mit kleiner (links) und höherer (rechts) Vergrößerung von der Ausbildung von unterschiedlichen mikrophasenseparierten Strukturen nach der *Mischungsinduzierten Separation* bei S4 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁

Besonders auffällig sind die drei Gebiete mit unterschiedlichen Mikrostrukturen bei dem S3 / aPS₅₁ Blend mit 20 Masse-% aPS₅₁ (Abb. 5-7(a)). In dem Bereich I sind stark separierte, geordnete Lamellen ohne die von dem S3 bekannten zylindrischen Hartdomänen ausgebildet. Die Lamellen resultieren aus der Vermischung des aPS mit den Blockcopolymeren des S3, welche nur lange PS-Außenblöcke besitzen. In dem Bereich II erscheinen ungeordnete, mikrophasenseparierte Lamellen mit zylindrischen Hartdomänen. Die Ausbildung dieser lamellaren Strukturen spricht dafür, dass in diesem Bereich Blockcopolymeren mit unterschiedlich langen PS-Außenblöcken miteinander vermischt sind. Ein außergewöhnliches Phasenseparationsverhalten für Blockcopolymer / Homopolymer Blends liegt im Bereich III vor. In diesem Bereich bilden sich keine hoch geordneten, mikrophasenseparierten Strukturen aus. Dieses Phasenseparationsverhalten ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich nur Blockcopolymeren mit kurzen PS-Außenblöcken vorliegen und diese mit den PS-Kernen als auch mit den Elastsegmenten der Sternblockcopolymeren vermischt sind.

Mit einer Zunahme des aPS₅₁-Anteils von 20 Masse-% auf 40 Masse-% verändern sich die mikrophasenseparierten Strukturen der S3 / aPS₅₁ Blends stärker als bei den beiden vergleichbaren S1 / aPS₅₁ Blends. Bei dem S3 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ bilden sich lamellare Mikrostrukturen, bei denen partiell die zylindrischen Hartdomänen in den lamellaren Elastphasen erscheinen, neben Bereichen mit einer bikontinuierlichen, dreidimensionalen Netzwerkstruktur aus (Abb. 6-5 (b)). Bei dieser Netzwerkstruktur durchziehen miteinander verbundene Elastzylinder eine PS-Matrix. In den Elastzylindern sind, wie bei den Elastlamellen des S3, zylindrische Hartphasen separiert. Diese dreidimensionale Anordnung der kautschukartigen Phase in der Hartphase sind auch von einem Sternblockcopolymer / Homopolymer Blend mit einer breiten Molmassenverteilung des Sternblockcopolymer^{/85/} als auch von einem ternären Blockcopolymerblend^{/130/} bei denen die Blockcopolymerere sehr unterschiedliche Molmassen haben, bekannt. In beiden Fällen bildeten sich diese sogenannten „strut“ Strukturen bei einem sehr großen PS-Anteil aus.^{/85/}

In dem Fall des S3 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ kann angenommen werden, dass die netzwerkartigen Strukturen in dem Bereich I aus der Vermischung von Blockcopolymeren des S3 mit dem aPS₅₁ resultieren, da in dem Bereich, der nur Blockcopolymerere von S3 beinhaltet, der Anteil des Polystyrols viel niedriger ist als in den beiden angeführten Blendsystemen mit der „strut“ Morphologie.^{/85/, /130/}

In der Abb. 5-9 ist die Morphologie des S2 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ dargestellt. Überraschenderweise bildet sich bei diesem Blend eine einheitliche, lamellenartige Morphologie aus. Ebenso konnten bei allen untersuchten S2 / aPS Blends, unabhängig von der Molmasse des aPS, keine unterschiedlichen Mikrostrukturen festgestellt werden. Dies ist wegen der Tatsache, dass S2 eine Asymmetrie der molekularen Architektur mit einem r_{PS} von 4,1 aufweist, erstaunlich. Aus dieser Beobachtung heraus kann aber nun geschlussfolgert werden, dass das Vorhandensein der *Mischungsinduzierten Separation* bei den Blends mit den Sternblockcopolymeren von der Stärke der molekularen Asymmetrie abhängig ist.

Wie in dem vorangegangenen Kapitel 5.3.1 am Beispiel der Morphologiebildung der S1 / aPS Blends in Abhängigkeit von der Molmasse des aPS gezeigt, gibt es zwei kritische Molmassenverhältnisse, welche das Erscheinen der *Mischungsinduzierten Separation* eingrenzen. So konnten bei keinem untersuchten Sternblockcopolymer / aPS Blendsystem verschiedenartige, mikrophasenseparierten Strukturen unterhalb $r_{A,k} = 1$ und oberhalb $r_{A,l} = 4$ festgestellt werden. Unterhalb und oberhalb dieser kritischen Molmassenverhältnisse sind die beiden Molmassenverhältnisse $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ entweder gleichzeitig im „wet brush“ und / oder „dry brush“ Regime

oder in dem Regime, in dem eine Makrophasenseparation bei binären Blockcopolymer / Homopolymer Blends stattfindet.

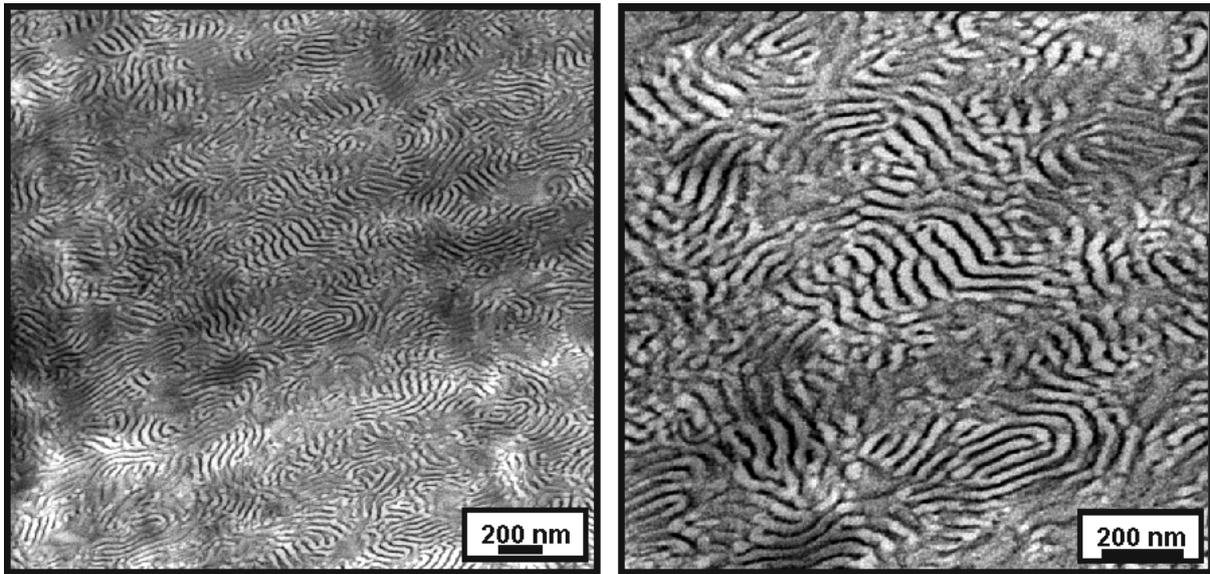


Abb. 5-9: TEM Aufnahmen mit kleiner (links) und höherer (rechts) Vergrößerung von der Ausbildung einer einheitlichen Mikrostruktur bei S2 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁

Dies bedeutet: Haben die kurzen und langen PS-Außenblöcke eine grundsätzlich ähnliche Kompatibilität bezogen auf das aPS, so zeigen die stark asymmetrischen Sternblockcopolymer-systeme das gleiche Phasenseparationsverhalten wie binäre Blockcopolymer / Homopolymer Blends und nicht die *Mischungsinduzierte Separation*.

In der Abb. 5-10 sind die bei den Polymermischungen beobachteten einheitlichen Mikrostrukturen (eMS) bzw. uneinheitlichen Mikrostrukturen (uMS) in einem vereinfachten Phasendiagramm in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,l}$ und $r_{A,k}$ zusammengefasst. In diesem Phasendiagramm sind die Grenzen des Auftretens der *Mischungsinduzierten Separation* durch gestrichelte Linien dargestellt. Diese Grenzen werden durch die kritischen Faktoren:

- dem Molmassenverhältnis r_{PS} sowie
- den Molmassenverhältnissen $r_{A,l}$ und $r_{A,k}$

bestimmt. Dabei ist das Molmassenverhältnis r_{PS} der wichtigste molekulare Parameter. Anhand der beobachteten Morphologiebildung in Abhängigkeit von r_{PS} kann die Grenze für r_{PS} zwischen 4,1 und 5,8 angenommen werden. Liegt ein ausreichend großes r_{PS} vor, so dürfen für das Auftreten der *Mischungsinduzierten Separation* $r_{A,l}$ und $r_{A,k}$ nicht gleichzeitig Werte unter 1 oder Werte, bei denen Makrophasenseparation in einem Blend aus einem A-B Blockcopolymer und hA-Homopolymer auftritt, aufweisen. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen bilden sich nur bei einem asymmetrischen Sternblockcopolymer mit einem ausreichend gro-

ßen r_{PS} , wenn sich $r_{A,l}$ im „wet brush“ oder „dry brush“ Regime befindet und $r_{A,k}$ einen Wert größer Eins hat.

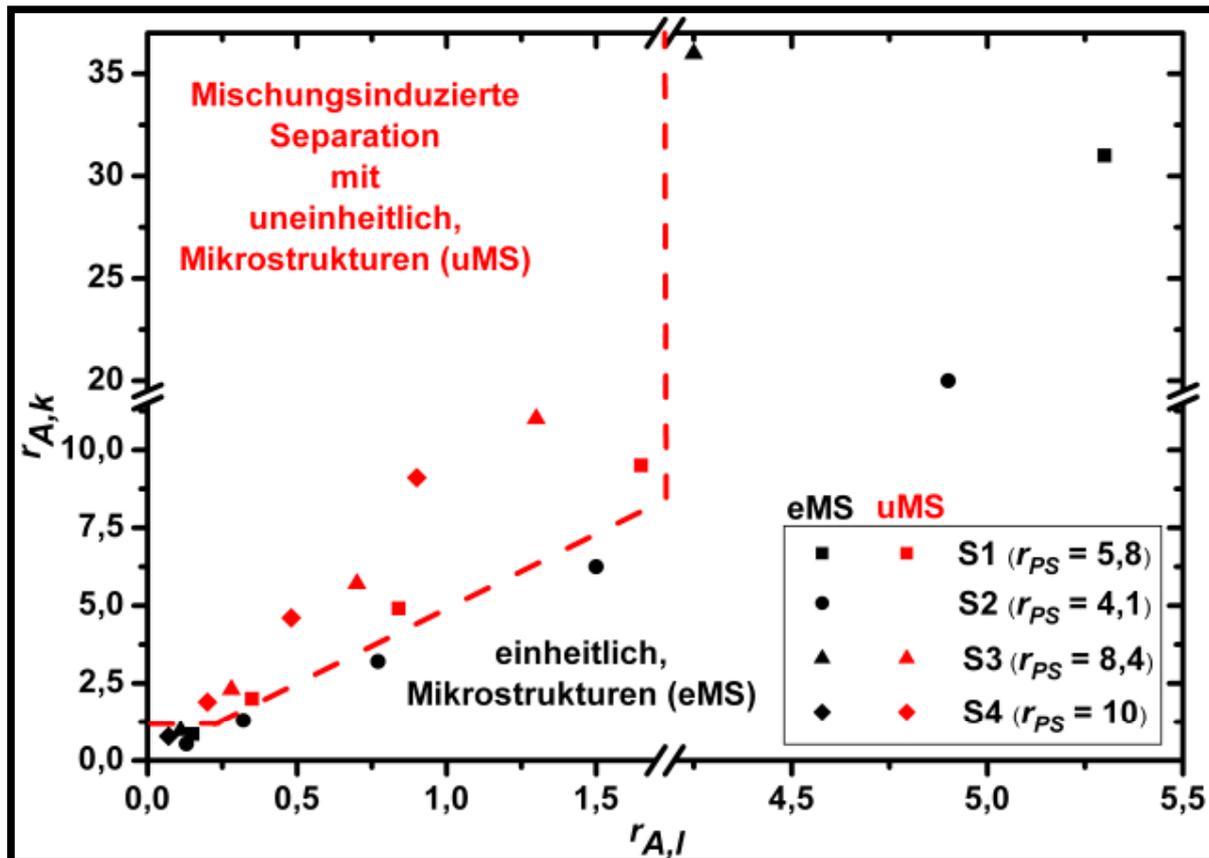


Abb. 5-10: Vereinfachtes experimentelles Phasendiagramm der untersuchten Blends in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$

In dem Phasendiagramm der Abb. 5-10 bleibt ein weiterer entscheidender Faktor,

- der aPS-Anteil,

unberücksichtigt. Die *Mischungsinduzierte Separation* wurde nur in S1 / aPS Blends, bei denen das aPS in der Minderheit vorlag, beobachtet. In Blends mit dem aPS in der Majorität bildet sich eine einheitliche Morphologie mit Mizellen oder „visiceles“ Strukturen aus. Daraus kann gefolgert werden, dass sobald das aPS in Majorität vorliegt, die *Mischungsinduzierte Separation* durch den großen Volumenanteil des aPS unterdrückt und die Morphologie, bei einem Molmassenverhältnis $r_{A,k} \gg 1$, durch das Molmassenverhältnis $r_{A,l}$ bestimmt wird. Inwieweit eine untere Grenze für den aPS-Anteil vorliegt, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, da dafür notwendige Untersuchungen der Gleichgewichtsmorphologie von Blends mit einem sehr geringen aPS-Anteil nicht vorgenommen wurden. Es ist aber sehr gut vorstellbar, dass bei einem sehr geringen aPS-Anteil in Blends (≤ 5 Masse-%) die *Mischungsinduzierte Separation* durch den großen Anteil von Blockcopolymeren mit langen PS-Außenblöcken unterdrückt wird und die aPS-Ketten in dem durch den „cosurfactant“ Effekte geschaffenen freien Volumen vorliegen.

5.4 Zusammenfassung

In dem Kapitel 5 wurde der Einfluss der molekularen Architektur auf das Phasenseparationsverhalten von Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends im Gleichgewicht dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Blends mit Sternblockcopolymeren, deren molekulare Architektur sehr stark asymmetrisch ist, sich unterschiedlich geordnete und ungeordnete Bereiche nebeneinander ausbilden. Dieses ungewöhnliche Phasenseparationsverhalten wurde als *Mischungsinduzierte Separation*, das besonders abhängig von r_{PS} , $r_{A,l}$, $r_{A,k}$ und dem Homopolymeranteil im Blend ist, bezeichnet.

6 Phasenseparations- und Deformationsverhalten verpresster Blockcopolymerblends

6.1 Motivation

Die Kapitel 6 und 7 widmen sich mit der verarbeitungsinduzierten Morphologie und dem Deformationsverhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends einer Thematik, zu der in der Vergangenheit nur wenige Publikationen erschienen sind. Diese Artikel befassen sich zudem in den meisten Fällen auch nur mit der Morphologie und dem Deformationsverhalten von Blends, die mittels eines einzigen Verarbeitungsprozesses hergestellt wurden. In den nachfolgenden Kapiteln 6 und 7 der vorliegenden Arbeit wird hingegen der Einfluss der drei am meisten in der kunststoffverarbeitenden Industrie eingesetzten Prozesse – Press-, Extrusions- und Spritzgussverfahren – auf ausgewählte Blockcopolymer / Homopolymer Blends systematisch diskutiert. Bei der Diskussion wurde großes Augenmerk auf die Beeinflussung der *Mischungsinduzierten Separation* und der Makrophasenseparation sowie auf Gemeinsamkeiten des Phasenseparationsverhaltens im Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszustand gelegt.

Die Diskussion in den Kapiteln 6 und 7 erfolgt nur mit Blends, deren Homopolystyrolkomponente ein $M_w \geq 51 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ hat, da dieses M_w weit oberhalb des Verschlaufungsmolekulargewichts (M_e) des Polystyrols ($M_e \sim 18,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt. Polystyrole mit einem M_w unterhalb des M_e weisen keine ausreichende Zähigkeit auf und besitzen somit für eine anwendungstechnische Verwendung in Polymermischungen keine Bedeutung.

6.2 Phasenseparationsverhalten

6.2.1 Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends

Im Gegensatz zu dem asymmetrischen Sternblockcopolymer S1, das unabhängig von der Präparations- bzw. Verarbeitungsmethode eine gyroidartige Morphologie hat, wird das Phasenseparationsverhalten aller S1 / aPS Blends durch den Verarbeitungsprozess des Pressens stark verändert. Die verarbeiteten S1 / aPS Blends haben nicht mehr dieselbe Morphologie wie im Gleichgewichtszustand. Im Allgemeinen führt die Verarbeitung mittels des Pressens und des vorangehenden Schmelzemischens der Blendbestandteile zu einer Homogenisierung der Morphologie der Blends. So sind folgerichtig bei den verpressten S1 / aPS₅₁ Blends mit der *Mischungsinduzierten Separation* keine unterschiedlichen lamellaren Strukturen wie im Gleichgewichtszustand, sondern eine einheitliche Lamellenmorphologie ausgebildet (Abb. 6-1 (b) – (d)). Die Ausbildung von uniformen Lamellen deutet auf eine Verbesserung

der Kompatibilität des aPS₅₁ mit den unterschiedlich langen PS-Außenblöcken der verschiedenen Blockcopolymeren von S1 hin. Diese Veränderung des Phasenseparationsverhaltens ist grundsätzlich unabhängig von der Molmasse des aPS.

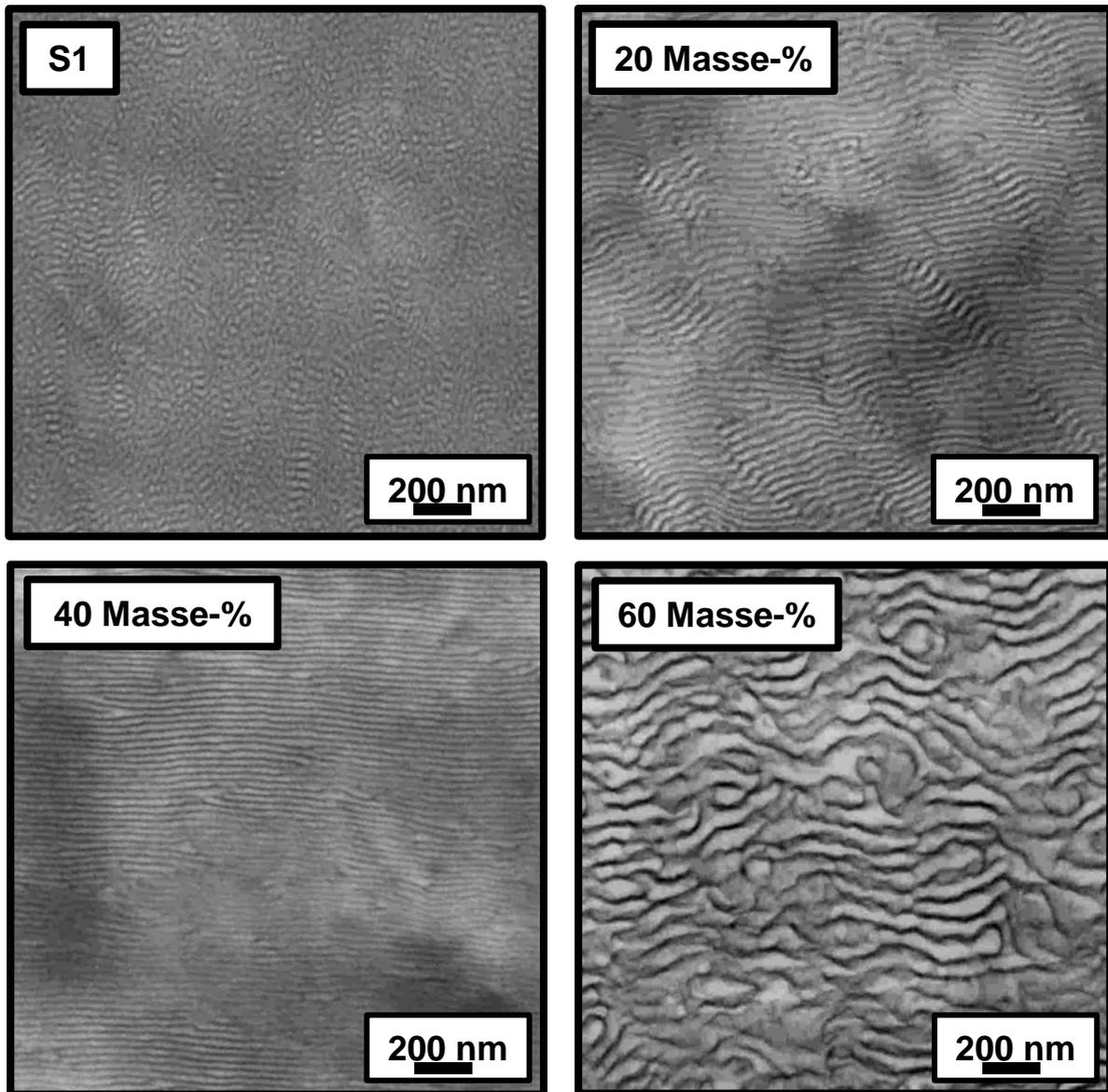


Abb. 6-1: Morphologie des verpressten S1 und der verpressten S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-% aPS₅₁

Die Zunahme des aPS₅₁-Anteiles in den S1 / aPS₅₁ Blends führt erst bei höheren aPS₅₁-Anteilen zu einer ausgeprägten Schwellung von \bar{d}_{PS} der PS-Phasen (siehe Tab. A- 1 und Abb. A- 6 im Anhang). So hat beispielsweise das S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ noch eine mittlere Dicke und eine mittlere Langperiode, die für ein lamellares Blockcopolymer zu erwarten sind ($\bar{d}_{PS} = 19$ nm; $\bar{l}_p = 26$ nm). Die Morphologie des S1 / aPS₅₁ Blends mit 60 Masse-% aPS₅₁ besitzt eine gewisse Ähnlichkeit zu den lamellaren „vesicles“ der

Gleichgewichtsmorphologie. Die kautschukartigen Phasen sind teilweise netzwerkartig miteinander verbunden, wodurch die PS-Phase partiell eingeschlossen wird.

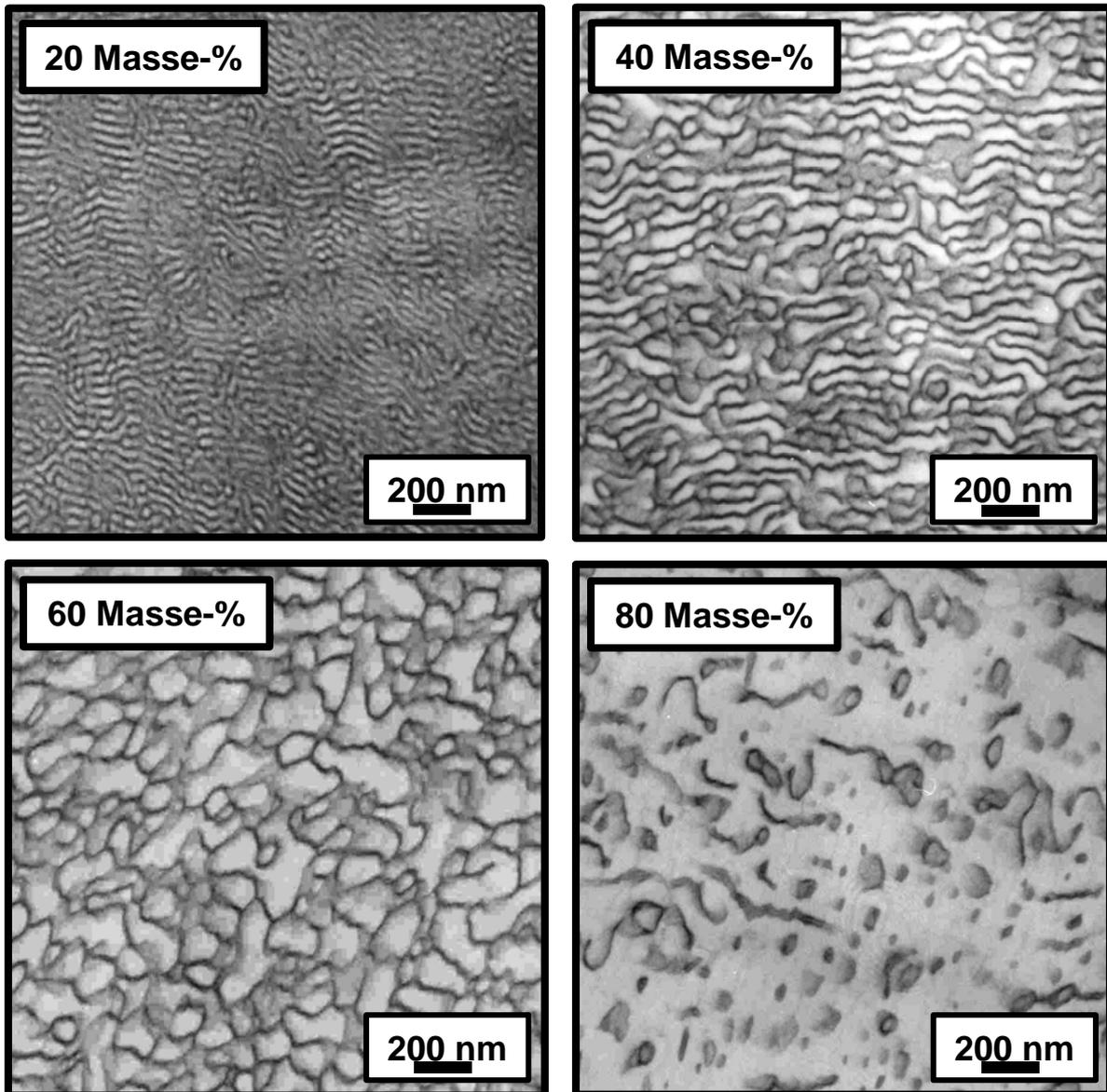


Abb. 6-2: Morphologie von verpressten S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-%, 80 Masse-% aPS₁₀₀

Die Blendung von S1 mit einer geringen Menge aPS₁₀₀ führt zu keiner Veränderung der gyroidartigen Morphologie von S1, was auf eine Integration der aPS₁₀₀-Ketten in die PS-Phase hindeutet. Es erscheint also so, als würden die integrierten aPS₁₀₀-Ketten zu einer Stabilisierung der komplizierten, bikontinuierlichen Morphologie von S1 führen. Dieses bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 20 Masse-% aPS₁₀₀ beobachtete Verhalten ist normalerweise charakteristisch für Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit einem $r_A \leq 1$ (Abb. 6-2 (a)).^{/27/, /83/, /84/} Dabei ist die mittlere Dicke der PS-Domänen des Blends mit 24 nm etwas größer als bei S1.

Mit einem steigenden aPS₁₀₀-Anteil nimmt nicht nur die Größe der PS-Domänen zu (siehe Tab. A- 1 und Abb. A- 7), sondern es kann auch die Ausbildung einer für Blockcopolymer / Homopolymer Blends neuartigen diskontinuierlichen Morphologie festgestellt werden. Diese als *Tropfenmorphologie* bezeichnete Morphologie hat bei dem Blend mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ wurmartige PS-Inklusionen mit einer mittleren Dicke von 44 nm und eine kontinuierliche elastomere Phase mit einer mittleren Dicke von 10 nm (Abb. 6-2 (b)).

Durch den Anstieg des aPS₁₀₀-Anteils im Blend auf 60 Masse-% aPS₁₀₀ nimmt nicht nur die mittlere Dicke der PS-Inklusionen auf 76 nm und die Verteilung der Inklusionsdicken zu, es verändert sich auch der Charakter des Netzwerkes, bei dem die Elastphase an vielen Stellen unterbrochen wird (Abb. 6-2 (c)). Die netzwerkartige Morphologie ist bei dem Blend mit 80 Masse-% aPS₁₀₀ ganz aufgelöst und es bilden sich mizellen- und vesiclesartige Strukturen in einer PS-Matrix aus (Abb. 6-2 (d)).

Im Gegensatz zu den S1 / aPS₁₀₀ Blends ist die *Tropfenmorphologie* bei den S1 / aPS₃₂₃ Blends schon bei einem aPS₃₂₃-Anteil von 20 Masse-% aPS₃₂₃ vorhanden (Abb. 6-3). Dabei liegen sphärische PS-Inklusionen mit einer mittleren Dicke von 34 nm neben sphärisch / wurmartigen PS-Domänen mit einer mittleren Dicke von 18 nm vor. Diese bimodale Dickenverteilung bleibt auch bei einem Anstieg des aPS₃₂₃-Anteils erhalten, wobei die Dicke der PS-Inklusionen zunimmt und die Abmessungen der kleinen sphärisch / wurmartigen PS-Domänen konstant bleiben. Die mittleren Werte der Inklusionsdicken bei den Blends mit 40 Masse-% und 60 Masse-% sind 72 nm sowie 93 nm. Wie bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 60 Masse-% aPS₁₀₀, beginnt sich die Netzwerkstruktur auch bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend mit 60 Masse-% aPS₃₂₃ aufzulösen. Die Morphologie des S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 80 Masse-% aPS₃₂₃ ist durch eine PS-Matrix und mizellenartige Strukturen charakterisiert.

In der Abb. 6-4 ist ein Phasendiagramm der verpressten S1 / aPS Blends in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ sowie dem aPS-Anteil dargestellt. Beim Vergleich dieses Phasendiagramms mit dem in der Abb. 5-5 angeführten Phasendiagramm der S1 / aPS Blends für den Gleichgewichtszustand wird deutlich, dass die *Tropfenmorphologie* bei den Blends auftritt, die makrophasenseparierte Hartphasen im Gleichgewichtszustand aufweisen. Ein Grenzfall stellt das S1 / aPS₅₁ Blend mit 60 Masse-% aPS₅₁ dar, da bei diesem Blend die PS-Phase teilweise von der Elastphase netzwerkartig eingefasst wird. Trotz der gewissen Ähnlichkeit der Morphologie dieses S1 / aPS₅₁ Blends, besonders zu der Tropfenmorphologie des S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀, ist die partielle und nicht vollständige Ausbildung eines Elastnetzwerkes aber auch der Grund dafür, dass die Morphologie dieses S1 / aPS₅₁ Blends nicht zu den Tropfenmorphologien zugerechnet werden kann.

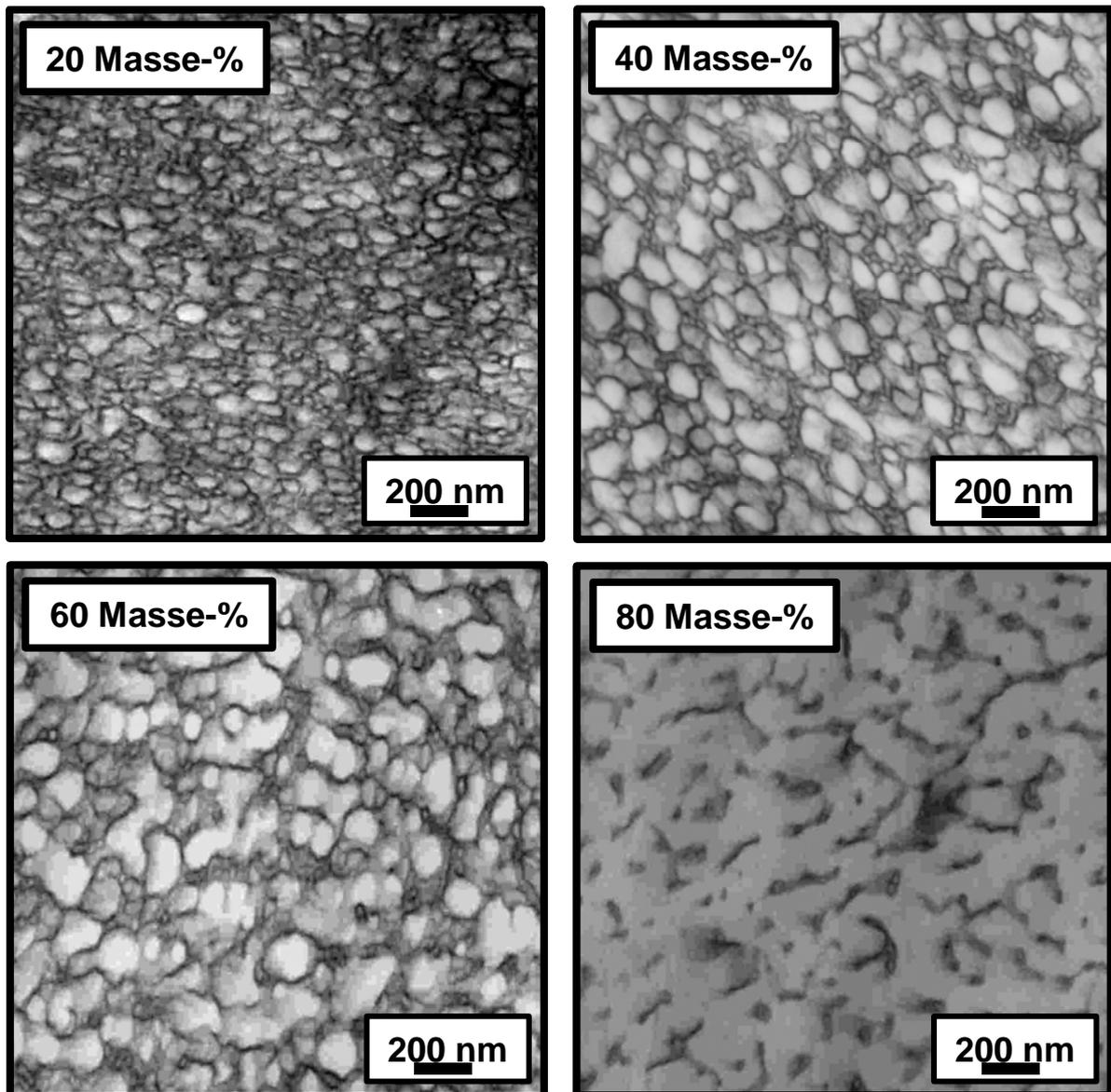


Abb. 6-3: Morphologie von verpressten S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-%, 80 Masse-% aPS₃₂₃

Das Phasendiagramm der verpressten S1 / aPS Blends beinhaltet neben den Blends mit dem eng verteilten aPS auch die Blends mit dem rPS₂₇₀, welches eine breite Molmassenverteilung hat. Die Inklusionen bei der *Tropfenmorphologie* dieser Blends sind kleiner und weisen eine geringere Dickenverteilung auf als bei den S1 / aPS₃₂₃ Blends mit einer vergleichbaren Molmasse und Gewichtsanteil des Homopolystyrols im Blend (Tab. A- 1 und vergleiche Abb. 6-3 mit Abb. A- 5 sowie Abb. A- 8 mit Abb. A- 9).

Für eine genaue Beurteilung des Phasenseparationsverhaltens von Blockcopolymeren und deren Blends gibt die DMTA wichtige Informationen, wie beispielsweise über die Vermischung von unterschiedlichen Blockcopolymer- sowie Blendkomponenten durch die relative Verschiebung der Glasübergangstemperatur gegenüber dem entsprechendem Homopolymer. In der Abb. 6-5 sind die temperaturabhängigen Kurven der Phasenverschiebung ($\tan \delta$) des

Sternblockcopolymer S1 und der S1 / aPS₅₁, S1 / aPS₁₀₀ sowie S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS gezeigt. Die Diskussion der $\tan \delta$ Kurven dieser ausgewählten Polymermaterialien erklärt das grundsätzliche Phasenseparationsverhalten der verpressten S1 / aPS Blends.

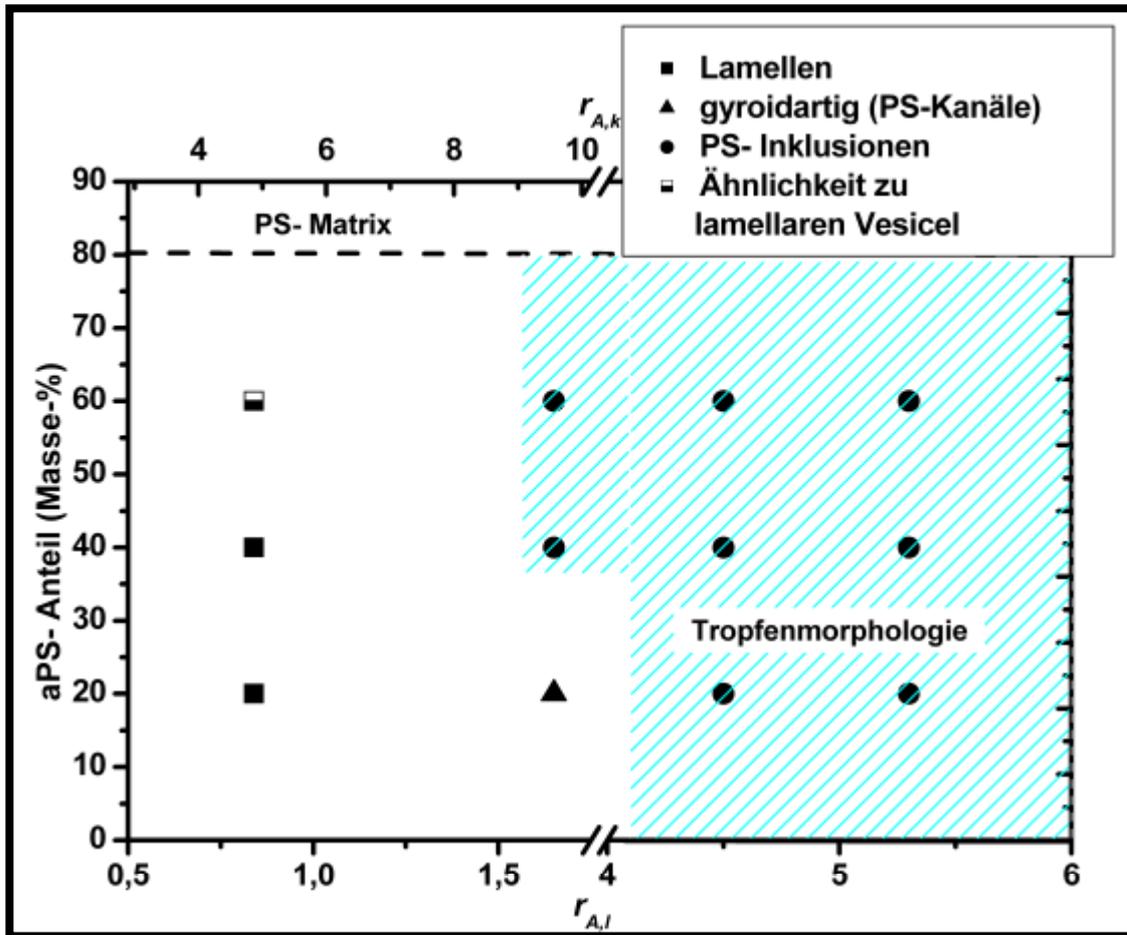


Abb. 6-4: Phasendiagramm von S1 / PS Blends in Abhängigkeit von den Molmassenverhältnissen $r_{A,k}$ und $r_{A,l}$ sowie dem aPS-Anteil

Das Sternblockcopolymer S1 hat in der Kurve der Phasenverschiebung drei Peaks für Glasübergangstemperaturen bei $\sim 102^\circ\text{C}$, 23°C und -35°C . Der Peak $T_{g,H}$ für die Glasübergangstemperatur bei $\sim 102^\circ\text{C}$ entspricht dem Peak der Glasübergangstemperatur von Polystyrol. Die beiden anderen Peaks ($T_{g,E-1} = 23^\circ\text{C}$; $T_{g,E-2} = -35^\circ\text{C}$), die sehr schwach ausgeprägt sind, befinden sich leicht oberhalb bzw. in den Bereichen der Glasübergangstemperaturen der beiden statistischen PS-co-PB Segmente des elastomeren Blocks (10°C und -36°C). Diese Glasübergangstemperaturen der beiden statistischen PS-co-PB Segmente wurden nach der Gleichung von Fox^{/194/}

$$T_g^{-1} = \phi_1 T_{g1}^{-1} + \phi_2 T_{g2}^{-1} \quad (6.1)$$

mit den angenommenen Glasübergangstemperaturen von -98°C für PB und 102°C für PS sowie dem jeweiligen PS / PB Verhältnis der beiden statistischen PS-co-PB Segmente berechnet.

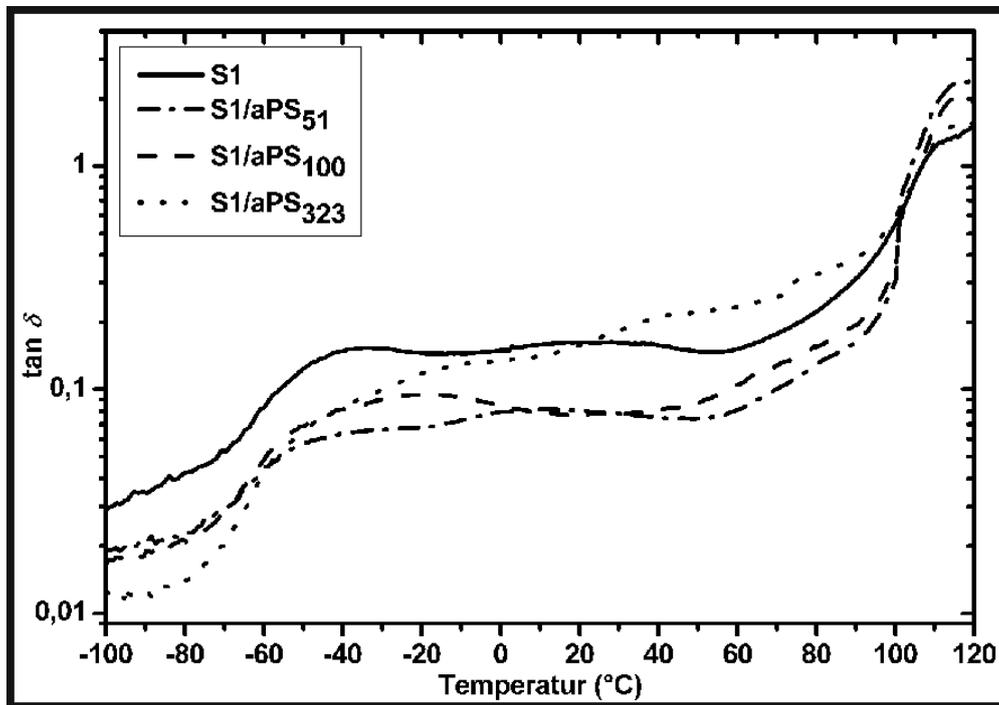


Abb. 6-5: $\tan \delta$ Kurven des verpressten Sternblockcopolymers S1 und der S1 / aPS Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁, aPS₁₀₀ und aPS₃₂₃

Aufgrund der Verschiebung des Peaks $T_{g,E-1}$ um ~ 13 K gegenüber dem erwarteten Peak für die Glasübergangstemperatur der statistischen Segmente mit dem dominierenden PS-Anteil kann von einer Vermischung dieser statistischen Segmente mit PS-Außenblöcken ausgegangen werden. Dabei handelt es sich, in Übereinstimmung zu den von Matsen vorgenommenen Untersuchungen des Phasenseparationsverhaltens von asymmetrischen ABA Triblockcopolymeren,^{46/} um kurze PS-Außenblöcke des asymmetrischen Sternblockcopolymers S1. In Anbetracht dieser Ergebnisse muss die Elastomerphase als sehr molekular heterogen angesehen werden.

Außer einer Abnahme des Niveaus der $\tan \delta$ Kurve in dem Bereich zwischen dem $T_{g,E-1}$ bis zum $T_{g,PS}$ -Peak aufgrund der Minderung der Menge von S1 im untersuchten Probenvolumen, zeigt der Verlauf der $\tan \delta$ Kurve des S1 / aPS₅₁ Blends prinzipiell keine ausgeprägten Veränderungen gegenüber dem Verlauf der $\tan \delta$ -Kurve von S1. Die Peaklagen der Glasübergangstemperatur $T_{g,PS}$ und $T_{g,E-2}$ bleiben gleichfalls unverändert. Hingegen nimmt $T_{g,E-1}$ leicht um ~ 10 K auf 13°C ab. Diese Abnahme ist die Folge der Separation einiger kurzer PS-Außenblöcke aus der Elastphase und deren Einmischung in die Hartphase.

Mit der Zunahme der Molmasse des anionischen Polystyrols von $51 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bilden sich in der $\tan \delta$ Kurve nicht mehr zwei Peaks, sondern nur noch ein einziger Peak für die elastomere Phase aus. Die Glasübergangstemperatur der Elastphase des S1 / aPS₁₀₀ Blends ist bei -20°C . Dieser $T_{g,E-3}$ -Peak liegt somit mit $\sim 30 \text{ K}$ über dem Peak, der für ein statistisches PS-co-PB Copolymer mit einem PS-Anteil von 40 Masse-% – dem Polystyrolanteil des Elastblockes von S1 – erwartet werden würde. Dies bedeutet, dass in der Weichphase des S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ sich mehr kurze PS-Außenblöcke als bei S1 und dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ befinden. Auf Basis der Messergebnisse der DMTA-Untersuchungen, der molekularen Größen von S1 und der Gleichung von Fox^{194/} lässt sich der auf die Weichphase bezogene Anteil der kurzen PS-Außenblöcke, welche in der Elastphase vorliegen, mit $\sim 30 \text{ Masse}\%$ gut abschätzen. Durch diese starke Einbindung der kurzen PS-Außenblöcke in die Weichphase ist die Heterogenität der Weichphase von S1, die sich bei den DMTA-Untersuchungen von S1 und dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ durch die Ausbildung von zwei $T_{g,E}$ -Peaks äußert, bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ nicht feststellbar.

Im Gegensatz zu S1 sowie den S1 / aPS₅₁ und S1 / aPS₁₀₀ Blends besitzt das S1 / aPS₃₂₃ Blend nicht mehrere Glasübergänge, sondern vielmehr einen allmählichen Anstieg der $\tan \delta$ -Kurve von -60°C – dem Beginn der Anstiege bei den $T_{g,E-1}$ - und $T_{g,E-3}$ -Peaks – bis zum $T_{g,PS}$ -Peak. Dabei treten zwei kleine Schultern bei -11°C und 39°C auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass in der Weichphase des S1 / aPS₃₂₃ Blends ein beträchtlicher Teil der kurzen PS-Außenblöcke mit den beiden Segmenten des Elastomerblockes vermischt vorliegen. Der Anteil dieser kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase ist viel größer als bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend, weshalb man im Fall der elastomeren Phasen des S1 / aPS₃₂₃ Blends von einer ausgeprägten Mischphase sprechen kann.

Auf der Basis der Ergebnisse der TEM- und DMTA-Untersuchungen können für die Blends die in der Abb. 6-6 schematisch dargestellte Konformationen der unterschiedlichen Ketten diskutiert werden. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den $\tan \delta$ Kurven von S1 und des S1 / aPS₅₁ Blends kann ein ähnliches Segregationsverhalten zwischen den Blöcken bei dem Sternblockcopolymer und dem Blend angenommen werden. Folglich liegen in der Hartphase des Blends neben den aPS₅₁-Ketten gleichzeitig viele kurze und lange PS-Außenblöcke von S1 vor. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass in der Hartphase des Blends, im Verhältnis zu den langen PS-Außenblöcken, mehr kurze, äußere PS-Blöcke als in den gyroidartigen Hartdomänen von S1 vorhanden sind. Veranlasst durch ein $r_{A,l} = 0,84$ befinden sich die aPS₅₁-Ketten, typisch für Blends mit einem $r_A < 1$, zwischen den langen

PS-Außenblöcken. Hingegen nehmen die kurzen PS-Blöcke, wegen eines $r_{A,k} = 4,9$, einen möglichst großen Abstand zu den aPS₅₁-Ketten in der gemeinsamen Phase ein.

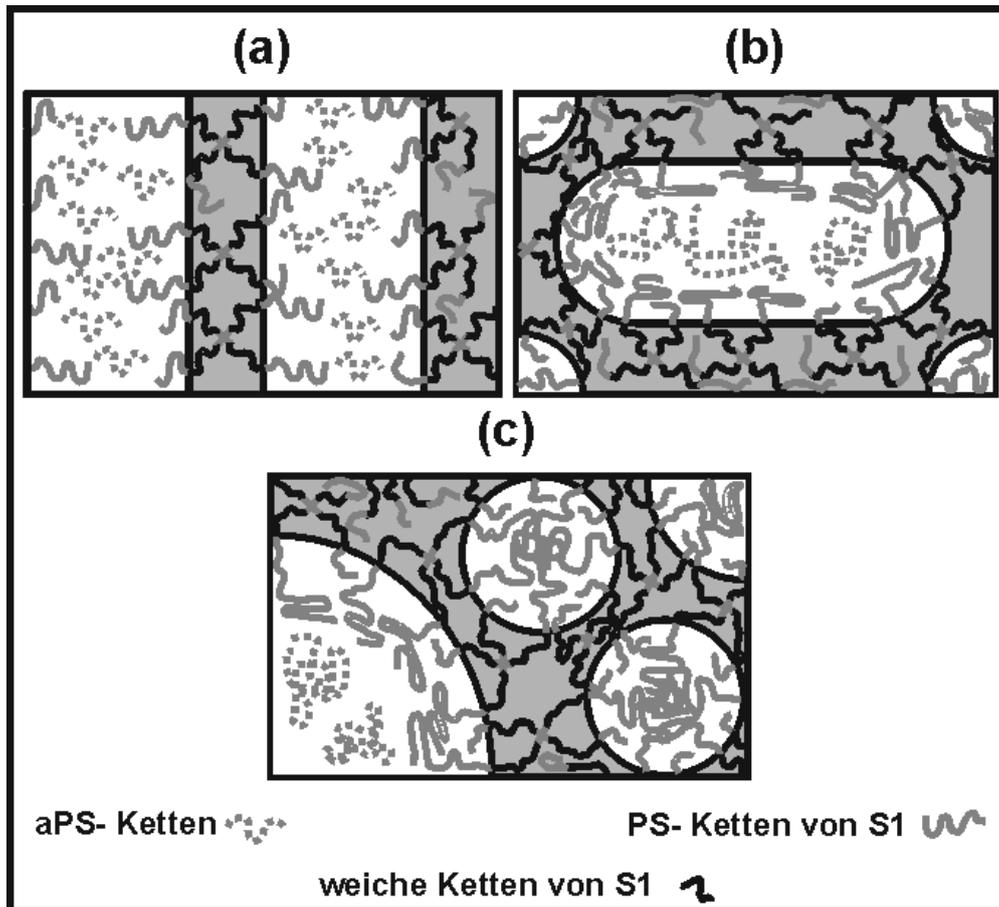


Abb. 6-6: Schematische Darstellung der Phasenseparation bei dem verpressten S1 / aPS Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ (a), aPS₁₀₀ (b) und aPS₃₂₃ (c)

Angesichts einer sehr großen Anzahl unterschiedlich langer Blockcopolymerblöcke in einer Phase muss, ohne den „cosurfactant“ Effekt (siehe Abb. 2-8 im Kapitel 2.3.1), eine sehr ungleichmäßige Segmentverteilung und somit ein großes, unausgefülltes Volumen vorhanden sein. Wie groß das unausgefüllte Volumen bzw. wie stark die Wirkung des „cosurfactant“ Effektes bei S1 ist, wird durch die Berechnung der theoretischen PS-Lamellendicke eines binären, mischbaren Blockcopolymerblends unter der Verwendung der Gleichungen (2.16) und (5.1) ersichtlich. Dabei besitzt ein solches fiktives Blockcopolymerblend ein vergleichbares Verhältnis von kurzen und langen PS-Außenblöcken von 3:1 und einen ähnlichen Hartphasenanteil (ϕ_H) sowie das gleiche Molmassenverhältnis zwischen den unterschiedlich langen PS-Blöcken wie S1. Die theoretische Lamellendicke dieses fiktiven Blockcopolymerblends ist mit 19 nm identisch mit der experimentell bestimmten Lamellendicke des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁. Dies bedeutet, es findet praktisch keine Schwellung der Hartphase statt und die aPS₅₁-Ketten füllen das gesamte unausgefüllte Volumen aus.

Dadurch stabilisieren die aPS₅₁-Ketten die nach dem Hartphasenanteil (ϕ_H) von S1 zu erwartende Lamellenmorphologie.

Ein ähnliches Verhalten konnte schon teilweise bei der Gleichgewichtsmorphologie des S1 / aPS₂₁ Blends im Bereich I beobachtet werden. Dieses Verhalten der aPS₅₁-Ketten bei dem Blend ist in Übereinstimmung mit dem Phasenseparationsverhalten bei Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit einem $r_A \leq 1$ und einer komplizierten Morphologie.^{/27/, /83/, /84/}

Diese Blends sind nur in der Lage, diese komplizierten Morphologien auszubilden, da das Homopolymer das durch die ungleichmäßige Domänendickenverteilung der komplizierten Morphologie hervorgerufene Ungleichgewicht bei der Konformationsentropie beseitigt.^{/27/}

Wie die DTMA-Untersuchung des S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ zeigte, liegen die kurzen PS-Außenblöcke in der Elast- sowie in der Hartphase vor. Dabei nehmen die kurzen PS-Außenblöcke in den Inklusionen, wie bei dem S1 / aPS₅₁ Blend, einen möglichst großen Abstand zu den aPS₁₀₀-Ketten ein. Die kurzen Blöcke sind alle nah an der Phasengrenzschicht. Aufgrund des Molmassenverhältnisses $r_{A,l} = 1,6$ haben die langen PS-Außenblöcke ebenfalls einen großen Abstand zu den aPS₁₀₀-Ketten. Somit sind die PS-Inklusionen in zwei Bereiche unterteilt. In den PS-Inklusionen werden die aPS₁₀₀-Ketten von den kurzen und langen PS-Außenblöcken von S1, welche sich nahe der Grenzfläche befinden, eingeschlossen. Diese Kettenanordnung ähnelt der Kettenkonformation von Blockcopolymer / Homopolymer Blends im „dry brush“ Regime, im speziellen dem Aufbau von vesiclesartigen Strukturen. Infolge der Separation innerhalb der PS-Inklusionen wird das Separationsverhalten der PS-Segmente, im Gegensatz zu dem S1 / aPS₅₁ Blend, nicht durch die aPS-Ketten beeinflusst. Somit wirken die aPS₁₀₀-Ketten auch nicht als Füller zur Beseitigung der ungleichen Segmentverteilung bei den unterschiedlich langen PS-Außensegmenten von S1. Deshalb kann der ungleichen Segmentverteilung nur durch eine Krümmung der Phasengrenzschicht in Richtung der PS-Blöcke entgegen gewirkt werden. Die so gekrümmte Phasengrenzschicht schließt die aPS₁₀₀-Ketten und die PS-Außenblöcke des S1 mit einer möglichst geringen Streckungsenergie ein.

Eine ähnliche Situation bei der Kettenkonformation in den PS-Inklusionen, wie bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend, kann auch bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend mit 40 Masse-% aPS₃₂₃ diskutiert werden. Im Gegensatz zu dem S1 / aPS₁₀₀ Blend sind aber weniger PS-Außenblöcke in den PS-Inklusionen und dafür mehr in der Elastphase. Aufgrund der Zweiteilung der PS-Inklusionen kann eine mögliche Zunahme der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den PS-Blöcken von S1 und den aPS₃₂₃-Ketten nicht als Ursache dafür angesehen werden.

Vielmehr ist die Separation der PS-Außenblöcke die Folge der Abhängigkeit des Fadenendabstandes (r) des aPS von dessen Molmasse.

Der Fadenendabstand vom aPS₃₂₃, der sich aus dem Gyrationradius (R_g), dem Polymerisationsgrad (N_i) und der Konstanten β^* mittels der Gleichungen

$$\langle R_g^2 \rangle = \beta N_i \quad (6.2)$$

und

$$\langle r^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \quad (6.3)$$

ermitteln lässt, ist mit 38 nm rund zweimal größer als bei aPS₁₀₀ ($r = 21$ nm). Aus dem größeren Fadenendabstand des aPS₃₂₃ resultiert nun eine geringere Krümmung der Fläche, die das Polymerknäuel einschließt. Aufgrund der geringeren Flächenkrümmung und der Tatsache, dass der „cosurfactant“ Effekt von der Anzahl der unterschiedlichen Blöcke abhängig ist, separiert ein Teil der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke aus den PS-Inklusionen des S1 / aPS₃₂₃ Blends, um die geringere Krümmung der Phasengrenzschicht bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend zu realisieren. Die so separierten PS-Blöcke von S1 bilden, wie oben angeführt, die kleinen sphärischen Hartdomänen und befinden sich in der Weichphase, wodurch der Anteil der Weichphase bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend gegenüber bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend vergrößert wird.

Die Aussage, dass die Größe des Polymerknäuels über die Flächenkrümmung die Segregation der PS-Blöcke des S1 in den Blends bestimmt, wird noch von dem beobachteten Einfluss der Molmassenverteilung auf die Ausbildung der *Tropfenmorphologie* unterstützt. Obwohl die beiden Polystyrole rPS₂₇₀ und aPS₃₂₃ ähnliche mittlere Fadenabstände (35 nm und 38 nm) aufweisen sowie zu ähnlichen Molmassenverhältnissen ($r_{A,k}$, $r_{A,k}$) und Phasenseparationsverhalten bei den entsprechenden S1 / PS Blends führen (vergleiche Abb. 6-5 und Abb. A- 5), besitzt das S1 / rPS₂₇₀ Blend kleinere PS-Inklusionen ($\bar{d}_{PS} = 42$ nm) als das S1 / aPS₃₂₃ Blend. Dies ist auf die sehr große Größenverteilung der Polymerknäuels bei dem rPS₂₇₀ und die damit verbundene größere Anzahl von kleineren Polymerknäuels zurückzuführen.

Neben dem Molmassenverhältnis r_A ist der Gewichtsanteil des Homopolymers der zweite wichtige Parameter bei der Morphologiebildung in Blockcopolymer / Homopolymer Blends. Die Entwicklung der PS-Inklusionsgrößen bzw. der Netzwerkstruktur bei den *Tropfenmorphologien* der S1 / aPS₁₀₀ und S1 / aPS₃₂₃ Blends erfolgt dabei unter der Bedingung, dass die Krümmung der Phasengrenzfläche zur Bewahrung der Konformation der PS-Außenblöcke

* $\beta = 2,81$ für ein Polystyrol mit einem M_w zwischen $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $1000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1/195/}$

mit der niedrigsten Streckungsenergie vorliegen muss. Aus diesem Grund muß bei einer Zunahme des aPS-Gewichtsanteils und somit einer Vergrößerung des Volumens der Inklusionen, die Krümmung der Phasengrenzfläche abnehmen. Dies kann nur durch die Segregation eines Teiles der ungleichen PS-Außenblöcke aus den Inklusionen geschehen. Diese Situation wurde bei den S1 / aPS₁₀₀ und S1 / aPS₃₂₃ Blends mit der *Tropfenmorphologie* beobachtet. Bei beiden Blendsystemen segregieren mit zunehmendem aPS-Gewichtsanteil im Blend ein zunehmender Teil der äußeren PS-Blöcke des S1 aus den Inklusionen und vermischen sich mit den elastomeren Segmenten des S1, wodurch die Glasübergänge der Weichphase verändert werden (Abb. 6-7). Diese Veränderungen umfassen die Ausbildung von unterschiedlichen Glasübergängen der Weichphase, wie beim S1, und die Verschiebung von Glasübergängen der Weichphase.

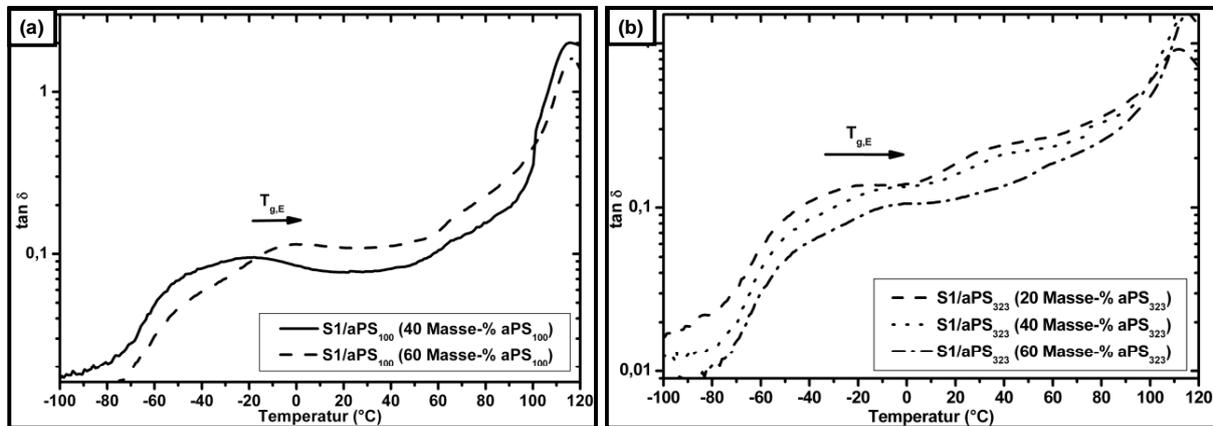


Abb. 6-7: $\tan \delta$ Kurven der S1 / aPS₁₀₀ und S1 / aPS₃₂₃ Blends in Abhängigkeit vom aPS-Anteil; (a) S1 / aPS₁₀₀ Blend, (b) S1 / aPS₃₂₃ Blend

Aufgrund des dargelegten Phasenseparationsverhaltens der S1 / aPS Blends mit Tropfenmorphologie in Abhängigkeit von r_A und dem aPS-Gewichtsanteil kann behauptet werden, dass durch die Variation der Phasengrenzflächenkrümmung aufgrund der Veränderung von r_{PS} die Netzwerkstruktur bis hin zu deren Auflösung bestimmt wird. Dies ist möglich, da bei einem konstanten Volumenanteil des Sternblockcopolymeren und somit der, die Inklusionen umschließenden, Weichphase eine modifizierte Krümmung der Phasengrenzfläche das eingeschlossene Volumen bestimmt. Bei dieser Betrachtung darf aber nicht außer acht gelassen werden, dass die asymmetrischen Sternblockcopolymeren eine Mischung von unterschiedlichen Blockcopolymeren sind und somit lokal unterschiedliche Phasengrenzflächenkrümmungen auftreten.

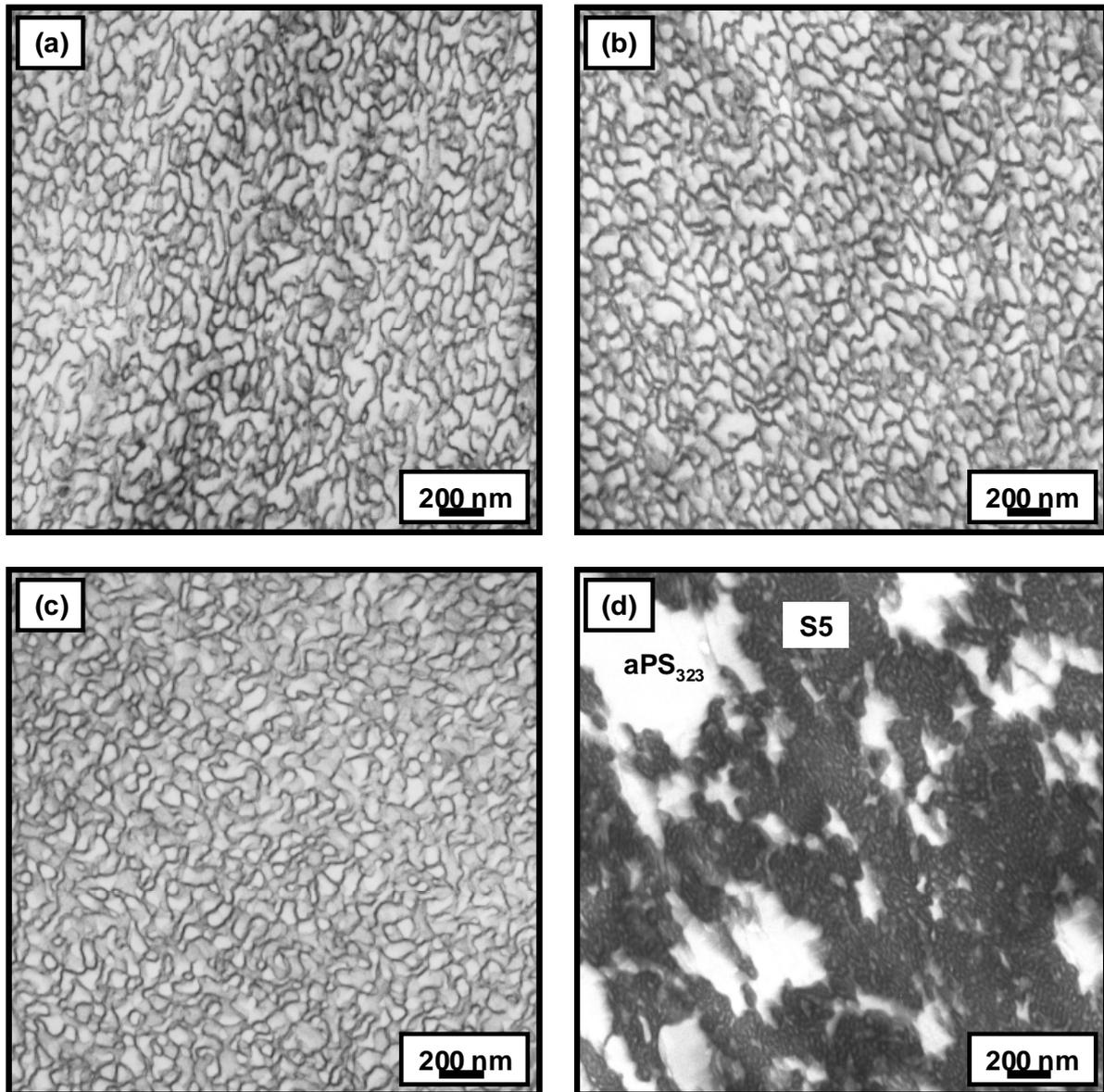


Abb. 6-8: Ausbildung der Tropfenmorphologie bei den S2 / aPS₃₂₃ (a), S3 / aPS₃₂₃ (b) und S4 / aPS₃₂₃ Blends (c) mit 40 Masse-% aPS₃₂₃ sowie einer Makrophasenseparation der Blendkomponenten in dem S5 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ (d)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch die verarbeitungsbedingte Morphologie und das Phasenseparationsverhalten von Blends aus aPS₃₂₃ und den asymmetrischen Sternblockcopolymeren S2, S3 und S4 untersucht (DMTA-Spektren der entsprechenden Sternblockcopolymeren und deren Blends mit aPS₃₂₃ sind in der Abb. A-10 des Anhangs angeführt). Dabei zeigte sich, dass diese Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃ ebenfalls eine *Tropfenmorphologie* ausbilden (Abb. 6-8). Diese *Tropfenmorphologien* unterscheiden sich voneinander. So weist die *Tropfenmorphologie* des Blends mit S2, welches den gleichen prinzipiellen molekularen Aufbau wie S1 besitzt, unförmige PS-Inklusionen auf (Abb. 6-8 (a)). Gleichzeitig ist die dünne, elastomere Phase an vielen Stellen unterbrochen und ähnelt somit der *Tropfenmorphologie* des S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 60 Masse-% aPS₁₀₀, bei dem sich die Netzwerkstruktur beginnt

aufzulösen. Die Ausbildung dieser *Tropfenmorphologie*, anstelle einer *Tropfenmorphologie* ähnlich der des S1 / aPS₃₂₃ Blends, ist auf das kleinere r_{PS} des S2 und somit geringeren Krümmung der Phasengrenzschicht bei den S2 / aPS₃₂₃ Blends zurückzuführen (siehe Tab. 4-1), wodurch die oben getroffene Annahme bzgl. der Entwicklung der Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von der Phasengrenzflächenkrümmung gestützt wird.

Die geringere Krümmung der Phasengrenzschicht bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend müsste ebenfalls ein größeres, eingeschlossenes Volumen und somit größere PS-Inklusionen als bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend bedingen. Jedoch ist dies nicht der Fall, sondern die PS-Inklusionen sind mit einer mittleren Dicke von 42 nm viel kleiner. Eine mögliche Erklärung dafür ist die größere Molmasse der kurzen PS-Außenblöcke des S2 ($M_n \sim 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch alle PS-Außenblöcke in der Hartphase und nicht in der Weichphase vorhanden sind. Dadurch vergrößert sich der Anteil der PS-Außenblöcke, welche das anionische Polystyrol umgeben, auf das Maximum. Dabei haben die zusätzlichen PS-Außenblöcke eine zu der Wirkung der r_{PS} -Minderung gegenläufigen Effekt.

Im Gegensatz zu dem S2 / aPS₃₂₃ Blend liegt eine vorwiegend kontinuierliche Weichphase bei den S3 / aPS₃₂₃ und S4 / aPS₃₂₃ Blends vor. Die mittlere Domänendicke der PS-Inklusionen ist bei dem S3 / aPS₃₂₃ Blend mit 46 nm und bei dem S4 / aPS₃₂₃ Blend mit 40 nm in der gleichen Größenordnung, wie bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend. Die S3 / aPS₃₂₃ und S4 / aPS₃₂₃ Blends haben mit 8,4 und 10 ein viel größeres r_{PS} als das S2 / aPS₃₂₃ Blend, wodurch die Phasengrenzflächenkrümmung verstärkt wird. Die besonders große Phasengrenzflächenkrümmung führt somit bei dem S4 / aPS₃₂₃ Blend partiell zu einer wurmartigen Form der PS-Inklusionen, ähnlich dem Erscheinungsbild der Inklusionen bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 40 Masse-% aPS₁₀₀.

Gegenüber den Blends mit den asymmetrischen Sternblockcopolymeren bildet sich bei den Blends mit dem symmetrischen Sternblockcopolymer und 40 Masse-% aPS₅₁ und einem r_a von 3,4 die *Tropfenmorphologie* nicht aus. Die Morphologie des verpressten S5 / aPS₅₁ Blends ist, wie im Gleichgewicht, durch die Makrophasenseparation der beiden Blendkomponenten gekennzeichnet (vergleiche Abb. 6-8 (d) mit Abb. A-11). Dies bedeutet für Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends mit einer Makrophasenseparation im Gleichgewichtszustand, dass für die Ausbildung der verarbeitungsinduzierten *Tropfenmorphologie* die Asymmetrie der PS-Außenblöcke existenziell ist.

Die mit der molekularen Asymmetrie verbundene Konformation der PS-Außenblöcke ermöglicht zusammen mit der resultierenden Krümmung der Phasengrenzschicht die Einbindung des Homopolystyrols in die Hartphase der Sternblockcopolymeren und somit die Vermeidung

der Makrophasenseparation sowie der damit verbundenen Ausbildung von Grenzflächen zwischen den Blendkomponenten. Dadurch wird die Grenzflächenenergie in diesem Blendsystem entscheidend gemindert. Diese Minderung stellt die eigentliche Triebkraft für die Ausbildung der *Tropfenmorphologie* in verpressten Blends dar.

6.2.2 Triblockcopolymerblends

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Ausbildung einer neuartigen, diskontinuierlichen *Tropfenmorphologie* bei verpressten Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends beschrieben. Dabei konnten die molekulare Asymmetrie von Sternblockcopolymeren sowie die Makrophasenseparation der Blendkomponenten im Gleichgewicht als die wesentlichen Voraussetzungen für die Bildung dieser *Tropfenmorphologie* angeführt werden. Resultierend aus der Formulierung dieser Bedingung stellt sich die Frage nach deren Übertragbarkeit und somit nach deren Allgemeingültigkeit für die Ausbildung einer *Tropfenmorphologie* bei anderen Blockcopolymer / Homopolymer Blendsystemen.

Im folgenden Kapitel soll nun speziell ein Beitrag zur Beantwortung der Voraussetzungen von Seiten der molekularen Architektur der Blockcopolymerkomponenten anhand der Diskussion des Phasenseparationsverhaltens sowie der Morphologieausbildung von verpressten Blockcopolymer / Polystyrol Blends mit linearen Triblockcopolymeren geleistet werden. Dafür wurden Blends aus dem Polystyrol rPS₂₇₀ sowie den linearen Triblockcopolymeren L1 und L2 hergestellt. Trotz unterschiedlicher molekularer Symmetrie sind diese beiden Triblockcopolymeren miteinander mischbar, wodurch neben dem Einfluss der Asymmetrie der Triblockcopolymeren auch die Beeinflussung durch das Verhältnis der Anzahl der verschiedenen langen PS-Blöcke auf das Phasenseparationsverhalten und die Morphologie studiert werden konnte. Bevor jedoch das Phasenseparationsverhalten und die Morphologieausbildung dieser Triblockcopolymer / Polystyrol Blends dargelegt werden kann, wird vorher die Morphologieausbildung bei den Triblockcopolymeren L1 und L2 sowie deren binären Blends diskutiert.

a.) Binäre Triblockcopolymerblends

Auf der Basis des klassischen Phasendiagramms müsste das asymmetrische Triblockcopolymer L1, das einen ähnlichen molekularen Aufbau wie die Arme von S1 hat, bei einem PS-Gehalt von 74 Masse-% eine Zylindermorphologie mit PS-Zylindern und eine weiche Matrix ausbilden. Demgegenüber besitzt L1 aber eine Lamellenmorphologie (Abb. 6-9). Die Ausbildung von Lamellen- anstelle von Zylinderstrukturen ist vornehmlich auf den sehr

großen Anteil von PS in dem statistischen Mittelblock ($\phi_{PS-el} \sim 46$ Masse-%), der wie bei S1 aus zwei statistischen Copolymerabschnitten mit unterschiedlichen PS-Anteilen besteht (siehe Abb. 4-1), zurückzuführen. Durch die Synthese dieses statistischen Mittelblocks beträgt der Hartphasenanteil (ϕ_H) von L1 auf der Basis der Molmassen der Hart- und Elastblöcke nur ~ 51 Masse-%. Aufgrund dessen würde sich L1 in der Mitte des Stabilitätsbereiches der Lamellenmorphologie befinden. Die charakteristischen, morphologischen Kenngrößen von L1 sind, wie diese von L2 und den binären Triblockcopolymerblends aus L1 und L2, in der Tab. 6-1 aufgeführt.

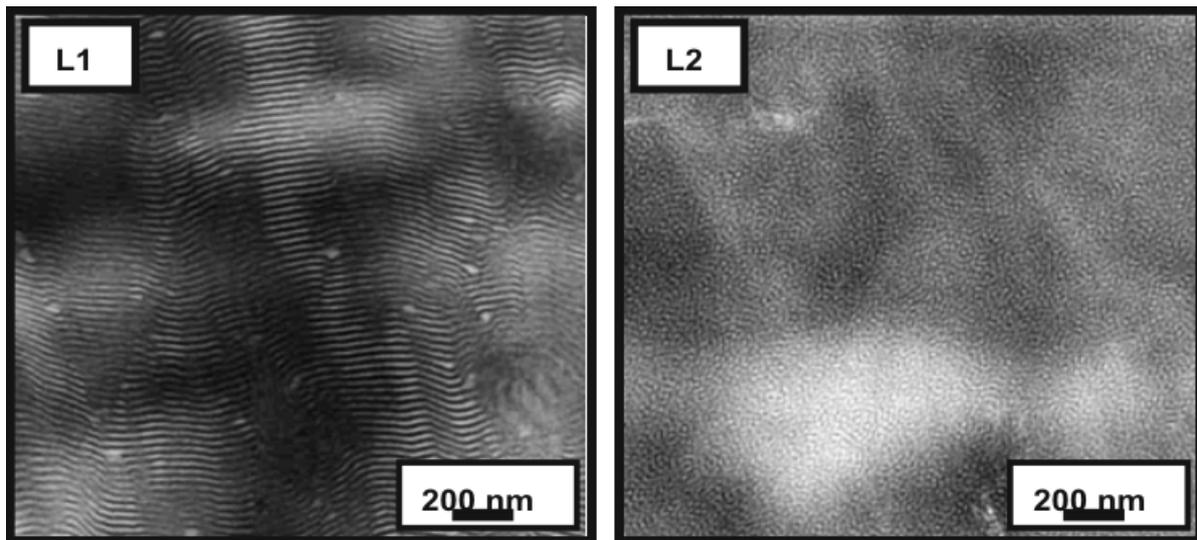


Abb. 6-9: Morphologie der verpressten Triblockcopolymer L1 und L2

Auch bei dem symmetrischen Triblockcopolymer L2 kann eine Beeinflussung der mikrophasenseparierten Strukturen durch einen ähnlich großen PS-Anteil in dem statistischen Mittelblock ($\phi_{PS-el} \sim 49$ Masse-%), wie bei L1, als für die Morphologie bestimmend angesehen werden. ϕ_H ist mit 32 Masse-% in dem Bereich der klassischen TPE's. Im Gegensatz zu den klassischen TPE's weist LN4 jedoch keine hexagonal geordnete Zylindermorphologie auf, sondern eine Morphologie, bei der wurmartige PS-Domänen statistisch verteilte physikalische Netzwerkstellen in einer Matrix aus einem statistischen PS-co-PB Copolymer bilden. Das Fehlen einer geordneten Struktur impliziert das Vorhandensein von schwach separierten Phasen.^{/89/, /196/} Gleichfalls typisch für die Ausbildung einer schwach entmischten Morphologie sind die diffusen bzw. breiten Grenzschichten zwischen den wurmartigen Nanostrukturen und der Matrix sowie die Unterdrückung von T_{ODT} .^{/197/}

Durch die Zugabe von L2 zu L1 verändert sich die Morphologie in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung allmählich von einer Lamellenmorphologie zu einer Morphologie mit wurmartigen PS-Domänen und einer kautschukartigen Matrix (Abb. 6-10). Dabei können lamellare Strukturen noch in dem Blend BL1 mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% beobach-

tet werden. Bei diesem L2-Anteil ist der Hartphasenanteil (ϕ_H) mit 47 Masse-% nur geringfügig kleiner als bei dem reinen Triblockcopolymer L1. Nimmt der Anteil der Hartphase durch die Reduzierung des L1-Anteiles weiter ab, liegen bei dem Blend mit 30 Masse-% L2 erst bikontinuierliche sowie zylindrische Mikrostrukturen nebeneinander und anschließend bei dem Blend BL2 die bikontinuierlichen Mikrostrukturen alleine vor. Die bikontinuierliche Morphologie bei dem Blend mit 40 Masse-% L2 erscheint überraschenderweise bei einem ϕ_H von ~ 43 Masse-%. Dieser ϕ_H ist um rund 10 Masse-% größer als bei konventionellen Blockcopolymeren mit einer ähnlichen Morphologie.

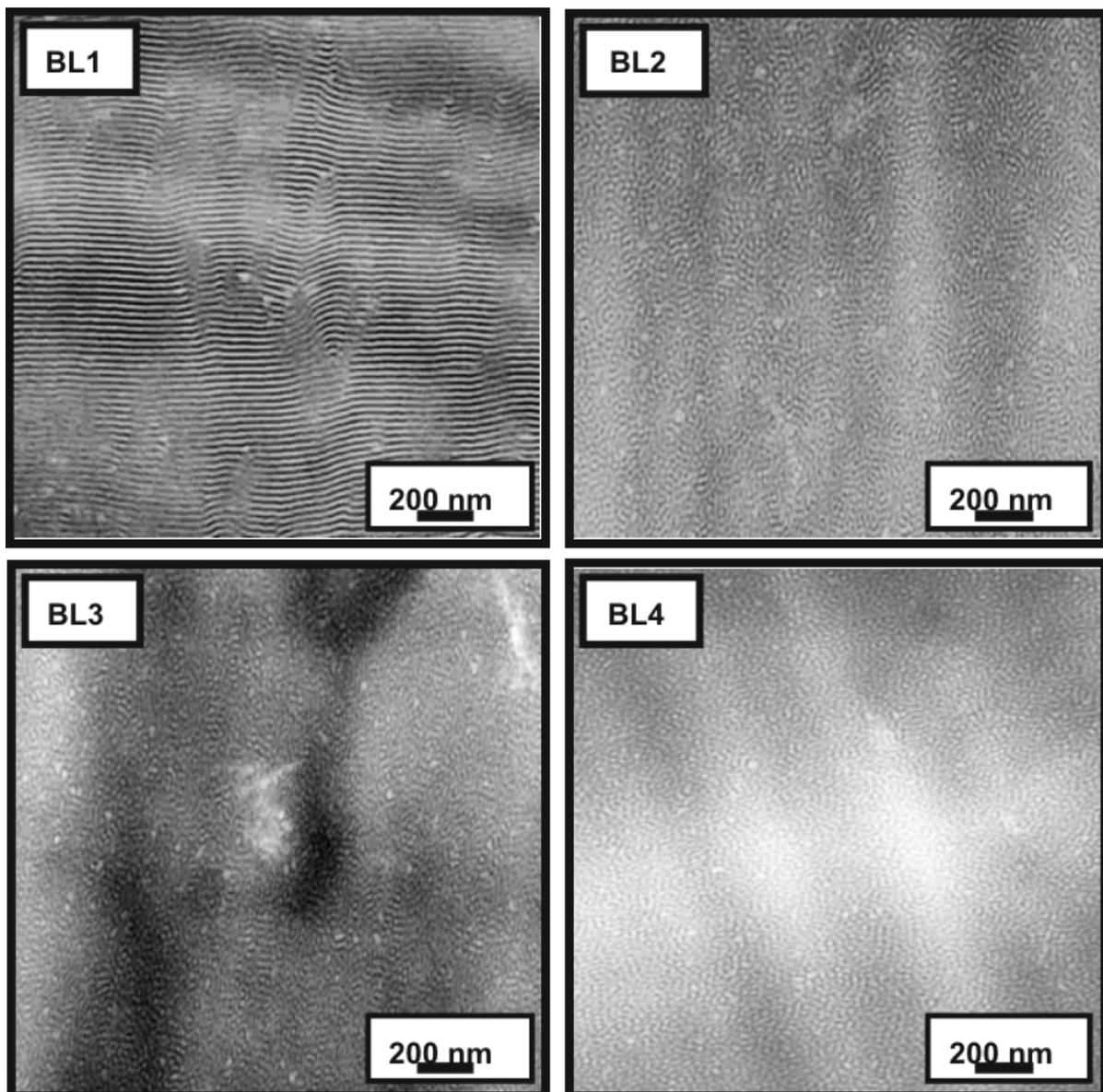


Abb. 6-10: Morphologie der verpressten, binären Triblockcopolymerblends BL1, BL2, BL3 und BL4

Die bikontinuierliche Morphologie von BL2 ist durch eine gewisse Ähnlichkeit mit der gyroidartigen Morphologie des verpressten Sternblockcopolymeres S1 gekennzeichnet. An dieser Stelle kann aber nicht dargelegt werden, ob es sich bei dieser bikontinuierlichen Morphologie

wirklich um eine gyroid Morphologie handelt, da für eine definierte Beurteilung von bikontinuierlichen Blockcopolymermorphologien noch zusätzlich Röntgenkleinwinkeluntersuchungen nötig wären. Nach dem Überschreiten der symmetrischen Zusammensetzung der L1 / L2 Blends liegen in dem Blend BL3 mit einem L2-Anteil von 60 Masse-% kurze zylindrische PS-Mikrostrukturen in einer kautschukartigen Matrix vor. Durch die Verarbeitung der Blends mit einem L2-Anteil von 0 Masse-% bis 60 Masse-% besitzen deren mikrophasenseparierte Strukturen entweder eine Vorzugsorientierung über einen makroskopischen (Bsp. L1) oder einen mesoskopischen Bereich (Bsp. BL3). Diese Orientierung geht verloren bei einer Verringerung des L1-Anteiles unter 20 Masse-%.

Bei dem Blend BL 4 mit 80 Masse-% L2 und einem ϕ_H von 36 Masse-% bildet sich, wie bei L2, eine ungeordnete, wurmartige Morphologie aus. Die beschriebenen Veränderungen der Morphologie der L1 / L2 Blends in Abhängigkeit vom L2-Anteil gehen einher mit einer geringfügigen Abnahme von \bar{d}_{PS} (Tab. 6-1), welche aufgrund der Entwicklung des mittleren M_w der PS-Ketten in dieser Phase zu erwarten ist. Aus der allgemeinen Tendenz von \bar{d}_{PS} sticht der Wert von \bar{d}_{PS} des Blends mit 30 Masse-% L2 hervor. Auf die möglichen Gründe dafür wird in diesem Abschnitt später eingegangen.

Tab. 6-1: Charakteristische, morphologische Kenngrößen der unterschiedlich mikrophasenseparierten Strukturen in den Triblockcopolymeren L1 und L2 sowie deren Blends; \bar{d}_{el} wurde aus und \bar{d}_{PS} berechnet \bar{l}_p

	L2- Anteil (%)	Morphologie	\bar{d}_{PS} (nm)	\bar{d}_{el} (nm)	\bar{l}_p (nm)
L1	0	lamellare Mikrostrukturen	15	13	28
BL1	20		12	14	26
	30	bikontinuierliche [#] und zylindrische ^{##} Mikrostrukturen	16 [#] / 16 ^{##}		27 [#] / 34 ^{##}
BL2	40	bikontinuierliche Mikrostrukturen	12		19
BL3	60	kurze zylindrische Hartdomänen umgeben von einer Elastphase	10		24
BL4	80	wurmartige Hartdomänen umgeben von einer Elastphase	11		26
L2	100		9		21

Die Morphologieausbildung von verpressten L1 / L2 Triblockcopolymerblends wurde in der jüngeren Vergangenheit auch in Veröffentlichungen von Weidisch et al. diskutiert.^{/196/, /198/} Die Herstellung der für diese Studien verwendeten Blends unterschied sich von der für die vorliegende Arbeit nur insofern, dass für die Mischungsherstellung anstelle eines Laborkneters ein Walzwerkzeug verwendet wurde. Andere Verarbeitungsbedingungen, wie Presstemperatur oder -zeit, waren vergleichbar. In den von Weidisch et al. untersuchten Blends konnten ebenfalls lamellare, zylindrische und wurmartige Mikrostrukturen gefunden werden. Das Erschei-

nen einer bikontinuierlichen Morphologie wurde von den Autoren nicht beschrieben. Aufgrund des Fehlens dieser bikontinuierlichen Mikrostrukturen besitzt die Morphologie mit PS-Zylindern einen größeren Stabilitätsbereich (40 Masse-% – 60 Masse-% L2) als bei den in dieser Arbeit untersuchten L1 / L2 Blends. Des Weiteren sind bei *Weidisch et al.* die Stabilitätsgrenzen der Lamellenmorphologie als auch der wurmartigen Mikrostrukturen in Richtung einer symmetrischeren Blendzusammensetzung verschoben.

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zu den von *Weidisch et al.* untersuchten Blends liegt bei dem Blend mit 30 Masse-% L2 vor. Im Gegensatz zu dem von *Weidisch et al.* untersuchten Blend, das eine einheitliche Lamellenmorphologie besitzt, ist die Morphologie des für diese Arbeit hergestellten Blends durch eine gleichzeitige Mikrophasenseparation von unterschiedlichen Strukturen gekennzeichnet. Wie in der Abb. 6-11 zu sehen ist, liegen bikontinuierliche und zylindrische Strukturen in lokalen Bereichen mit einer Größenordnung im Bereich der Mikrostrukturen nebeneinander in diesem Blend vor. Eine solche Ausbildung von koexistierenden Mikrostrukturen auf einer mesoskopischen Ebene wurde schon bei den Gleichgewichtsmorphologien der L1 / L2 Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 35 Masse-%.^{/190/} sowie bei binären PS / PI Diblockcopolymerblends, deren Diblockcopolymer ebenfalls stark unterschiedliche Zusammensetzungen und eine ähnliche Molmasse aufwiesen,^{/78/} gefunden.

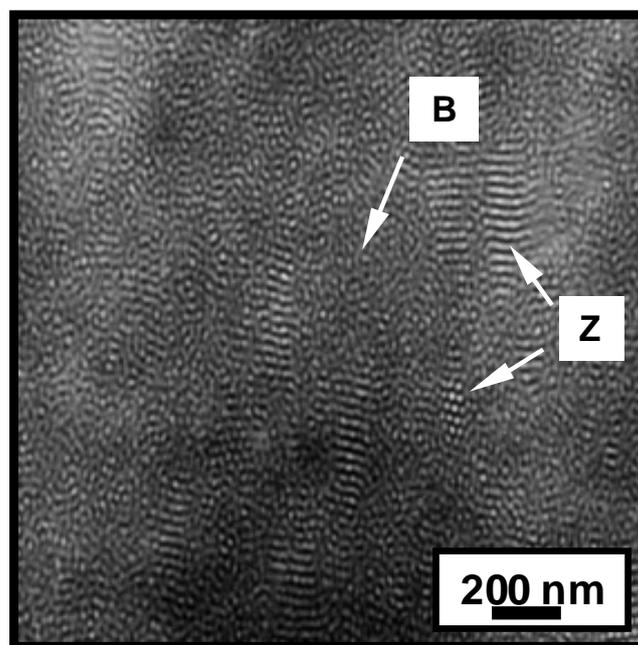


Abb. 6-11: Morphologie des verpressten binären L1 /L2 Triblockcopolymerblends mit 30 Masse-% L2; die bikontinuierlichen Strukturen werden durch ein B und die Zylinderstrukturen durch ein Z gekennzeichnet

Zum heutigen Zeitpunkt gibt es für die Koexistenz von Mikrostrukturen bei Blends aus Blockcopolymeren mit ähnlicher Molmasse und stark voneinander abweichender Zusammensetzung keine eindeutige Begründung. Nur *Spontak et al.* vermuteten als Ursache für die beo-

bachteten Morphologien, dass während der Herstellung der Proben (Lösungsfilme) lokal ungleiche Mischungen der beiden PS / PI Diblockcopolymeren vorliegen. Die räumlich begrenzt ausgebildeten Mikrostrukturen sollen folglich der durch die lokalen Konzentrationen der Blockcopolymerprobe bedingten Gleichgewichtsmorphologien entsprechen.^{/78/} Hingegen kam eine thermodynamisch bedingte Makrophasenseparation für *Spontak* et al. weniger in Betracht. Aufgrund der diskutierten Ursachen für die Morphologieausbildung bei den Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Mischungsinduzierten Separation* sowie bei den binären Blockcopolymerblends mit der „macrophase separation induced by microphase separation“^{/64/, /65/} kann jedoch eine thermodynamisch bedingte Makrophasenseparation nicht für die Ausbildung der unterschiedlichen Mikrostrukturen bei den L1 / L2 Blends ausgeschlossen werden.

Ein Ansatzpunkt für die Annahme einer thermodynamisch bedingten Makrophasenseparation auf mesoskopischer Ebene ist die Abhängigkeit $(\chi N)_C$ von der Zusammensetzung^{/20/, /199/} und das Streben nach einer einheitlichen Raumauffüllung der Mikrostrukturen bei Blockcopolymeren und deren Blends. Allgemein nimmt $(\chi N)_C$ mit einer stärkeren Asymmetrie der Zusammensetzung zu, weshalb bikontinuierliche vor zylindrischen Strukturen mit einer Erhöhung von χN auftreten. Zur Aufrechterhaltung einer uniformen Volumenauffüllung der Hartphase der bikontinuierlichen Mikrostrukturen des L1 / L2 Blends mit 30 Masse-% L2 wird eine bestimmte Anzahl der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke von L1 und L2 benötigt. Aufgrund der Verringerung des Hartphasenanteils mit einem zunehmenden L2-Anteil in den L1 / L2 Blends tendieren die konträren Phasen zu der Ausbildung von Mikrostrukturen mit einer größeren Grenzflächenkrümmung. Da für die Ausbildung der Morphologien von Blends aus Blockcopolymeren mit ähnlicher Molmasse und stark voneinander abweichender Zusammensetzung, wie die L1 / L2 Blends, ebenfalls der „cosurfactant“ Effekt entscheidend ist,^{/200/} ist für die Ausbildung einer bikontinuierlichen Morphologie ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Anzahl der verschieden langen PS-Außenblöcke erforderlich.

Im Fall des L1 / L2 Blends mit 30 Masse-% L2 kann es nun möglich sein, dass für die Ausbildung einer homogenen bikontinuierlichen Morphologie, d.h. einer uniformen Morphologie im gesamten Probenvolumen, nicht die dafür notwendige Anzahl von kurzen und langen PS-Außenblöcken vorliegt. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Anzahl der kurzen PS-Außenblöcke größer (kleiner) ist als die für die Bildung einer homogenen lamellaren (bikontinuierlichen) Morphologie notwendige Anzahl der kurzen PS-Außenblöcke. Aufgrund des Ungleichgewichts bei der Anzahl der unterschiedlichen Ketten für die Bildung einer homogenen Morphologie beginnt mit steigendem χN die Ausbildung derjenigen Mikrostruk-

turen, welche das niedrigste ΔG_m aufweist. Bei dem L1 / L2 Blend mit 30 Masse-% L2 sind dies die bikontinuierlichen Strukturen, da diese bei einem geringeren χN -Wert als die Zylinderstrukturen auftreten.

Beim Fortschreiten der Ausbildung der bikontinuierlichen Strukturen gelangt der Prozess der Mikrophasenseparation an einen Punkt, an dem die vorhandenen PS-Ketten nicht mehr eine konstante Raumauffüllung der bikontinuierlichen Mikrostrukturen gewährleisten können. Die übrig gebliebenen Makromoleküle bilden folglich Mikrostrukturen, bei denen diese grundsätzliche Bedingung des Phasenseparationsverhaltens von Blockcopolymeren und deren Blends aufrecht erhalten werden kann. Bei dem L1 / L2 Blend mit 30 Masse-% L2 sind dies die zylindrischen Mikrostrukturen. Aufgrund der überwiegenden Ausbildung bikontinuierlicher Strukturen in dem L1 / L2 Blend mit 30 Masse-% L2 und der Tatsache, dass mit geringerer PS-Kettenlänge sowie einem größeren Anteil der kurzen PS-Außenblöcke die Grenzflächenkrümmung zunimmt, kann davon ausgegangen werden, dass vorwiegend kurze PS-Außenblöcke die PS-Zylinder bilden.

Diese Annahme wird nicht durch den Vergleich der mittleren Dicke der PS-Phase mit der auf der Basis der Gleichung (2.16) und mittels der, von *Meier* entwickelten Berechnungsgrundlage^{/192/}

$$R = 1,0 \alpha \bar{K} M^{\frac{1}{2}} \# \quad (6.4)$$

bestimmten^{/193/} theoretischen Dicke der PS-Zylinder bestätigt. Die mittlere Dicke der zylindrischen PS-Phase mit 16 nm ist größer als die mit der Berechnungsvorschrift ermittelten Dicke einer hauptsächlich durch kurze Ketten von L1 und L2 gebildeten zylindrischen Hartphase (R liegt zwischen 10 nm und 14 nm). Als Ursache dafür kann die durch *Hashimoto* et al. beschriebene Aufweitung der Domänendimensionen sowie der Langperiode durch den „cosurfactant“ Effekt (siehe Abb. 2-8 im Kapitel 2.3.1) angesehen werden.^{/200/}

Die Vergrößerung der Dimensionen der Mikrostrukturen durch den „cosurfactant“ Effekt liefert nicht nur eine Erklärung für den Unterschied zwischen den theoretisch und experimentell bestimmten Dicken der PS-Phase, sondern gibt auch eine Erklärung für die größeren Werte von \bar{d}_{PS} und \bar{l}_p bei dem Blend mit 30 Masse-% L2 gegenüber den anderen Blends (siehe Tab. 6-1). Eine genaue Berechnung von auf Basis der Berechnungsvorschriften von *Birnshtein* et al.^{/201/ - /205/} ist nicht möglich, da der Anteil der kurzen PS-Außenblöcke für die Ausbildung der zylindrischen Domänen nicht abgeschätzt werden kann.

für die Berechnung für R wurde $\alpha = 1,25$ und $K = 670 * 10^{-3}$ angenommen

Am Ende der Darstellung der Morphologie der L1 / L2 Blends ist noch eine bemerkenswerte Auffälligkeit zwischen der im Gleichgewichtszustand und der infolge der Verarbeitung ausgebildeten Morphologien auszuführen. Die beobachteten Ungleichgewichtsmorphologien – unabhängig von den Unterschieden zwischen den Morphologien der für diese Arbeit und der von Weidisch et al. hergestellten Blends,^{/196/, /198/} – weisen in einem Zusammensetzungsbereich zwischen 15 Masse-% und 60 Masse-% eine Verschiebung der Stabilitätsgrenzen gegenüber den Gleichgewichtsmorphologien^{/190/} in diesem Bereich auf. Diese Verschiebung ist derart, dass die einzelnen Stabilitätsgrenzen nach der Verarbeitung unterschiedlich stark zu größeren L2-Anteilen und somit zu geringeren Hartphasenanteilen verschoben werden.

Wie vorangehend angeführt liegen alle beobachteten Ungleichgewichtsmorphologien der L1 / L2 Blends bei einem viel zu großen ϕ_H . Diese Beobachtung zeigt sich auch bei den Blends, die sich im Gleichgewicht befinden.^{/190/} Wichtige Hinweise auf die Ursachen für die Ausbildung von mikrophasenseparierten Strukturen in den L1 / L2 Blends mit Hartphasenanteilen (ϕ_H), die viel größer als bei konventionellen Blockcopolymeren mit einer ähnlichen Morphologie sind, liefern die Untersuchungen des thermisch-mechanischen Verhaltens. In der Abb. 6-12 (a) ist die aus den $\tan \delta$ -Kurven der Triblockcopolymeren L1 und L2 sowie deren binären Blends (siehe Abb. A-12) ermittelte Glasübergangstemperatur der Elastphase ($T_{g,E}$) dargestellt.

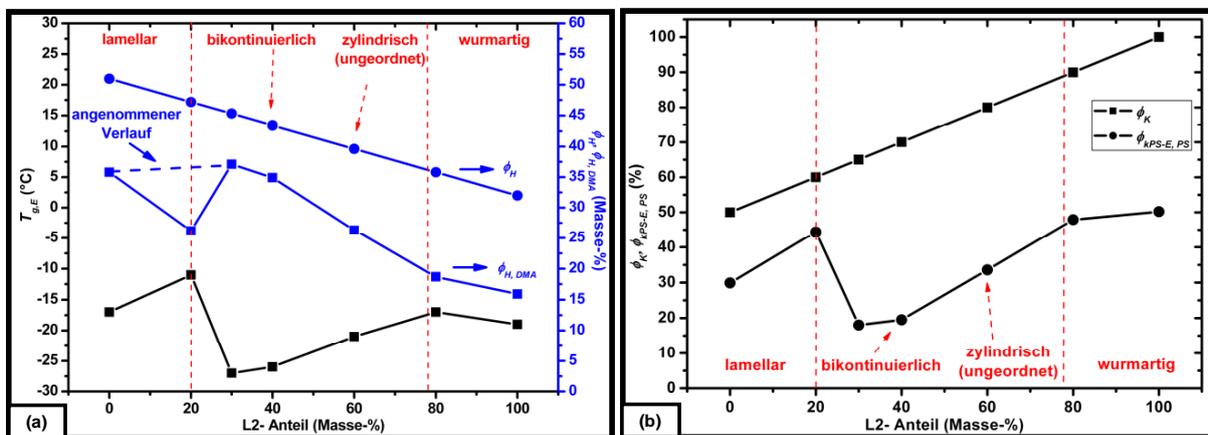


Abb. 6-12: (a) $T_{g,E}$ und $\phi_{H, DMA}$ der binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends in Abhängigkeit vom L2-Anteil (gestrichelte Linie: angenommener $\phi_{H, DMA}$ -Verlauf nach Vergleich mit Weidisch et.al.^{/196/}); (b) ϕ_K und $\phi_{K,PS-E,PS}$ der binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends in Abhängigkeit vom L2-Anteil

Die Elastphase aller untersuchten L1 / L2 Blends ist eine Mischphase aus dem statistischen Mittelblock und den kurzen PS-Außenblöcken, da kein $T_{g,E}$ den theoretisch möglichen Wert des statistischen Mittelblockes von -40°C bis -36°C aufweist. Die gemessenen $T_{g,E}$ aller untersuchter L1 / L2 Blends sind größer als der theoretisch mögliche Wert des statistischen Mittelblockes. Infolge der Mischung von L1 mit L2 kommt es erst zu einem leichten $T_{g,E}$ -Anstieg von -17°C bei L1 auf -11°C bei dem Blend BL1 mit 20 Masse-% L2. Anschlie-

Blend, mit dem Übergang von den Lamellenstrukturen des Blends BL1 zu den koexistierenden, bikontinuierlichen und zylindrischen Mikrostrukturen des Blends mit 30 Masse-%, fällt $T_{g,E}$ auf -27°C ab. Bei einer weiteren Zunahme des L2-Gehalts steigt die Glasübergangstemperatur der Elastphase zwischen 40 Masse-% und 100 Masse-% L2 allmählich wieder bis auf -19°C an.

Diese Veränderung von $T_{g,E}$ ist auf eine unterschiedlich starke Vermischung der kurzen PS-Blöcke in die Elastphase der Triblockcopolymerer L1 und L2 sowie deren Blends zurückzuführen, wobei der Abfall von $T_{g,E}$ infolge einer auftreten partiellen Entmischung und die Anstiege von $T_{g,E}$ aufgrund einer stärkeren Vermischung der konträren Ketten resultieren. Die Stärke der Ent- und Vermischungserscheinungen wird besonders deutlich bei Betrachtung von ausgewählten, prozentualen Anteilen der kurzen PS-Außenblöcke in der Weichphase. Diese prozentualen Anteile vermitteln einen stärkeren Eindruck als der $T_{g,E}$ -Verlauf. Einer dieser Anteile ist der ϕ_{kPS-E} , der den prozentualen Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der L1 / L2 Blends bezogen auf die Weichphase wiedergibt. ϕ_{kPS-E} , dessen Berechnung in der Tab. A- 2 des Anhangs aufgeführt ist, nimmt bei dem $T_{g,E}$ -Abfall mit der Zunahme L2 von 20 Masse-% auf 30 Masse-% von $\sim 28\%$ auf 13% ab. Da gleichzeitig $\phi_{E,Blend}$ von $\sim 53\%$ auf $\sim 55\%$ leicht zu nimmt, ist aufgrund dieser starken Abnahme ϕ_{kPS-E} eine Minderung der Vergrößerung des Elastphasenanteils zu erwarten. Eine Verringerung aufgrund der beobachteten ϕ_{kPS-E} -Entwicklung wäre aber ebenso im Bereich des Möglichen. Anschließend steigt ϕ_{kPS-E} kontinuierlich auf $\sim 19\%$ bei L2 an und trägt somit zu der Vergrößerung der Weichphase in diesem Zusammensetzungsbereich bei.

Die durch die beschriebenen Ent- und Vermischungserscheinungen hervorgerufenen Veränderungen der Anteile der Elast- sowie der Hartphase der L1 / L2 Blends mit zunehmendem L2-Anteil lassen sich über die in der Tab. A- 2 des Anhangs angeführten Berechnungsvorschriften bestimmen. Der so experimentell bestimmte Massenanteil der Hartphase ($\phi_{H,DMA}$) ist in der Abb. 6-12 (a) vergleichend zu $T_{g,E}$ abgebildet. Bei der Betrachtung der Werte von $\phi_{H,DMA}$ wird als erstes deutlich, dass die Hartphasenanteile beider Triblockcopolymerer um $\sim 17\%$ Masse-% geringer sind als die aus den Molmassen der konträren Blöcke ermittelten Hartphasenanteile (ϕ_H) (vergleiche ϕ_H - und $\phi_{H,DMA}$ -Werte in Abb. 6-12 (a)). Bei L1 ist die Vergrößerung der Weichphase begründet in der ausgeprägten Asymmetrie von L1, die nach Matsen zu einer Einmischung von kurzen PS-Außenblöcken in die Elastphase führt.^{/46/} Hingegen ist der statistische PS-co-PB Mittelblock von L2 die Ursache für die Vermischung der konträren Blöcke, da ein statistischer Mittelblock schwach separierte Phasen nach sich zieht.^{/89/, /196/}

Auf der Basis $\phi_{H,DMA}$ bei L1 und L2 ist die Entwicklung der Morphologie in dem Bereich zwischen dem L2-Anteil von 30 Masse-% bis 100 Masse-% nachvollziehbar. Und somit erscheint auch die Ausbildung einer bikontinuierlichen Struktur bei dem L1 / L2 Blend mit 30 Masse-% L2 nicht mehr widersprüchlich. Ausschlaggebend dafür ist, dass der Wert von $\phi_{H,DMA} \sim 36$ Masse-% beträgt und somit im Bereich der oberen Stabilitätsgrenze für die Ausbildung einer bikontinuierlichen Morphologie, deren Hartphase sich in der Minderheit befindet, liegt.^{/191/}

Oberhalb von 30 Masse-% L2 nimmt $\phi_{H,DMA}$ kontinuierlich ab und durchläuft bei dem Blend BL3, das kurze PS-Zylinder besitzt, mit ~ 25 Masse-% den Stabilitätsbereich der Zylindermorphologie. Trotz des allgemein niedrigen $\phi_{H,DMA}$ der Blends hebt sich das Auftreten der Lamellen bei dem Blend BL1 mit 20 Masse-% L2 und einem $\phi_{H,DMA}$ von nur ~ 23 Masse-% von der Morphologieausbildung der anderen Blends ab. Worauf diese Diskrepanz zwischen der ausgebildeten Morphologie und $\phi_{H,DMA}$ bei dem Blend BL2 zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Ein Auftreten dieser Unstimmigkeit durch eine ungleichmäßige Verteilung der beiden Triblockcopolymeren in dem mittels eines Laborkneters mit einem Walzenkneternetzwerk hergestellten Blend kann nicht nur ausgeschlossen werden, sondern wird eher als sehr wahrscheinlich erachtet.

Bestätigt wird diese Annahme durch einen Vergleich der $T_{g,E}$ -Werte dieser Arbeit mit denen, die von Weidisch et al.^{/196/, /206/} veröffentlicht wurden. So ist der von Weidisch et al. studierte Verlauf von $T_{g,E}$, der prinzipiell ähnlich dieser Arbeit ist, in dem gesamten Zusammensetzungsbereich mit lamellaren Mikrostrukturen konstant. Somit können für die nachfolgende Diskussion der vorliegenden Arbeit die bestimmten $T_{g,E}$ - und $\phi_{H,DMA}$ -Werte des Blends BL1 nicht mit einbezogen werden. Aufgrund der von Weidisch et al. bestimmten $T_{g,E}$ -Werte sowie des nahezu konstanten PS-Anteils in der Elastphase (ϕ_{PS-el}) der beiden Triblockcopolymeren L1 und L2 sowie deren Blends wird für den Bereich der Blends mit einer Lamellenmorphologie $\phi_{H,DMA}$ als konstant angenommen (gestrichelte Linie in Abb. 6-12 (a)).

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit registrierten Weidisch et al.^{/196/, /206/} ebenfalls mit dem Übergang von Lamellenstrukturen zu Mikrostrukturen mit einer stärkeren Grenzflächenkrümmung (Zylindermorphologie) einen starken Abfall von $T_{g,E}$ sowie den nachfolgenden kontinuierlichen Anstieg von $T_{g,E}$ bis 100 Masse-% L2. Diese Entwicklung von $T_{g,E}$ in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung begründet Weidisch et al. auch mit der unterschiedlichen Einbindung von PS-Außenblöcken in der Elastphase. Einen konkreten Grund für den extrem starken Abfall von $T_{g,E}$ an der Stabilitätsgrenze der Lamellenmorphologie führt Weidisch et al. nicht an.

Um den Grund für solch einen ausgeprägten Abfall aufzeigen zu können, müssen als erstes nochmals drei entscheidende Faktoren bzw. Eigenschaften bei der Morphologieausbildung in Blockcopolymerblends angeführt werden. Diese Faktoren bzw. Eigenschaften, die von *Weidisch* et al. bei deren Diskussion des Phasenseparationsverhalten der L1 / L2 Blends nicht mit berücksichtigt wurden, sind die Tendenz zum Erhalt einer einheitlichen Raumauffüllung der Mikrostrukturen in Verbindung mit der Minderung einer ungleichen Streckung der Ketten der konträren Blockcopolymerkomponenten, die durch den „cosurfactant“ Effekt hervorgerufene Krümmung der Grenzschicht der Mikrostrukturen sowie die unterschiedliche mittlere Krümmung (H) der Blockcopolymermikrostrukturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Am besten nachvollziehbar wird der starke $T_{g,E}$ -Abfall, wenn man die Gründe für die gleichzeitig stattfindende Morphologieumbildung sowie die dafür notwendigen Bedingungen betrachtet. Wird das Verhältnis zwischen den unterschiedlich langen PS-Ketten in dem Blend BL1 durch die Vergrößerung des L2-Anteiles zu Ungunsten der langen PS-Außenblöcke verändert, so kann bei einer bestimmten Blendzusammensetzung nicht mehr der lamellare Charakter der Hartphase aufrecht erhalten werden. In dieser Situation kommt es bei dem L1 / L2 Blendsystem infolge der Abnahme von ϕ_H , aber vor allem aufgrund des „cosurfactant“ Effektes, zu einer entsprechenden Krümmung der Phasengrenzfläche und somit zur Bildung einer neuen Mikrostruktur. Um einerseits eine entsprechende Grenzflächenkrümmung zwischen den konträren Phasen und andererseits eine einheitliche Raumauffüllung der Hartphase dieser Mikrostrukturen zu gewährleisten, ist für die Bildung der neuen Mikrostrukturen eine bestimmte Anzahl von unterschiedlich langen PS-Außenblöcken nötig. Wenn diese bestimmte Anzahl der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke nicht von „außen“ dem Blendsystem zugeführt wird, können die benötigten PS-Ketten nur aus der elastomeren Phase, die durch die statischen Mittelblöcke und den kurzen PS-Außenblöcken gebildet wird, kommen.

Wird zu dieser Betrachtung auch noch die Entwicklung der von *Matsen* et al. mittels der mean-field Theorie bestimmten mittleren Krümmung (H) der Blockcopolymermikrostrukturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Blockcopolymerer hinzugezogen,^{/207/} so kann festgestellt werden, dass H , welches die Abfolge der Mikrostrukturen bestimmt,^{/207/, /208/} bei dem Übergang von der Lamellen- zu der gyroid- bzw. Zylindermorphologie einen besonders starken Anstieg in einem engen Zusammensetzungsfenster hat. In Anbetracht der Abhängigkeit der Grenzflächenkrümmung von der Anzahl der unterschiedlich langen PS-Ketten, werden für die Morphologieumwandlung zwischen 20 Masse-% und 40 Masse-% L2 somit besonders viele kurze PS-Ketten aus der Elastphase benötigt.

Am deutlichsten wird der Bedarf an kurzen PS-Außenblöcken für eine Morphologieumwandlung bei Betrachtung des Wertes, welcher den prozentualen Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends bezogen auf alle PS-Außenblöcke ($\phi_{kPS-E,PS}$) angibt (Abb. 6-12 (b)). Mit der angesprochenen Morphologieumwandlung nimmt $\phi_{kPS-E,PS}$ stark von $\sim 44\%$ bei dem Blend BL2 auf 18% und 19% bei den Blends mit 30% Masse-% und 40% Masse-% L2 ab. Die Bedeutung der Abnahme dieser Werte, welche die niedrigsten berechneten $\phi_{kPS-E,PS}$ -Werte für alle L1 / L2 Blends sind, wird noch durch die Tatsache unterstrichen, dass in dem gleichen Zusammensetzungsbereich der prozentuale Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in den L1 / L2 Blockcopolymerblends bezogen auf alle PS-Außenblöcke (ϕ_k) von 60% auf 70% ansteigt. Der Anstieg des Anteils der kurzen PS-Außenblöcke in der Hartphase spiegelt sich ebenfalls durch einen sprunghaften Anstieg des prozentualen Anteiles der PS-Außenblöcke in der Hartphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends bezogen auf alle PS-Außenblöcke (ϕ_{PS-H}) von $\sim 56\%$ auf $\sim 82\%$ wieder. Dieser massive, letztendlich auf dem „cosurfactant“ Effekt basierenden Anstieg von ϕ_{PS-H} liefert somit eine Erklärung für einen ähnlichen $\phi_{H,DMA}$ -Wert für L1 und dem Blend mit 30% Masse-% L2, trotz eines abnehmenden $\phi_{H,DMA}$ (siehe Abb. 6-12 (a))

Nach der Morphologieumwandlung mit der großen Grenzflächenkrümmung zwischen 20% Masse-% und 40% Masse-% L2 verändert sich, wie oben erwähnt, die Morphologie weiter bis zu der Ausbildung einer wurmartigen Morphologie bei L2. Diese Morphologieumwandlung zwischen 40% Masse-% und 100% Masse-% L2 ist verbunden mit einem allmählichen Anstieg von $\phi_{kPS-E,PS}$. Bei L2 erreicht $\phi_{kPS-E,PS}$ den größten beobachteten Wert, der mit 50% ca. 20% größer als bei L1 ist. Der entscheidende Faktor für die verstärkte Einmischung der kurzen PS-Ketten in die Elastphase und somit deren Vergrößerung ist die sehr große Anzahl der kurzen PS-Außenblöcke bei den Blends mit L2 in der Majorität. Der Einfluss des „cosurfactant“ Effektes auf die Morphologiebildung bei den Blends mit einem L2-Anteil zwischen 40% Masse-% und 100% Masse-% kann den Veränderungen aufgrund der Zusammensetzungsänderung zwischen Hart- und Weichsegmenten als untergeordnet erachtet werden, da die Wirkung des Effektes mit der abnehmenden Anzahl von ungleichen Ketten infolge der Zunahme des L2-Anteiles immer geringer wird.

Die Diskussion der Morphologie und des Phasenverhaltens der L1 / L2 Blends zeigt, dass der „cosurfactant“ Effekt (siehe Abb. 2-8 im Kapitel 2.3.1) die Ausbildung der Morphologie bei den L1 / L2 Blends bestimmt. Der Einfluss des „cosurfactant“ Effektes äußert sich am stärksten durch eine ausgeprägte Einbindung von den aus der elastomeren Mischphase stammenden kurzen PS-Außenblöcken in die Hartphase der Blends mit 30% Masse-% und 40% Masse-% L2.

Dabei weisen die entsprechenden Blends nur eine uniforme Morphologie auf, wenn genügend der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke in einem Blendsystem vorliegen. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Blend mit 30 Masse-% L2, bilden sich zwei unterschiedliche, mikrophasenseparierte Strukturen nebeneinander aus. Wird der Anteil der langen PS-Außenblöcke mit einem steigenden L2-Anteil geringer, nimmt die Wirkung des „cosurfactant“ Effektes auf die Morphologieausbildung ab. Oberhalb von 40 Masse-% L2 wird die Morphologie entscheidend nur noch von der Zusammensetzung des Blends bestimmt.

b.) Triblockcopolymer / PS Blends

Die Verarbeitung beeinflusst, wie bei den Sternblockcopolymer / PS Blends, sehr stark die Morphologien der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends. Bei den Blendsystemen mit dem Triblockcopolymer als Hauptkomponente erscheinen beispielsweise nicht Morphologien, welche wie im Gleichgewichtszustand durch die Makrophasenseparation der beiden Blendkomponenten gekennzeichnet sind,^{*} sondern Morphologien, bei der die auf Nano- und Mikroebene dispers verteilte rPS₂₇₀-Phase von den, in den Abb. 6-9 und Abb. 6-10 abgebildeten Mikrostrukturen der Triblockcopolymer L1, L2 und deren binären Blends umgeben ist. Beispielfür diese diskontinuierlichen Morphologien der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends sind in der Abb. 6-13 die Morphologien der verpressten L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ dargestellt.

Bei dem L1 / rPS₂₇₀ sowie dem BL1 / rPS₂₇₀ Blend mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ erhält man den Eindruck, dass die unregelmäßig erscheinenden rPS₂₇₀-Inklusionen in einem „engmaschigen“ Netzwerk bestehend aus den lamellaren Mikrostrukturen der Triblockcopolymerkomponente vorliegen. Dieses Erscheinungsbild wird durch die für die Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends sehr gleichmäßige Verteilung der Inklusionendicke (siehe Tab. 6-2 und Abb. 6-14) sowie durch den geringen Abstand zwischen den Inklusionen von ~ 13 nm bis ~ 450 nm hervorgerufen. Dabei ist der Inklusionsabstand stark davon abhängig, ob nur eine einzelne Elastlamelle oder ein ganzer Lamellenstapel mit bis zu mehr als zehn Lamellenpaaren aus harten und weichen Lamellen zwischen den Inklusionen vorhanden sind.

In den L1 / rPS₂₇₀ und BL1 / rPS₂₇₀ Blends weisen die lamellaren Mikrostrukturen eine Vorzugsausrichtung auf. Dabei sind die Lamellennormalen vorwiegend parallel zu der während des Pressens wirkenden Kraft ausgerichtet. Die Wirkungsrichtung dieser Presskraft ist in allen TEM-Aufnahmen von gerpressten Polymermaterialien der vorliegenden Arbeit vertikal. Aufgrund der Vorzugsausrichtung grenzen die harten Inklusionen nicht nur an die Elastphase wie

^{*} Beispiele für die Makrophasenseparation im Gleichgewichtszustand siehe Abb. A-13

bei der Makrophasenseparation von lamellaren Blockcopolymeren und Homopolymeren im Gleichgewicht^{/209/}, sondern gehen auch in eine einzelne sowie in mehrere PS-Lamellen direkt über. Durch den Übergang von der Homopolystyrolphase zu einer einzelnen Hartlamelle der Triblockcopolymerkomponente erscheinen die Inklusionen in diesen Übergangsbereichen meist zipfelförmig. Diese „Zipfel“ sind besonders gut erkennbar bei der Betrachtung der stärker vergrößerten TEM-Aufnahme der Morphologie des L1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in der Abb. 6-13.

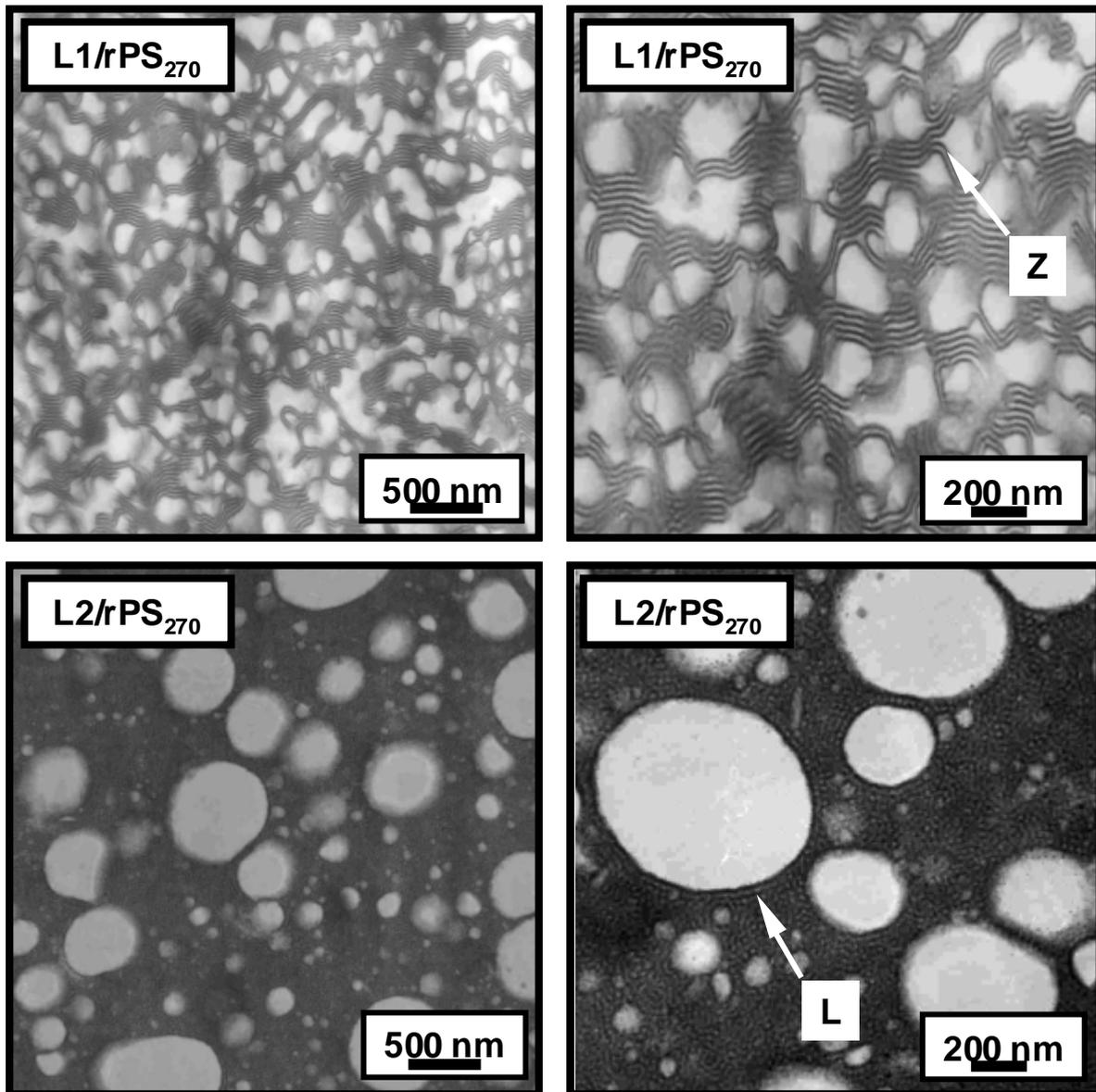


Abb. 6-13: TEM Aufnahmen der Morphologie der verpressten binären L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Triblockcopolymerblends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (links: kleine Vergrößerung; rechts: höhere Vergrößerung; Z: Kennzeichnung der Zipfelstrukturen; L: Kennzeichnung der lamellaren Mikrostrukturen)

Oberhalb des L2-Anteils von 20 Masse-% ändert sich der Charakter der Blendmorphologie allmählich mit steigendem L2-Anteil von einem „engmaschigen“ Netzwerk hin zu einer wohlbekannten Blendmorphologie, bei der die sphärischen Domänen der in Minderheit vorliegenden Blendkomponente in einer aus der konträren Komponente gebildeten Matrix

unstrukturiert verteilt sind. Diese Veränderung geht einher mit der Ausbildung einer regelmäßigen Kugelgestalt der Inklusionen sowie dem Verlust der Orientierung der Mikrostrukturen. Infolge des Verlustes der Orientierung bildet sich um die Inklusionen eine einheitliche, ungestörte Elastschicht. Des Weiteren werden auch die an diese Elastschichten grenzenden Hartphasen derjenigen Blends, deren Triblockcopolymerkomponenten eine ungeordnete Morphologie besitzen, durch die Krümmung der Inklusionsoberflächen beeinflusst. So erscheint ein Teil der Hartdomänen der Triblockcopolymerkomponente mit einem L2-Anteil von mehr als 60 Masse-% nicht ungeordnet zylindrisch oder wurmartig, sondern lamellar. In der Abb. 6-13 sind die Ausbildung dieser lamellaren Mikrostrukturen bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend besonders gut in der TEM-Aufnahme der Morphologie des Blends mit der höheren Vergrößerung sichtbar. In diesen TEM-Aufnahmen erscheint es so, als ob die Mikrostrukturen von L2 partiell bzw. vollständig in den Inklusionen des rPS₂₇₀ vorliegen. Dies ist aber nicht der Fall. Den Eindruck der Bildung eines gemeinsamen Bereiches der mikrophasenseparierten Strukturen und des rPS₂₇₀ ist vielmehr auf die Abbildungstechnik der Morphologie mittels TEM zurückzuführen.

Trotz der beschriebenen morphologischen Veränderungen bleibt die mittlere Dicke sowie die Streuung der Inklusionsdicken mit steigendem L2-Anteil im Blend bis zum BL3 / rPS₂₇₀ Blend auf demselben Niveau (siehe Tab. 6-2 und Abb. 6-14). Erst in den BL4 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends existieren neben nano- auch makrophasenseparierte Inklusionen mit einem maximalen Durchmesser von ca. 1 µm. Aufgrund dieser starken Streuung der Inklusionsdicken ist eine Angabe der mittleren Inklusionsdicke für diese Blendsysteme nicht sinnvoll.

Neben dem L2-Anteil ist der rPS₂₇₀-Anteil der zweite, bestimmende Faktor für die Morphologie der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends. Bei allen Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blendsystemen in dem Zusammensetzungsbereich, bei dem rPS₂₇₀ sich in der Minderheit befindet, kann dabei das Anschwellen der Hartinklusionen mit einem zunehmenden rPS₂₇₀-Anteil beobachtet werden (vergleiche Abb. 6-13 mit Abb. 6-15 (a) und (c)). Nach dem Überschreiten der symmetrischen Blendzusammensetzung können Unterschiede bei der Morphologieentwicklung in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil zwischen den Blends mit einem dominierenden L1- bzw. L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente beobachtet werden. Bei der Betrachtung der Bilder (b) und (d) der Abb. 6-15, welche die charakteristischen Entwicklungen der Blendmorphologie in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil exemplarisch anhand der Morphologien der L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% und 80 Masse-% rPS₂₇₀ darstellen, ist dieser Unterschied bei der Morphologieentwicklung in Abhängigkeit zu erkennen.

Tab. 6-2: Charakteristische, morphologische Kenngrößen der Inklusionen der verpressten L1 / L2 / rPS₂₇₀ Triblockcopolymerblends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente

Bezeichnung	L1	BL1	BL2	BL3	BL4	L2
L2-Anteil [Masse-%]	0	20	40	60	80	100
$d_{PS, min}$ [nm]	26	31	22	20	40	17
\bar{d}_{PS} [nm]	121	132	93	106		
$d_{PS, max}$ [nm]	330	341	244	374	900	1170

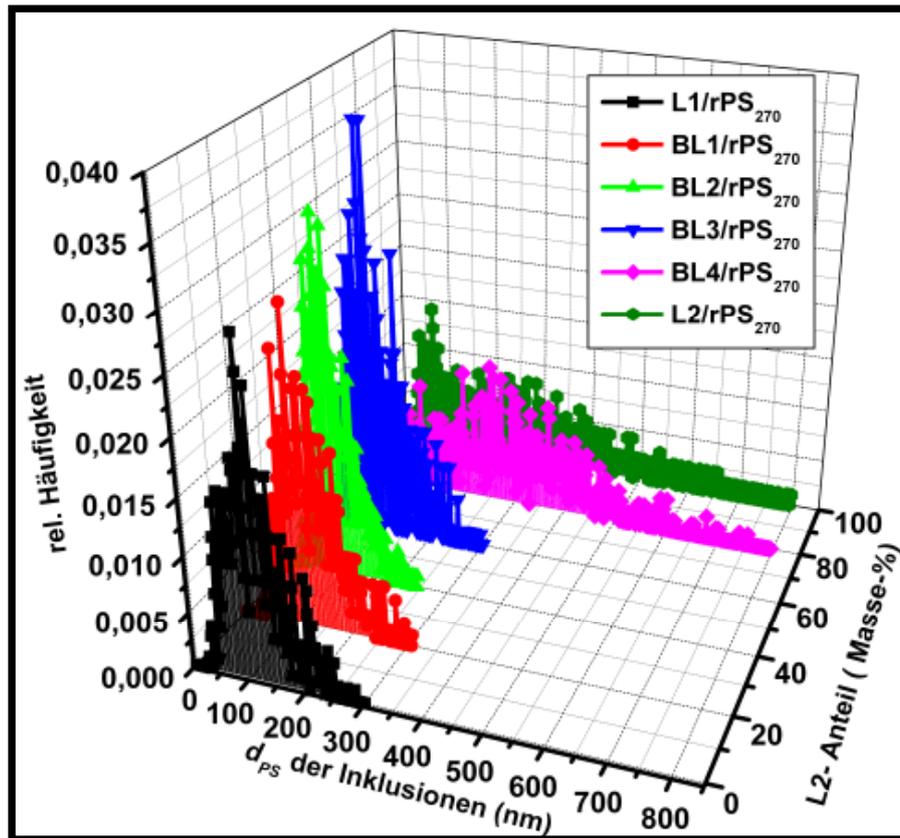


Abb. 6-14: Verteilungskurven der PS-Inklusionsdicken der verpressten Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente (L1: 0 Masse-%, BL1: 20 Masse-%, BL2: 40 Masse-%, BL3: 60 Masse-%, BL4: 80 Masse-%, L2: 100 Masse-%)

Bei den Blendsystemen, mit rPS₂₇₀ in der Minderheit und einem gleichzeitigen, netzwerkartigen Charakter der Morphologie, erfolgt oberhalb der symmetrischen Zusammensetzung bei einem bestimmten rPS₂₇₀-Anteil die Auflösung des Netzwerkes. In der TEM-Aufnahme der Morphologie des L1 / rPS₂₇₀ Blends mit 80 Masse-% rPS₂₇₀ sind die nach der Auflösung des entsprechenden Netzwerkes übrig gebliebenen Fragmente der mikrophasenseparierten, lamellaren Strukturen sichtbar. Die Auflösung der Netzwerke der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blendsysteme, welche Ähnlichkeiten mit der Auflösung der Tropfenmorphologie bei den S1 / aPS Blends aufweisen, geschieht bei den entsprechenden Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blendsystemen bei unterschiedlichen rPS₂₇₀-Anteilen. So liegt beispielsweise bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend mit 60 Masse-% rPS₂₇₀ kein Netzwerk der Mikrostrukturen mehr vor, wo-

hingegen in dem Blend mit dem selben rPS₂₇₀-Anteil und 70 Masse-% L2 in der Triblockcopolymerkomponente nur erste Ansätze der Auflösung registriert werden können.

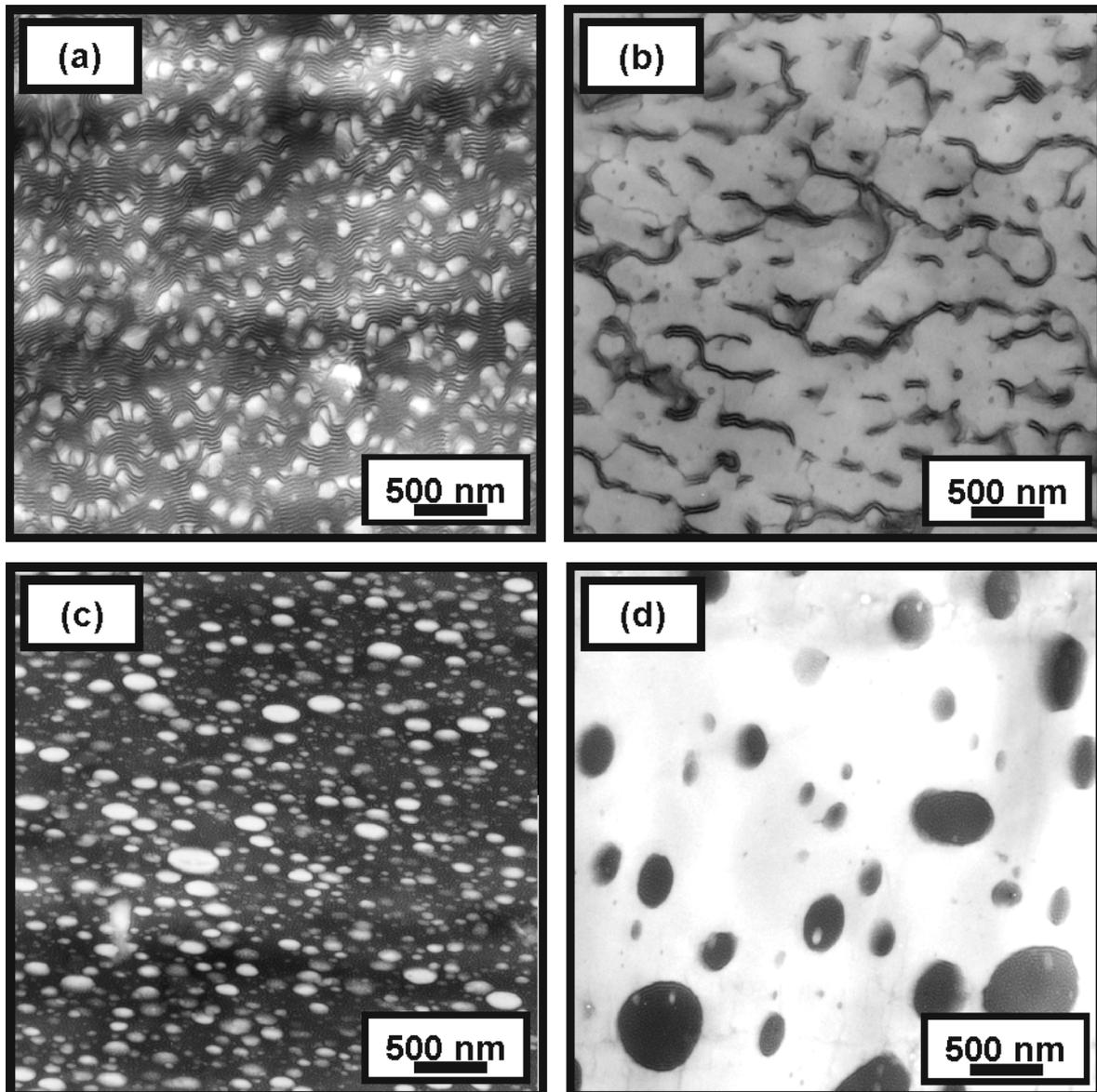


Abb. 6-15: Morphologie der verpressten L1 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% (a) und 80 Masse-% rPS₂₇₀ (b) sowie der L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% (c) und 80 Masse-% rPS₂₇₀ (d)

Die Abb. 6-15 (c) und (d) vermitteln einen sehr guten Eindruck, wie sich in den Blends mit einem stark dominierenden L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente die Morphologie in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil entwickelt. Liegt in diesen Blendsystemen noch bei den durch die Triblockcopolymerkomponente dominierten Zusammensetzungen das Homopolymer dispers in der Triblockcopolymerkomponente vor, so bildet sich mit dem Überschreiten einer bestimmten Zusammensetzung oberhalb der symmetrischen Zusammensetzung eine zu dieser Morphologie grundsätzlich inverse Morphologie aus. Der Umschlag zwischen diesen beiden Morphologien findet ebenfalls bei den betroffenen Blends bei unterschiedlichen rPS₂₇₀-Anteilen statt.

Bei der bisherigen Diskussion der Morphologie der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ wurde, bis auf die Darstellung der Beeinflussung der mikrophasenseparierten Strukturen in unmittelbare Nähe der Inklusionen, nicht ausführlicher auf die Mikrostrukturen der Triblockcopolymermatrix eingegangen. Die Mikrostrukturen der binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends mit einer stark asymmetrischen Blendzusammensetzung (0 Masse-% - 20 Masse-% und 60 Masse-% - 100 Masse-% rPS₂₇₀) werden durch das Zumischen von rPS₂₇₀ nicht beeinflusst (Vergleich Abb. 6-9 und Abb. 6-13). Im Gegensatz dazu führt das Beimischen von rPS₂₇₀ bei den L1 / L2 Blends mit einem L2-Anteil zwischen 30 Masse-% und 40 Masse-%, d.h. genau bei den L1 / L2 Blends deren Phasenseparationsverhalten durch den „cosurfactant“ Effekt besonders bestimmt wird, zu Veränderungen der mikrophasenseparierten Strukturen.

Tab. 6-3: Charakteristische, morphologische Kenngrößen der unterschiedlich mikrophasenseparierten Strukturen in den Triblockcopolymeren L1 und L2 sowie deren Blends: \bar{d}_{el} wurde aus und \bar{d}_{PS} berechnet \bar{l}_p

	L2-Anteil (%)	Mikrostrukturen der L1 / L2 Matrix	\bar{d}_{PS} (nm)	\bar{d}_{el} (nm)	\bar{l}_p (nm)
L1	0		15	14	29
BL1	20	lamellare Mikrostrukturen	11	15	26
	30	zyllindrische Hartdomänen umgeben von einer Elastphase	16		32
BL2	40		12		24
BL3	60	kurze zylindrische Hartdomänen umgeben von einer Elastphase	11		23
BL4	80	wurmartige Hartdomänen umgeben von einer Elastphase	13		27
L2	100		11		24

Bei dem Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blend mit 30 Masse-% L2 in der Triblockcopolymerkomponente erscheinen nicht, wie bei dem L1 / L2 Blend mit dem gleichen L2-Anteil, gleichzeitig bikontinuierliche und zylindrische Mikrostrukturen. In dem Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blend mit 30 Masse-% L2 in der Triblockcopolymerkomponente liegen vielmehr nur die zylindrischen Mikrostrukturen zwischen den Inklusionen vor. Ebenfalls eher zylinderförmig als bikontinuierlich sind die mikrophasenseparierten Domänen zwischen den Inklusionen des BL2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (Abb. 6-16). Von den beschriebenen Veränderungen der Mikrostrukturen der Triblockcopolymerkomponente unbeeinflusst bleibt deren \bar{d}_{PS} als auch \bar{l}_p (Vergleich Tab. 6-1 und Tab. 6-3).

Die morphologischen Umwandlungen der beiden binären L1 / L2 Blends mit 30 Masse-% und 40 Masse-% rPS₂₇₀ deuten auf eine Separation der unterschiedlich langen PS-Blöcke aus der mikrophasenseparierten Hartphase dieser Blends hin. Grundlage für diese Annahme ist die Morphologiewandlung bei binären (A-B)_α/(A-B)_β Diblockcopolymeren, deren Mor-

phologieausbildung durch den „cosurfactant“ Effekt bestimmt wird. Bei diesen Blends resultiert eine derartige Morphologieumwandlung unter anderem durch eine Reduzierung der ungleich langen Blöcke in der entsprechenden Phase.

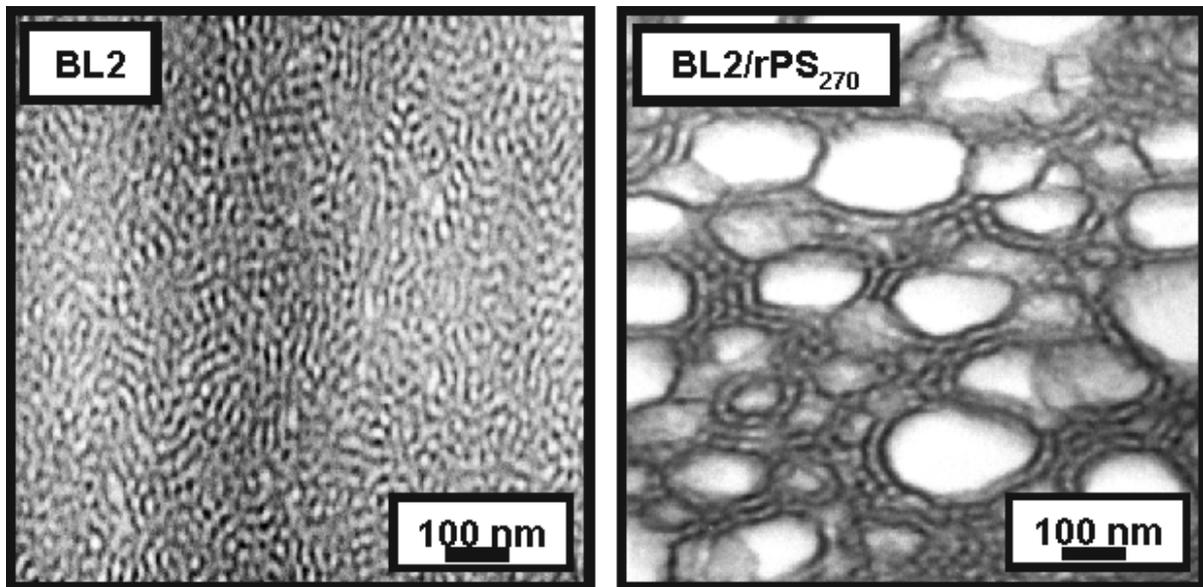


Abb. 6-16: Morphologie der verpressten BL2 und BL2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

Die separierten PS-Ketten können sich in der Phasengrenzschicht zwischen den Hartinklusionen und der Triblockcopolymermatrix zur Verringerung der Grenzflächenspannung als auch in der Elastphase der Triblockcopolymermatrix einmischen. Dabei kann man davon ausgehen, dass sich in den PS-Inklusionen die langen als auch die kurzen PS-Blöcke befinden würden. Hingegen in der elastomeren Phase würden nur die kurzen PS-Blöcke vorliegen.

Wie schon bei den Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der Tropfenmorphologie erbrachte die Untersuchung des thermisch-mechanischen Verhaltens nur den direkten Beweis für die Vermischung von PS-Ketten mit PS-co-PB Ketten der elastomeren Mittelblöcke von L1 und L2. Diese Vermischung der konträren Ketten in der Elastphase der Triblockcopolymermatrix findet ihren Ausdruck bei dem Vergleich der $\tan \delta$ -Kurven der L1 / L2 Blends und der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (siehe Abb. A-12) durch eine Erhöhung von $T_{g,E}$ infolge der Zumischung von rPS₂₇₀ zu den binären Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 100 Masse-%. In der Abb. 6-17 ist das ermittelte $T_{g,E}$ in Abhängigkeit vom L2-Anteil der Triblockcopolymerkomponente dargestellt. In dieser Abbildung ist sehr gut die durch die Beimischung von rPS₂₇₀ zu den L1 / L2 Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 100 Masse-% resultierende Erhöhung von $T_{g,E}$ um 14 K bis 17 K zu erkennen.

Die Erhöhung von $T_{g,E}$ und somit die Vergrößerung der Elastphase der Triblockcopolymerkomponenten bei den Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 100 Masse-% muss

nicht notwendigerweise alleine von einer Vermischung der PS-co-PB Ketten der elastomeren Mittelblöcke mit den kurzen PS-Ketten von L1 und L2 herrühren. Die Vergrößerung der elastomeren Phase kann auch in einer Vermischung der Ketten der elastomeren Mittelblöcke mit den kurzen Ketten ($M_w = 1 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} - 10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) des breit verteilten rPS₂₇₀ begründet sein.

Da mit den DMTA-Untersuchungen der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends alleine nicht geklärt werden kann, welche der PS-Ketten für den ausgeprägten Anstieg von $T_{g,E}$ verantwortlich sind, wurde zusätzlich die Morphologie und das thermisch-mechanische Verhalten eines Blends aus L2 und dem anionischen Polystyrol aPS₃₂₃ untersucht (Abb. A-14). Bei diesem Blend, deren aPS₃₂₃-Anteil 40 Masse-% betrug, wurde das aPS₃₂₃ als Homopolymerkomponenten gewählt, da aPS₃₂₃ keine kurzen Ketten aufweist, welche zur Vermischung mit den statistischen Kettensegmenten des elastomeren Mittelblocks von L2 neigen.

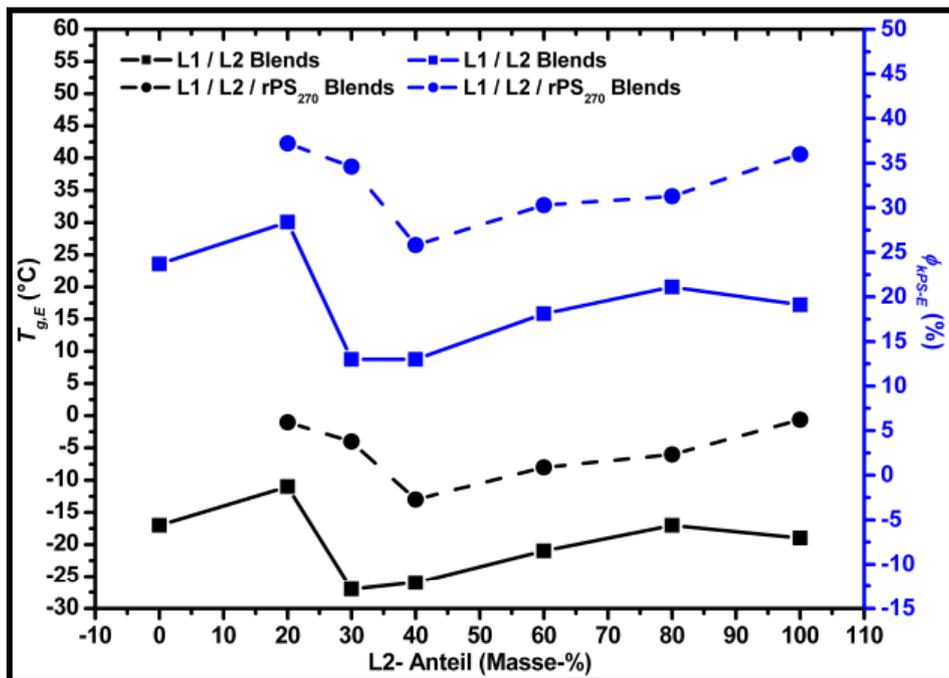


Abb. 6-17: Glasübergangstemperatur der Weichphase ($T_{g,E}$) und der prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase (ϕ_{PS-E}) der binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends und der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom L2-Anteil der Triblockcopolymerkomponente

Die Untersuchung des thermisch-mechanischen Verhaltens dieses Blends, welches eine ähnliche Morphologie wie das L1 / rPS₂₇₀ Blend mit dem selben Homopolymeranteil besitzt (vergleiche Abb. 6-13 und Abb. A-14 (a)), zeigte mit 2°C einen ähnlichen Wert von $T_{g,E}$ wie das L1 / rPS₂₇₀ Blend mit 40 Masse-% rPS₂₇₀. Somit ist die Zunahme von $T_{g,E}$ und die damit verbundene Vergrößerung der Elastphase der Triblockcopolymerkomponenten bei den Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 100 Masse-% ganz alleine auf die Einmischung der kurzen PS-Ketten der Triblockcopolymerkomponente zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den L1 / L2 Blends mit einem L2-Anteil von 20 Masse-% bis 100 Masse-% wird bei L1 durch die Zugabe von 40 Masse-% rPS₂₇₀ kein Anstieg von $T_{g,E}$ initiiert, vielmehr ist die Ausbildung von zwei Schultern in der $\tan \delta$ -Kurve des L1 / rPS₂₇₀ Blends bei -44°C und -10°C , die auf das Vorhandensein von zwei Glasübergängen der Elastphase hindeuten, festzustellen (Abb. A-12 (a)). Dieses Verhalten ist in der Separation von kurzen PS-Außenblöcken des Triblockcopolymer L1 aus der Elastphase und der damit verbundenen verbesserten Detektierbarkeit der Glasübergangstemperaturen der beiden statistischen PS-co-PB Segmente des elastomeren Blocks von L1, der einen ähnlichen molekularen Aufbau wie die elastomeren Blöcke von S1 aufweist, begründet.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die separierten PS-Ketten in den Inklusionen und nicht in der Hartphase von L1 befinden, da eine auf einer so starken Veränderung von $T_{g,E}$ begründete Umlagerung von Blockcopolymersegmenten von einer zur anderen Blockcopolymerphase zu einer deutlichen Änderung der Mikrostrukturen eines Blockcopolymer führen würde. Da eine solch ausgeprägte Änderung der lamellaren Mikrostrukturen von L1 nicht festzustellen ist, kann eine derartige Umlagerung von Blockcopolymersegmenten ausgeschlossen werden.

Bei der bisherigen Darstellung der Morphologie und dem Phasenseparationsverhalten der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends wurde gezeigt, dass sich das Phasenseparationsverhalten aller L1 / L2 Blends durch die Blendung mit rPS₂₇₀ unterschiedlich stark verändert. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden aber noch nicht der eigentliche Grund bzw. Gründe für die beschriebenen Ver- und Entmischungserscheinungen in der Triblockcopolymerkomponente der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends aufgezeigt. Zur Klärung dieser Frage ist es wichtig sich zu überlegen, was sich bei den Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends gegenüber den binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends im wesentlichen geändert hat. Diese Änderung ist, eindeutig, die Bildung einer neuen Grenzschicht zwischen den Mikrostrukturen der Triblockcopolymerkomponente und den Inklusionen mit der Homopolymerkomponente neben der schon existierenden Phasengrenzschicht zwischen den beiden konträren Phasen der Triblockcopolymerkomponente.

Nach dem analysierten Phasenseparationsverhalten der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends kann davon ausgegangen werden, dass die Phasengrenzschicht zwischen der Triblockcopolymermatrix und den Inklusionen nicht durch eine ausgeprägte Mischphase bestehend aus PS-Ketten von L1, L2 und rPS₂₇₀ sowie von Kettensegmenten der statistischen elastomeren Mittelblöcke von L1 und L2 bestimmt wird (siehe Abb. A-12). Die einzigen Kettensegmente

der Triblockcopolymerkomponente in den Inklusionen sind nur die PS-Außenblöcke von L1 und L2.

Aufgrund der Molmassenverhältnisse $r_{A,l}$ von 4,8 und $r_{A,k}$ von 15,9 bei L1 sowie r_A von 12,9 bei L2 tendieren die PS-Ketten, ähnlich wie bei den Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends mit der *Tropfenmorphologie*, von den Homopolymerkettensystemen weg und hin zu der Phasengrenzschicht zwischen den Inklusionen und der die Inklusionen umgebenden Elastphase der Triblockcopolymerkomponente (siehe Schema in der Abb. 6-6). Infolge der ähnlichen Konformation der Ketten innerhalb der Inklusionen der Triblockcopolymer / und der Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends mit der *Tropfenmorphologie* gelten auch dieselben Mechanismen bzgl. der Beeinflussung des „cosurfactant“ Effektes und somit der Krümmung der Phasengrenzschicht. Folglich liegt auch die gleiche Abhängigkeit der Phasengrenzschichtkrümmung von r_{PS} sowie von dem Verhältnis zwischen der Anzahl der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke vor.

Im Konkreten bedeutet dies, was an dieser Stelle aus Gründen der Vollständigkeit nochmals erwähnt werden muss, dass bei einem bestimmten Verhältnis zwischen der Anzahl der unterschiedlich langen PS-Außenblöcke und einem konstanten r_{PS} die Phasengrenzschicht der Inklusionen in den L1 / L2 Blends eine definierte Krümmung aufweist. Daraus folgt umgekehrt, eine bestimmte Phasengrenzschichtkrümmung der Inklusionen bedingt ein bestimmtes Verhältnis zwischen unterschiedlich langen PS-Außenblöcken von L1 und L2.

Die ultimative Triebkraft für die Bildung der Hartinklusionen bei den verpressten Blends mit der *Tropfenmorphologie* sowie den Triblockcopolymer / Homopolymer Blends ist die Einkapselung des Homopolystyrols zur Vermeidung der Makrophasenseparation zwischen den Blendkomponenten sowie die damit verbundene Ausbildung einer entsprechend großen Grenzschicht. Die verarbeitungsbedingte Verhinderung einer Makrophasenseparation bei den Triblockcopolymer / Homopolymer Blends ordnet sich auch das Phasenseparationsverhalten der Triblockcopolymerkomponente unter. Mit dieser Feststellung sind auch nur die beobachteten Veränderungen bei den mikrophasenseparierten Strukturen und dem Phasenseparationsverhalten der Triblockcopolymerkomponente erklärbar.

Auf der Basis der Unterordnung von Mikrophasenseparation zur Vermeidung einer Phasengrenzschicht kann somit auch die Separation von kurzen PS-Außenblöcken aus der Elastphase und deren Anreicherung in den Inklusionen zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Anzahl von unterschiedlich langen PS-Außenblöcken in den Hartinklusionen und deren definierten Oberflächenkrümmung bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ begründet werden. Da \bar{d}_{PS} sowie die Streuung von d_{PS} dieser Inklusionen auch bei den Triblockcopolymer /

rPS₂₇₀ Blends mit L2 bis zu 60 Masse-% L2 nahezu konstant ist, kann der Bedarf an unterschiedlich langen PS-Außenblöcken der Triblockcopolymerkomponente für den „cosurfactant“ Effekt zur Krümmung der Inklusionsoberfläche in diesen Blends als gleichbleibend angesehen werden. Durch die Bereitstellung der entsprechenden PS-Ketten für die Deckung dieses Bedarfes und die, mit steigendem L2-Anteil stattfindende kontinuierliche Abnahme der langen PS-Außenblöcke von L2 in den Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends erfolgt eine Reduzierung dieser PS-Außenblöcke in der Triblockcopolymerkomponente. Dadurch wird auch ein Beitrag zur Verringerung des Hartphasenanteils der Triblockcopolymerkomponente in diesen Blends geleistet. Der Hauptteil der Veränderungen zu Ungunsten der Hartphase beruht aber auf der vorangehend angeführten Einmischung der kurzen PS-Außenblöcke von L1 und L2 in die elastomeren Phase. Diese Einmischung kann, wie die Separation eines Teils der langen PS-Außenblöcke aus der Hartphase, durch die gleichbleibende Grenzflächenkrümmung bei gleichzeitiger Vergrößerung des Anteils der kurzen Ketten in den Blends erklärt werden.

Mit dem Überschreiten des L2 Anteils von 60 Masse-% in der Triblockcopolymerkomponente der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends verändert sich schlagartig \bar{d}_{PS} und die Streuung von d_{PS} der Inklusionen (siehe Tab. 6-2 und Abb. 6-14). Diese Veränderung ist, nach der bisherigen Diskussion der Ergebnisse, auf die Verringerung des Anteils der langen PS-Außenblöcke von L2 unter einem kritischen Wert, unter dem der „cosurfactant“ Effekt nicht mehr in Erscheinung tritt, zurückzuführen. Deshalb kann als Grund für die Einmischung der kurzen PS-Außenblöcke in die Elastphase der Triblockcopolymerkomponente nicht mehr der Erhalt einer gleichbleibenden Phasengrenzschichtkrümmung bei gleichzeitiger Vergrößerung des Anteils der kurzen Ketten angeführt werden. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Einmischung der PS-Außenblöcke in die Elastphase dieser Blends könnte auf einer Verbindung zwischen der Größe der spezifischen Oberfläche der Inklusionen und derjenigen Oberfläche der PS-Außenblöcke, welche vonseiten der Triblockcopolymerkomponente für die Bildung der Inklusionsoberfläche zur Verfügung stehen, basieren. Dabei würde es zu Vermischungserscheinungen zwischen den konträren Phasen der Triblockcopolymerkomponente kommen, wenn die spezifische Oberfläche der Homopolymerphase kleiner als die Oberfläche der für die Bildung der Inklusionsoberfläche zu Verfügung stehenden PS-Außenblöcke der Triblockcopolymerkomponente ist. Hingegen kommt es zu Entmischungserscheinungen, wenn die spezifische Oberfläche der Homopolymerphase größer als die Oberfläche der für die Bildung der Inklusionsoberfläche zur Verfügung stehenden PS-Außenblöcke der Triblockcopolymerkomponente ist.

6.3 Deformationsverhalten

6.3.1 Zäh-Spröd-Übergang

Grundsätzlich führt die Vermischung eines duktilen PS-PS Stern- oder Triblockcopolymers mit einem Homopolystyrol, unabhängig von dem Verarbeitungsprozess, zu einer starken Verringerung der Bruchdehnung und somit zu einer Abnahme der Zähigkeit. So kann beispielsweise bei dem kommerziell genutzten, lamellaren Styrolux[®] / Polystyrol Blend ein Zäh-Spröd-Übergang schon bei einem sehr geringen Polystyrolanteil von 20 Masse-% beobachtet werden.^{/157/, /159/, /166/}

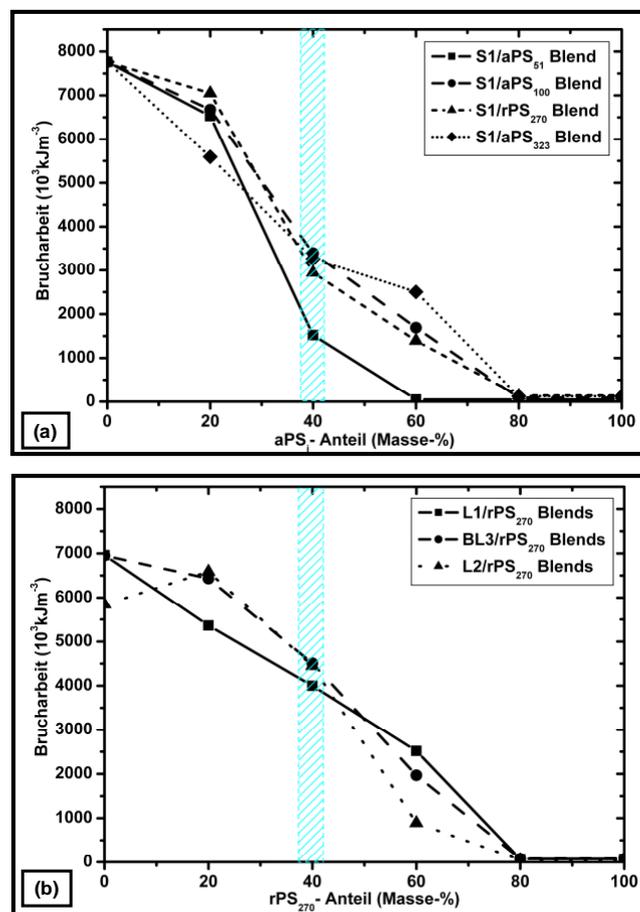


Abb. 6-18: Brucharbeit von S1 / aPS_x Blends in Abhängigkeit vom aPS_i-Anteil und M_w des Polystyrols (a) sowie der L1 / rPS₂₇₀, BL3 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil (b); in den beiden Diagrammen sind die Blends, an denen die Diskussion des mechanischen Verhaltens und der mikromechanischen Mechanismen erfolgt, besonders dargestellt

Hingegen nimmt bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten verpressten Blockcopolymer / Polystyrol Blends mit PS-Inklusionen die Zähigkeit mit einem steigenden PS-Anteil kontinuierlich ab und ein Spröd-Zäh-Übergang ist unabhängig von der Blockcopolymerkomponente der Blends erst oberhalb von 60 Masse-% Polystyrol (Abb. 6-18) festzustellen, also bei Blends, deren Morphologie durch die Auflösung der *Tropfenmorphologie* oder einen Phasen-

umschlag der Matrix bestimmt wird. Ein wichtiges Ziel dieses Kapitels ist es, den bzw. die Gründe, die zu der sowohl theoretisch als auch praktisch interessanten Verschiebung des Spröd-Zäh-Übergangs zu größeren Polystyrolanteilen gegenüber den Styrolux[®] / Polystyrol Blends führen, zu diskutieren. Die Diskussionen in diesem Kapitel erfolgen hauptsächlich anhand der Darstellung des Deformationsverhaltens und der mikromechanischen Mechanismen der Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit 40 Masse-% hPS.

6.3.2 Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends

Die Zumischung von aPS_i zu dem Sternblockcopolymer S1 führt neben der angesprochenen Abnahme der Bruchdehnung auch zu einer Zunahme der Streckspannung von ~ 12 MPa bei S1 auf ~ 20 MPa bis ~ 26 MPa bei den S1 / aPS_i Blends mit 40 Masse-% aPS_i. Gleichzeitig wird in den Zugkurven der S1 / aPS_i Blends die Ausbildung des „double yielding“ Phänomens von S1, welches durch das Auftreten von zwei Streckgrenzen gekennzeichnet ist,^{/189/} unterdrückt (Abb. 6-19). Der Anstieg der Streckspannung, die mit einer entsprechenden Zunahme des E-Moduls verbunden ist (siehe Tab. A- 3), ist am ausgeprägtesten für das lamellare S1 / aPS₅₁ Blend. Dieses Blend besitzt mit ~ 40 Masse-% eine viel kleinere Bruchdehnung (ε_R) als das S1 / aPS₁₀₀ und das S1 / aPS₃₂₃ Blend mit der *Tropfenmorphologie*.

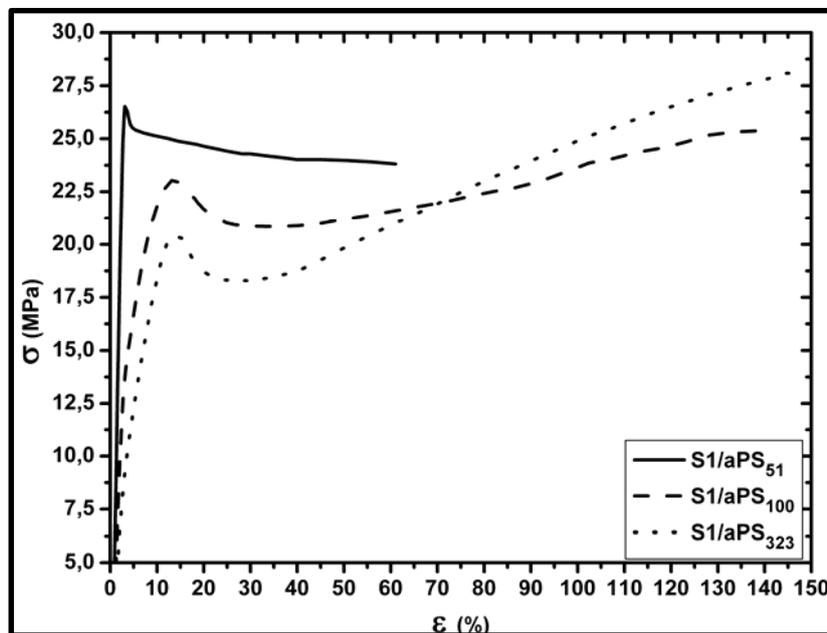


Abb. 6-19: σ - ε -Verhalten der S1 / aPS Blends mit je 40 Masse-% aPS₅₁, aPS₁₀₀ und aPS₃₂₃

Diese geringe Bruchdehnung des S1 / aPS₅₁ Blends ist etwas überraschend, da die PS-Lamellen dieses Blends mit 19 nm eine ähnliche mittlere Dicke besitzen, wie die PS-Lamellen von Styrolux[®], deren geringe Lamellendicke als der entscheidende Grund für das Dünnschichtfließen (engl. thin layer yielding) und die damit verbundene ausgezeichnete Bruchdehnung des Styrolux[®] von 250% angeführt wird.^{/157/ - /159/}

Aufgrund der geringen mittleren Dicke der PS-Lamellen von Styrolux[®] sind diese in der Lage, unter einer quasi-statischen Zugbelastung stark homogen plastisch zu fließen und erreichen dadurch eine Verlängerung (λ), welche mit ~ 4 der theoretisch möglichen, maximalen Verlängerung (λ_{max}) eines Kettenabschnittes zwischen den Verschlaufungspunkten des Verschlaufungsnetzwerkes des Polystyrols^{/106/} entspricht. Trotz einem \bar{d}_{PS} von 19 nm wurden bei dem S1 / aPS₅₁ Blend keine Hinweise auf eine solch stark ausgedehnte, homogene plastische Deformation der PS-Lamellen nach der quasi-statischen Belastung und somit auf das Vorhandensein des Dünnschichtfließens gefunden (Abb. 6-20). Mit der Ausbildung von Bereichen in denen die PS-Lamellen stark verjüngt bzw. halsartig deformiert sind, ähnlich dem makroskopischen Necking von Zugkörpern, weisen die Lamellen nur Anzeichen für sehr lokale, plastische Deformationen auf.

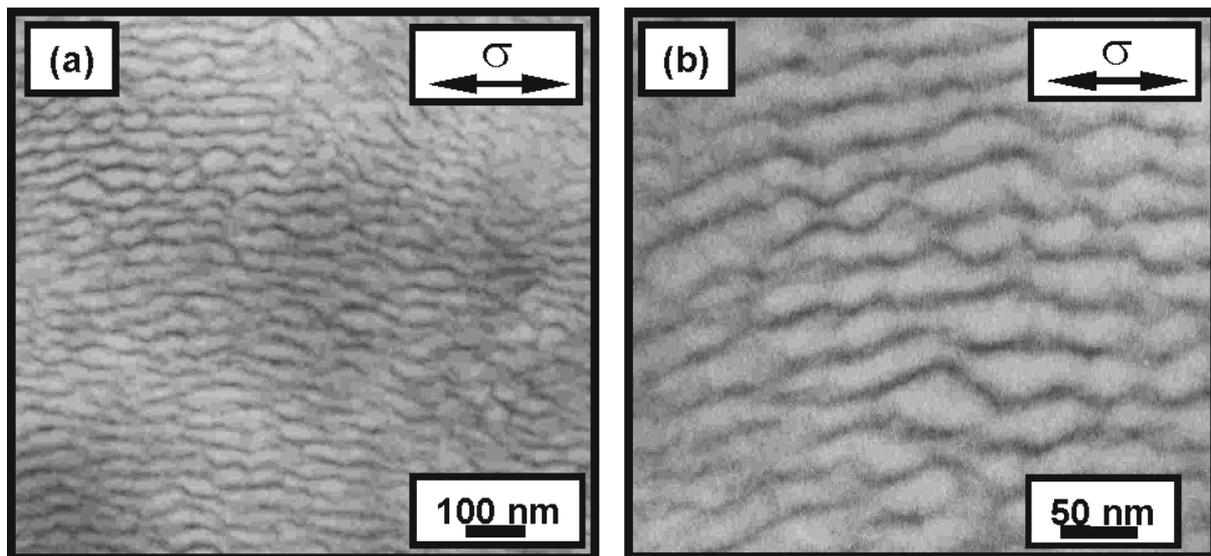


Abb. 6-20: Kleine (links) und höhere (rechts) Vergrößerung von TEM-Aufnahmen der deformierten Strukturen des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40% aPS₅₁

Für dieses mikromechanische Verhalten können drei mögliche Ursachen diskutiert werden: eine zu geringe Molmasse des aPS₅₁, eine starke heterogene Verteilung der aPS₅₁-Ketten in der Hartphase sowie ein zu geringer Weichphasenanteil in dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁.

Von diesen möglichen Ursachen sind eine zu geringe Molmasse des aPS₅₁ sowie eine heterogene Verteilung des aPS₅₁ in der Hartphase sehr unwahrscheinlich. Zum einen befindet sich die Molmasse von aPS₅₁ oberhalb des Zweifachen des Verschlaufungsmolekulargewichts (M_e) des PS von $19,1 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Molmasse ist für eine gute Deformierbarkeit des Verschlaufungsnetzwerkes des Polystyrols anstelle einer wachsartig spröden Deformierbarkeit von PS essentiell.^{/106/}

Zum anderen liegt in der Hartphase des S1 / aPS₅₁ Blend mit 40% aPS₅₁ keine starke heterogene Verteilung der aPS₅₁-Ketten vor. Vielmehr haben die PS-Ketten in der Hartphase des S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ eine ähnliche Konformation, wie bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 20 Masse-% aPS₅₁ (siehe Diskussion im Unterkapitel 6.2.1), das durch den Dünnschichtmechanismus eine Bruchdehnung von ~ 300 % besitzt. Als Beleg für das Dünnschichtfließen bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 20 Masse-% aPS₅₁ sind im Anhang dieser Arbeit die TEM-Aufnahmen der lamellaren Morphologie und der deformierten Mikrostrukturen abgebildet (Abb. A-15) sowie die durch die quasi-statische Zugbelastung hervorgerufene Abnahme von d_{PS} der PS-Lamellen (Abb. A-16) dargestellt.

Durch den Ausschluss dieser beiden Gründe für das Versagen des Dünnschichtfließmechanismus bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ bleibt als die einzig mögliche Ursache nur noch ein zu geringer Weichphasenanteil übrig.

Vergleicht man das Verhältnis zwischen den Dicken der Elast- und der Hartlamellen von Styrolux[®] ($\bar{d}_{PS} = 20$ nm; $\bar{d}_{el} = 19$ nm) sowie dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 20 Masse-% aPS₅₁ ($\bar{d}_{PS} = 16$ nm; $\bar{d}_{el} = 19$ nm), die beide den Dünnschichtfließmechanismus aufweisen, mit dem entsprechenden Verhältnis bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁, so zeigt sich, dass dieses Verhältnis bei den Polymermaterialien mit dem Dünnschichtfließen ungefähr eins und bei den S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ nur 0,43 ($\bar{d}_{PS} = 19$ nm; $\bar{d}_{el} = 7$ nm) beträgt.

Resultierend aus diesem Vergleich kann geschlussfolgert werden, dass für das Fehlen des Dünnschichtfließmechanismus bei dem S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ eine nicht entsprechend große Elastphase verantwortlich ist. Diese Aussage bekräftigt die von *Hiltner* et al. anhand von Untersuchungen des mechanischen Verhaltens und Mikromechanismen von Mikroschichtsystemen aus PC und PMMA bzw. PC und SAN getroffene Feststellung, dass für die Duktilität das kooperative Fließen beider Komponenten wichtig ist.^{/165/}

Dass die Elastphase eine wichtige Rolle bei dem Dünnschichtfließmechanismus spielt, zeigen schon Untersuchungen des Einflusses der physikalischen Vernetzung der Elastphase durch γ -Bestrahlung auf das mechanische Verhalten von Styrolux[®].^{/210/} Dabei konnte gezeigt werden, dass eine γ -Bestrahlung, welche mit einer starken Vernetzung der PB-Segmente der Elastphase und somit einer starken Einschränkung der Beweglichkeit der elastomeren Kettensegmente verbunden ist, zu einer ausgeprägten Minderung der Bruchdehnung von über 400 % bei der unbestrahlten Styrolux[®]-Probe auf unter 50 % bei einer mit einer Dosis von 60 Mrad bestrahlten Styrolux[®]-Probe führt.

Bei dem lamellaren S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ kann davon ausgegangen werden, dass gleichfalls eine ausgeprägte Minderung der Beweglichkeit der Elastphase vorhanden ist. Diese Einschränkung wird durch die geringe mittlere Dicke der Elastphase von nur 7 nm hervorgerufen. Die geringe Dimension der Elastlamellen transversal zur Deformationsrichtung behindert die Möglichkeit zur Verstreckung der mit den Hartsegmenten in der Phasengrenzschicht molekular gebundenen elastomeren Kettensegmente in Richtung der Zugbelastung durch die Begrenzung der Kettenbeweglichkeit transversal zur Deformationsrichtung.

Auf die Behinderung dieser für eine elastomere Phase mit einer Querkontraktionszahl (ν) von $\sim 0,49$ essentiellen Kettenbeweglichkeit bei einer Zugbelastung als auch bzgl. der Verstreckbarkeit der elastomeren Ketten im Allgemeinen wirkt sich noch die besondere Kettenkonformation in der Elastphase des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ verstärkend aus. Durch die in der Abb. 6-6 gezeigte verarbeitungsbedingte Vermischung der aPS₅₁-Ketten in die PS-Phase von S1, wird ein Großteil der elastomeren Ketten, wie bei Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit einem $r_A < 1$, von der Phasengrenzschicht weg gestreckt und führt somit zu einer zusätzlichen Einschränkung der Kettenbeweglichkeit parallel sowie senkrecht zur Deformationsrichtung. Durch die starke Einschränkung der Verstreckbarkeit können die elastomeren Ketten nur noch sehr lokal dem plastischen Fließen der PS-Lamellen folgen, was zu dem Mikroyielding der Hartlamellen des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ führt. Ein ausgedehntes, homogenes plastisches Fließen der PS-Lamellen, wie bei den S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% aPS₅₁, ist aber nicht mehr möglich.

Wie einführend schon erwähnt, ist ε_R des S1 / aPS₁₀₀ und des S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS_i und der *Tropfenmorphologie* um rund das Dreifache größer als ε_R des lamellaren S1 / aPS₅₁ Blend mit 40 Masse-% aPS₅₁ (Abb. 6-19). Ausschlaggebend dafür ist die diskontinuierliche Anordnung der konträren Phasen dieser beiden Blends, welche schon bei den zu den klassischen Wabensystemen gerechneten Polymermaterialien PVC-sz^{/108/ - /110/}, PE / PS^{/111/}, PS / PB^{/109/, /112/} sowie PMMA / PU Blends^{/113/, /114/}, entscheidend zu deren guten Zähigkeit führt.

Während der quasi-statischen Zugbelastung des S1 / aPS₁₀₀ Blends werden dessen Hartinkclusionen, die wie in dem Kapitel 6.2 erwähnt mit einer ~ 10 nm dicken Elastphase umgeben sind, stark inhomogen deformiert (Abb. 6-21). Die deformierten PS-Inklusionen haben mit ~ 21 nm eine mittlere Dicke, welche etwa der Hälfte von \bar{d}_{PS} der unbelasteten Inklusionen entspricht (Abb. A-17 des Anhangs). Folglich werden die Hartinkclusionen während der Deformation im Mittel auf maximal ihr Vierfaches der ursprünglichen Länge verlängert. Das

trotz dieser Verlängerung, welche jener der lamellaren PS-Phasen des Styrolux[®] entspricht, nicht eine ähnliche, sondern eine um die Hälfte kleinere, makroskopische Verlängerung bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend vorliegt, ist in dem diskontinuierlichen Aufbau in Verbindung mit dem größeren Hartphasenanteil des Blends, in der Kettenkonformation in der Elastphase sowie in der inhomogenen Deformation der PS-Phasen begründet.

Im Gegensatz zum S1 / aPS₁₀₀ Blend werden bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend die Hartinklusionen, die eine mittlere Größe von 72 nm besitzen, nicht stark deformiert. Die einzigen Hartdomänen, welche während der quasi-statischen Zugbelastung des S1 / aPS₃₂₃ Blends ausgeprägt deformiert werden, sind die viel kleineren, sphärisch / wurmartigen PS-Domänen, die sich in der elastomeren Matrix befinden. In der TEM-Aufnahme von den deformierten Strukturen des S1 / aPS₃₂₃ Blends (Abb. 6-21) sowie der Verteilungskurve von d_{PS} vor und nach der Zugbelastung in der Abb. A-18 des Anhangs sind sehr gut die Unterschiede in der Deformierbarkeit der verschiedenartig ausgebildeten mikrophasenseparierten PS-Phasen dieses Blends erkennbar.

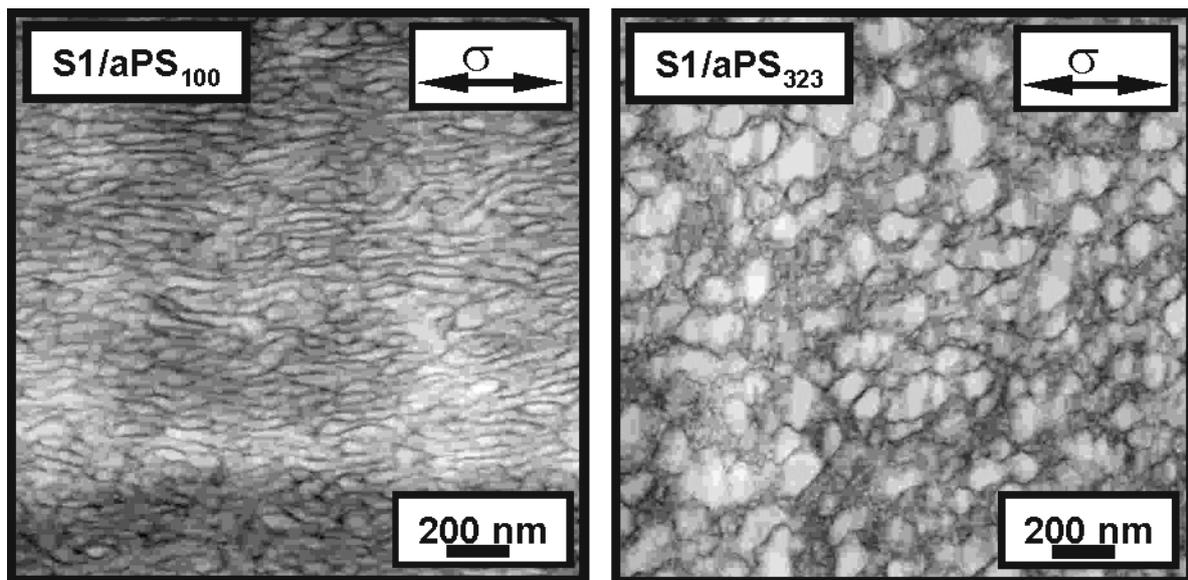


Abb. 6-21: TEM-Aufnahme der deformierten Strukturen nach der Deformation der S1 / aPS Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ und aPS₃₂₃

Auf den ersten Blick kommen als Auslöser für die verschiedenartige Verstreckbarkeit der PS-Phasen nur die unterschiedlichen Dimensionen der verschiedenen Hartphasen der S1 / aPS₁₀₀ und S1 / aPS₃₂₃ Blends in Frage, da unterschiedliche Dimensionen von Polystyrolphasen unterschiedliche Glasübergangstemperaturen bedingen.^{/211/ - /213/} Diese unterschiedlichen T_g 's, die durch verschiedenartige Segmentbeweglichkeiten der Polymerketten hervorgerufen werden, gehen einher mit der unterschiedlich starken Deformierbarkeit dieser Phasen.

Diese Annahme wird durch die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen von gedehnten Semidünnschnitten der beiden Blends untermauert (Abb. 6-22).

Die HEM-Aufnahme des gedehnten S1 / aPS₁₀₀ Blends zeigt sehr deutlich stark verstreckte Hartinkclusionen (Bereich I im linken Bild der Abb. 6-22) trotz der teilweisen Kavitation von senkrecht zur Dehnungsrichtung ausgerichteten Elastphasen (Bereich II im linken Bild der Abb. 6-22). Diese Kavitationen unterbinden partiell den Transfer der Belastung von der Elast- zu der Hartphase aufgrund einer fehlenden Fibrillierung der Weichphase. Dadurch kommt der durch *Michler* für klassische Wabensysteme beschriebene Deformationsmechanismus des „rubber network yielding“^{117/} nicht zur Entfaltung. Dies hat aber anscheinend keinen entscheidenden Einfluss auf die Deformierbarkeit der Inklusionen des S1 / aPS₁₀₀ Blends. Ausschlaggebend dafür ist, dass nur wenige Bereiche des elastomeren Netzwerkes ungünstig zur Belastungsrichtung ausgerichtet sind. Dadurch wird die Übertragung der, für die Deformation der Hartinklusionen notwendige Belastung durch eine entsprechende Lochbildung nur wenig unterbunden.

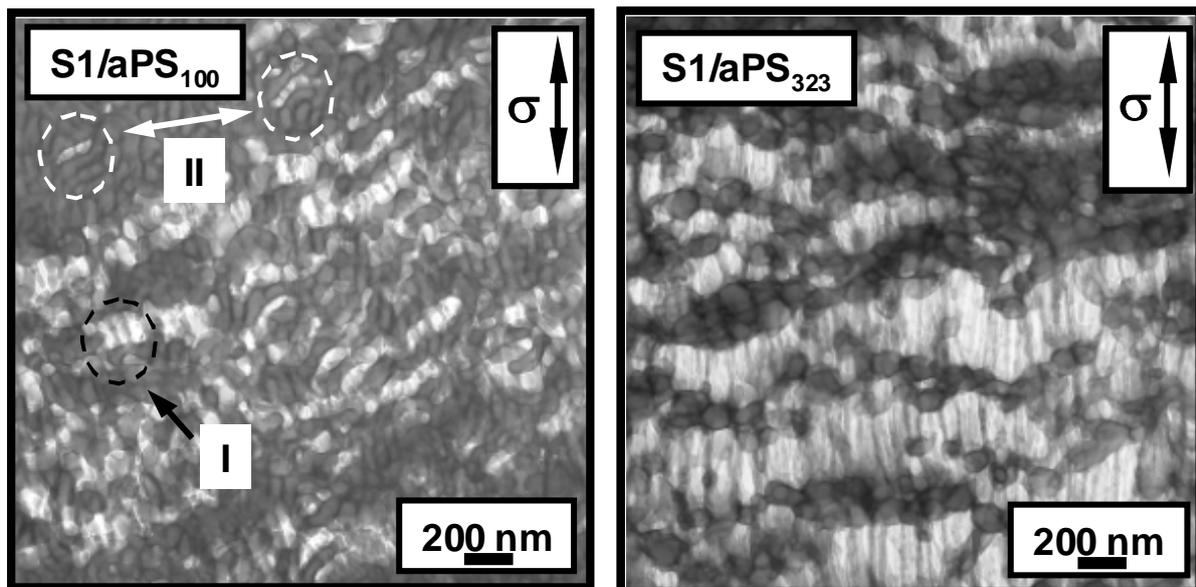


Abb. 6-22: HEM-Aufnahme der deformierten Strukturen nach der Deformation der S1 / aPS Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ und aPS₃₂₃; I ... stark deformierte Inklusionen des S1 / aPS₁₀₀ Blends; II ... Kavitation in der Elastphase des S1 / aPS₁₀₀ Blends

Die HEM-Aufnahme des gedehnten S1 / aPS₁₀₀ Blends offenbart weiter, dass der „rubber network yielding“ Mechanismus als einzig möglicher Deformationsmechanismus für die beobachteten Deformationsstrukturen in Frage kommt. Ein Wirken des möglichen „inclusion yielding“ bzw. „hard particle yielding“ Mechanismuses,^{118/, /124/ - /126/} bei dem Druckspannungen in den äquatorialen Bereichen der Hartinklusionen bzw. in Bereichen von Elastphasen, die parallel zur Dehnungsrichtung ausgerichtet sind, zur inhomogenen Deformation der PS-Inklusionen mit beitragen würden, kann ausgeschlossen werden, da die dafür notwendi-

gen Bereiche der Elastphase gleichfalls Kavitationen aufweisen. Diese Löcher bilden sich aus dem gleichen Grund – eine zu kleine Elastphase – der für die Begrenzung der Kettenbeweglichkeit der lamellaren Elastphase des S1 / aPS₅₁ Blends mit 40 Masse-% aPS₅₁ transversal zur Deformationsrichtung verantwortlich ist.

Eine Kavitation der Elastphase liegt auch bei der Deformation des S1 / aPS₃₂₃ Blends vor (Abb. 6-22). Dabei geht die Lochbildung, die wesentlich stärker ist als bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend, mit einer starken Fibrillierung der elastomeren Phase einher. Entscheidend für die ausgeprägtere Fibrillierung und Lochbildung bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend ist zum einen die Vergrößerung der bei der Deformation belasteten Weichphase durch die Ausbildung der kleinen sphärisch / wurmartigen PS-Domänen neben den großen Hartinklusionen (Abb. 6-3). Dadurch wird der Abstand zwischen den Inklusionen von 10 nm bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 40 Masse-% aPS₁₀₀ auf ~ 50 nm bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend mit 40 Masse-% aPS₃₂₃ entscheidend vergrößert. Diese scheinbare Volumenvergrößerung der Elastphase schlägt sich auch in dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten der beiden Blends durch ein geringeres σ_S bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend als bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend nieder (Abb. 6-19).

Einen weiteren entscheidenden Beitrag zu der verstärkten Fibrillierung der Elastphase bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend wird durch die Einmischung eines großen Teils der kurzen PS-Außensegmente von S1 in die Elastphase in zweifacher Sicht geleistet: erstens durch die Vergrößerung der elastomeren Phase gegenüber dem S1 / aPS₁₀₀ Blend und zweitens durch die drastische Erniedrigung der für die Kavitation der Elastphase notwendigen Spannung.

Die ausgeprägte Fibrillierung der Elastphase führt dazu, dass die kleinen sphärisch / wurmartigen PS-Domänen und die großen Hartinklusionen, die beide wie Füllstoffe in den Elastomerfibrillen vorliegen, nur an deren Polen belastet werden. Eine Druckbelastung an den äquatorialen Bereichen der Domänen infolge eines Unterschiedes bei den Querkontraktionszahlen der beiden konträren Phasen kann, wie bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend, für beide Hartphasen des S1 / aPS₃₂₃ Blends gänzlich ausgeschlossen werden. Die Belastung der kleinen sphärisch / wurmartigen PS-Domänen über deren Pole führt zu deren bekannten starken Verstreckung. Hingegen sind bei den Hartinklusionen mit einem viel größeren σ_S als die kleinen sphärisch / wurmartigen PS-Domänen, nur geringe Deformationen infolge des „core flattening“ Mechanismus^{/118/, /119/} bzw. der „core-fibrillation“ Mechanismus,^{/107/, /120/} bei denen abhängig von der Stärke der Fibrillierung bzw. der Lochbildung bis zum Zweifachen der äußeren Spannung von den Fibrillen auf die Hartphasen übertragen werden können,^{/119/} zu beobachten.

Die ungleiche Deformation der Elast- und der Hartphasen bei den beiden Blends mit der *Tropfenmorphologie* äußert sich makroskopisch nicht nur durch ein unterschiedliches σ_S , sondern auch durch eine verschieden stark ausgeprägte Dehnungsverfestigung bei größeren Dehnungen in der Spannungs-Dehnungs-Kurve dieser Blends. So ist die Dehnungsverfestigung bei dem S1 / aPS₁₀₀ Blend aufgrund der stärkeren Deformation der PS-Inklusionen geringer als bei dem S1 / aPS₃₂₃ Blend, bei dem überwiegend die elastomere Phase deformiert wird (siehe Abb. 6-19).

Viel stärkere Unterschiede bei dem mechanischen Verhalten der Sternblockcopolymer / Homopolymer Blends mit der *Tropfenmorphologie*, als die beschriebenen Unterschiede zwischen dem Deformationsverhalten des S1 / aPS₁₀₀ und des S1 / aPS₃₂₃ Blends, werden bei einem Austausch des asymmetrischen Sternblockcopolymer initiiert (Abb. 6-23). So ist beispielsweise durch die Wahl von S2 als Sternblockcopolymerkomponente ein dramatischer Abfall der Zähigkeit zu beobachten. Für diese Zähigkeitsminderung können zwei Faktoren verantwortlich gemacht werden.

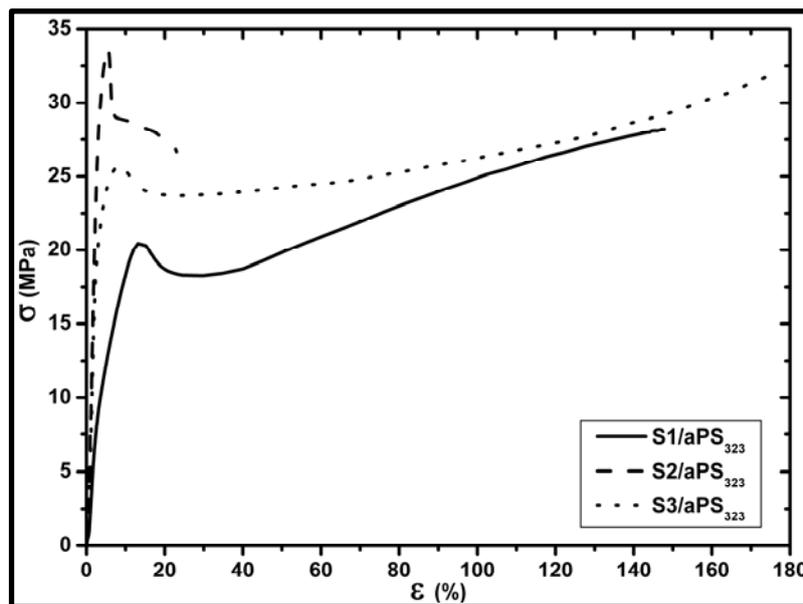


Abb. 6-23: σ - ϵ -Verhalten der S1 / aPS₃₂₃, S2 / aPS₃₂₃ und S3 / aPS₃₂₃ Blends mit je 40 Masse-% aPS₃₂₃

Erstens ist der netzwerkartige Aufbau der elastomeren Phase des S2 / aPS₃₂₃ Blends an vielen Stellen unterbrochen, wodurch dessen Blendmorphologie eine gewisse Ähnlichkeit zu der *Tropfenmorphologie* von Blends, deren Netzwerkstruktur im Begriff ist sich aufzulösen (Bsp. S1 / aPS₁₀₀ Blend mit 60 Masse-% aPS₁₀₀), aufweist. Die Bruchdehnung dieser Blendsysteme liegt auf demselben Niveau wie die des S2 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃. Eine zweite nicht zu vernachlässigende Einflussgröße für die Brucharbeit der Blends ist der Weichphasenanteil, der bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend mit ~ 23 Masse-% geringfügig kleiner ist

als jener der S1 / aPS₁ Blends mit der *Tropfenmorphologie* (~ 28 Masse-%). Dieser Weichphasenanteil, der generell bei den Blends mit der *Tropfenmorphologie* aufgrund der viel kleineren Inklusionen als bei klassischen Wabensystemen (~ 1 µm) um 10 Masse-% - 20 Masse-% größer ist als bei den klassischen Wabensystemen, scheint aber gegenüber einer „perfekten Netzwerkstruktur“ der Elastphase eine untergeordnete Rolle für die Brucharbeit der Blends mit *Tropfenmorphologie* zu spielen. Einen wichtigen Hinweis dafür liefert das mechanische Verhalten und die unzerstörte elastomere Netzwerkstruktur des S3 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃. Trotz des kleinsten Weichphasenanteils (~ 16 Masse-%) der drei aufgeführten SBS Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends besitzt das S3 / aPS₃₂₃ Blend die größte Brucharbeit dieser Blends.

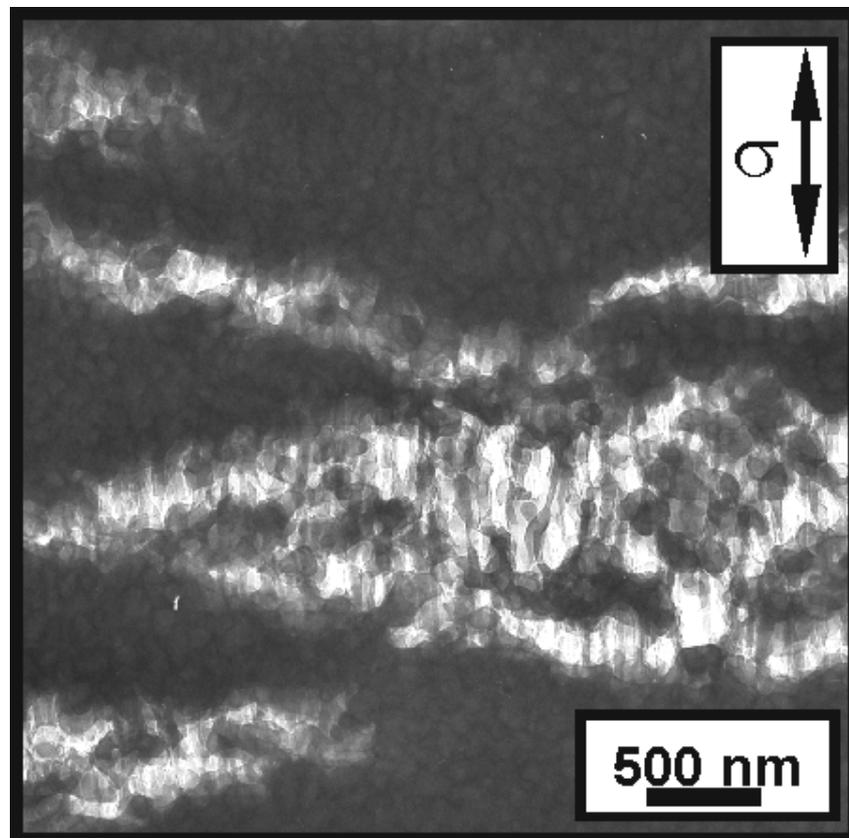


Abb. 6-24: HEM-Aufnahme der deformierten Strukturen nach der Deformation der S2 / aPS Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃

Trotz der starken Abnahme der Brucharbeit mit dem Austausch von S1 durch S2 als Sternblockcopolymerkomponente besitzen die Deformationsstrukturen des S2 / aPS₃₂₃ Blends gewisse Ähnlichkeiten mit den deformierten Strukturen des S1 / aPS₁₀₀ und des S1 / aPS₃₂₃ Blends. Beim Vergleich der Deformationsstrukturen des S2 / aPS₃₂₃ Blends (Abb. 6-24) mit denen des S1 / aPS₁₀₀ und des S1 / aPS₃₂₃ Blends (Abb. 6-22) kann festgestellt werden, dass das stark verstreckte Polymermaterial bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend den fibrillierten Hartinklusi-

onen des S1 / aPS₁₀₀ Blends gleicht. Hingegen sind die zwischen den hoch deformierten, fibrillierten Hartphasen, die an vielen Stellen gerissen sind, befindlichen undeformierten bzw. gering deformierten Hartinklusionen vergleichbar mit den Inklusionen des deformierten S1 / aPS₃₂₃ Blends.

Die große Ähnlichkeit der Deformationsstrukturen der Blends mit *Tropfenmorphologie* ist begründet in bestimmten Übereinstimmungen mit den Eigenschaften der Netzwerkmorphologie dieser Blends. So besitzen die Inklusionen des S1 / aPS₁₀₀ und des S2 / aPS₃₂₃ Blend ein \bar{d}_{PS} von ~ 40 nm, welches bei den untersuchten Blends mit der *Tropfenmorphologie* eine gute Verstreckbarkeit der Inklusionen mit sich bringt. Des Weiteren hat das S2 / aPS₃₂₃ Blend aber auch größere Inklusionen, die wie bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend während der Zugbelastung nicht bzw. nur gering deformiert werden. Die Ausbildung dieser größeren Inklusionen liegt bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend in der partiellen Auflösung des elastomeren Netzwerkes begründet. Diese Netzwerkauflösung ist es auch, die für das charakteristische Merkmal bei dem Deformationsmechanismus, durch welches sich die Deformationsstrukturen des S2 / aPS₃₂₃ von den beiden anderen duktileren Blends unterscheidet, verantwortlich ist. Aufgrund der Netzwerkauflösung kommt es zu einer sehr starken Lokalisierung der Deformation der Mikrostrukturen bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend und nicht zu einer ausgedehnteren Deformation der mikrophasen-separierten Strukturen, wie bei dem S1 / aPS₁₀₀ und des S1 / aPS₃₂₃ Blends. Diese Eingrenzung der Deformation der Mikrostrukturen ist der Grund für die ausgeprägte Abnahme der Brucharbeit bei dem S2 / aPS₃₂₃ Blend.

Durch diesen Unterschied bei den mikromechanischen Mechanismen der untersuchten Blends wird nochmals besonders deutlich, dass nicht die Inklusionsgröße, sondern eine „perfekte Netzwerkstruktur“ der Elastphase für die Brucharbeit der Blends mit der Tropfenmorphologie verantwortlich ist.

6.3.3 Triblockcopolymerblends

Wie die Abb. 6-18 (b) in dem Kapitel 6.3.1 zeigt, nimmt die Brucharbeit der L1 / L2 Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends erst oberhalb eines Homopolystyrolanteiles von 60 Masse-% sehr stark ab. Dieses Verhalten der Brucharbeit ist bedingt durch den Übergang von einer durch die Mikrostrukturen der Triblockcopolymerblendkomponente dominierten Morphologie zu einer Morphologie mit einer Homopolystyrolmatrix. Bevor aber genauer das mechanische Verhalten sowie die mikromechanischen Mechanismen der Triblockcopolymer /

Homopolystyrol Blends mit einer mit PS-Inklusionen diskutiert werden können, wird vorher das Deformationsverhalten der in dieser Arbeit untersuchten L1 / L2 Triblockcopolymerblends kurz dargestellt.

a.) Binäre Triblockcopolymerblends

Mit den beiden Triblockcopolymeren L1 und L2 wurden zwei Blockcopolymerer miteinander vermischt, die zwar molekular sehr ähnlich aufgebaut sind, sich aber in ihrem mechanischen Verhalten sehr stark unterscheiden. Während L1 mit einer ausgeprägten Streckgrenze von ~ 15 MPa und einem E-Modul von ~ 490 MPa ein thermoplastisches Deformationsverhalten besitzt, entspricht das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von L2 dem eines Thermoplastischen Elastomers. Dem elastomeren Deformationsverhalten von L2 nähern sich die L1 / L2 Blends mit zunehmendem L2-Anteil im Blend an. Dabei nimmt die Streckspannung stark ab und die Bruchdehnung von 348 % bei L1 auf ~ 618 % bei L2 zu. Gleichzeitig sinkt die Zugfestigkeit von ~ 34 MPa auf ~ 23 MPa. Eine ausführliche Diskussion der bei der Deformation von L1 und L2 ablaufenden Mikromechanismen ist nicht vorgesehen, da diese in Verbindung mit dem mechanischen Verhalten von *Adhikari et al.*^{/155/, /159/, /166/} schon ausführlich beschrieben wurden.

Das in der Abb. 6-25 (a) dargestellte Spannungs-Dehnungs-Verhalten der L1 / L2 Polymermischungen in Abhängigkeit vom L2-Anteil geht sehr gut mit der in dem Kapitel 6.2.2 beschriebenen Morphologieausbildung dieser Blends einher. Dafür beispielhaft ist der Übergang von einer bikontinuierlichen Morphologie zu einer durch eine Elastphase bestimmten Morphologie. Dieser Übergang ist zwischen 40 Masse-% und 60 Masse-% L2 und somit zwischen

einem $\phi_{H, DMA}$ von 35 Masse-% und 26 Masse-% vorhanden. In demselben Zusammensetzungsbereich ist der Übergang von einem thermoplastischen zu einem elastomeren Deformationsverhalten ausgebildet. Besonders deutlich sichtbar ist der Umschlag des mechanischen Verhaltens bei dem Auftragen des Anteils der plastischen Dehnung an der Gesamtdehnung ($\chi_{pl} = \varepsilon_{pl} \cdot \varepsilon^{-1} \cdot 100\%$) der binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends in Abhängigkeit vom L2-Anteil (Abb. 6-25 (b)). Überwiegt bei BL2 mit 40 Masse-% L2 noch die plastische Deformation das mechanische Verhalten während der gesamten, quasistatischen Zugbelastung, so ist dies bei BL3 mit 60 Masse-% L2 nur am Anfang der Zugbelastung der Fall. Mit fortschreitender Zugbelastung dominiert das elastomere Werkstoffverhalten das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von BL3. Der beschriebene Übergang zwischen dem thermoplastischen zu einem elastomeren Deformationsverhalten ist in Übereinstimmung mit morphologischen

und mechanischen Untersuchungen, welche von *Weidisch* und *Lach* et al. an unterschiedlich hergestellten L1 / L2 Blends vorgenommenen wurden.^{/190/, /196/, /206/}

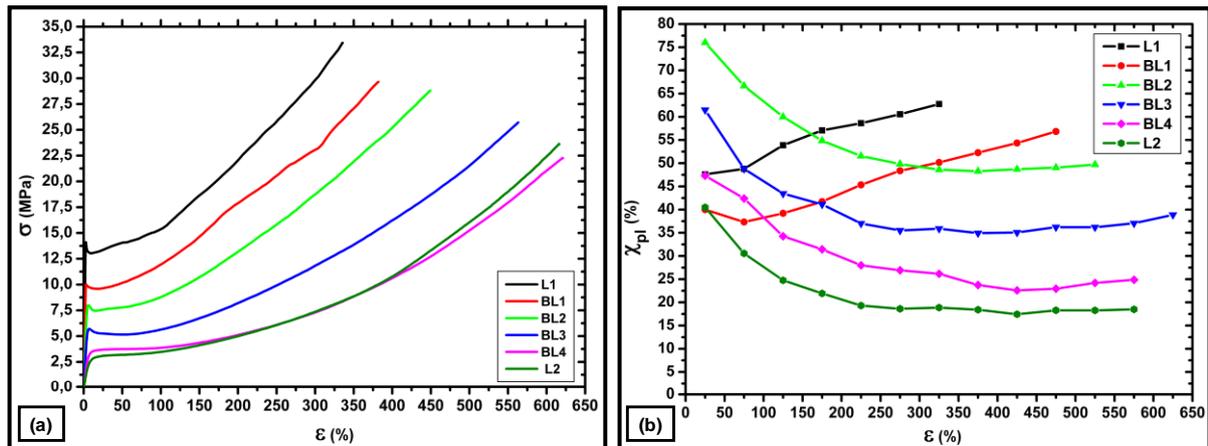


Abb. 6-25: σ - ϵ -Verhalten (a) und χ_{pl} (b) der verpressten binären L1 / L2 Triblockcopolymerblends in Abhängigkeit vom L2-Anteil (L1: 0 Masse-%, BL1: 20 Masse-%, BL2: 40 Masse-%, BL3: 60 Masse-%, BL4: 80 Masse-%, L2: 100 Masse-%)

b.) Triblockcopolymer / PS Blends

In der Abb. 6-26 (a) und (b) ist σ_5 und der E-Modul der L1 / L2 und L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerblendkomponente der Blends dargestellt. Im Bereich eines thermoplastischen Deformationsverhalten der Triblockcopolymerkomponente, zwischen 0 Masse-% und 40 Masse-% L2, sind beide mechanischen Kennwerte bei den L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends größer als bei den binären L1 / L2 Blends. Oberhalb von 60 Masse-% L2, mit dem Übergang von einem thermoplastischen zu einem elastomeren Deformationsverhalten bei den binären L1 / L2 Blends, sind σ_5 und der E-Modul der L1 / L2 und L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends auf demselben Niveau. Dieser, vom Werkstoffverhalten abhängige Unterschied bei der Beeinflussung der beiden mechanischen Kennwerte, ist Ausdruck eines unterschiedlich starken Verstärkungseffektes der PS-Inklusionen in Abhängigkeit der die Inklusionen umgebenden Blockcopolymermatrix.

Aus den dargelegten Ergebnissen folgt, dass nur die von einer thermoplastischen Blockcopolymermatrix umgebenden PS-Inklusionen zur Deformation vom Beginn der Zugbelastung an einen Beitrag leisten, da der Unterschied zwischen σ_5 und dem E-Modul der Blendkomponenten sehr gering ist und somit auf die Inklusionen vom Beginn der Zugbelastung entsprechende Kräfte bzw. Spannungen übertragen werden. Hingegen bei einer Elastmatrix mit einem bis zum 1000-fach kleineren E-Modul als der des Homopolystyrols wird nur die Matrix von Beginn der Zugbelastung an deformiert.

In den σ - ε -Kurven aller L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (Abb. 6-26 (c)) steigt die Spannung nach der Streckgrenze an. Mit zunehmender Verlängerung der Zugkörper wird der Spannungsanstieg bei sehr großen Dehnungen, kurz vor dem Versagen der Probekörper, stark gemindert. Diese Minderung führt zu einer Änderung des Krümmungsverhaltens der σ - ε -Kurven von konkav zu konvex. Der Beginn der Minderung des Spannungsanstieges, welcher für die unterschiedlichen L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends verschieden ist, wurde über die 1. Ableitung der σ - ε -Kurven genau festgelegt. In der Abb. A-19 ist die Festlegung des Beginns der Minderung des Spannungsanstieges über die Bestimmung eines lokalen Extremas bei der 1. Ableitung der σ - ε -Kurven, welches einen Wendepunkt in der σ - ε -Kurven entspricht, beispielhaft anhand dem BL1 / rPS₂₇₀ Blends gezeigt.

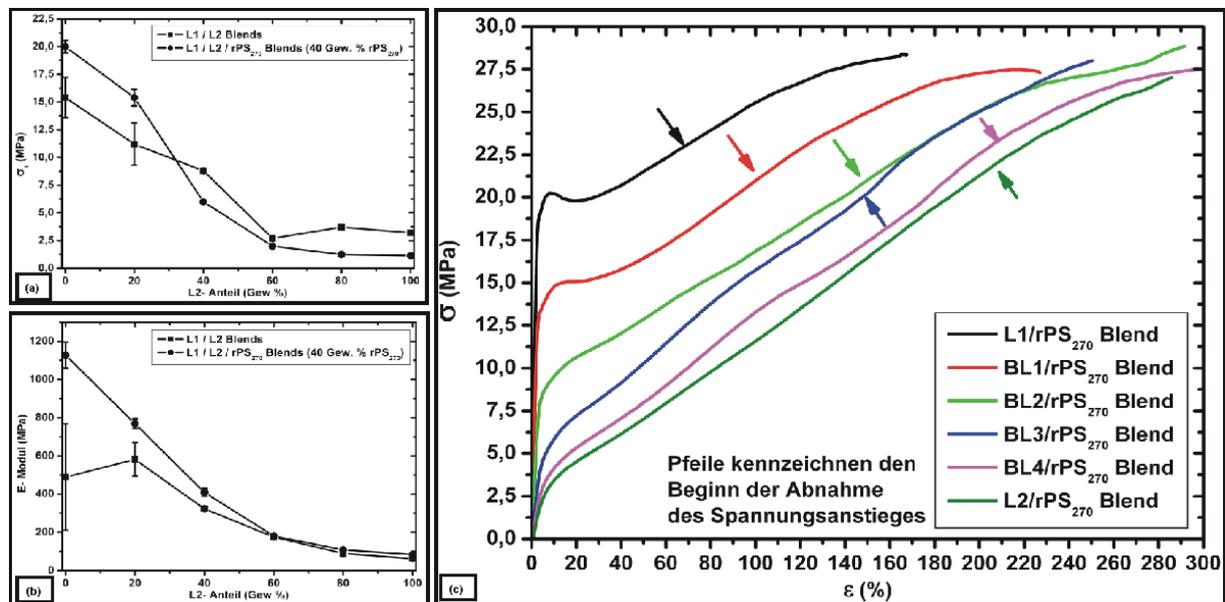


Abb. 6-26: σ_s (a) und E-Modul (b) der L1 / L2 und L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ sowie das σ - ε -Kurven der L1 / L2 / rPS_{158k} Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (c) in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente; (L1: 0 Masse-%, BL1: 20 Masse-%, BL2: 40 Masse-%, BL3: 60 Masse-%, BL4: 80 Masse-%, L2: 100 Masse-%)

Eine extreme Form der Änderung des Spannungsanstieges liegt bei thermoplastischen Polymeren nach dem lokalen Spannungsmaximum der Streckgrenze mit einem Abfall der Spannung vor. Dieser Spannungsabfall bzw. das lokale Spannungsmaximum markiert den Startpunkt der makroskopischen Einschnürung, bei dem die Dehnungshärtung des Materials nicht ausreichend ist um die Spannungsreduzierung infolge der Probenquerschnittsverringering im Bereich der Einschnürung auszugleichen.^{/214/, /215/} Die Reduzierung der Spannung ist begründet in der Ausbildung von viskoelastischen oder plastischen Mikromechanismen. Diese mikromechanischen Mechanismen sind verbunden mit der Vergrößerung des Volumens. In Polymerblends zählen zu derartigen stark energiedissipierenden Mechanismen die Kavitation,

Decohäsion, Scherbandbildung, Crazing, Rissstopp und -verzweigungsmechanismen sowie das plastische Fließen.

Wie in den σ - ε -Kurven der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends zu sehen ist, wird während der Minderung des Spannungsanstieges sehr viel Energie durch die wirkenden mikromechanischen Deformationsprozesse in viskoelastische und plastische Verformungen umgewandelt. Aufgrund der Veränderungen der σ - ε -Kurve der Blends in dem Bereich der Abnahme des Spannungsanstieges wird dabei vermutlich mehr Energie dissipiert, als dies durch sehr lokal ausgebildete Mikromechanismen, welche zum Erscheinen des Spannungsabfalles nach dem lokalen Spannungsmaximum der Streckgrenze bei thermoplastischen Polymeren führen, möglich ist. Somit können ein sehr lokal auftretendes Crazing, Kaviation- und Scherbandbildung sowie die Rissausbildung behindernde Mikromechanismen als Ursachen für die beobachteten Änderungen des Spannungsanstieges ausgeschlossen werden. Als Erklärung für eine derartig starke Energiedissipation, wie dies bei der Abnahme des Spannungsanstieges der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends vorhanden ist, können nur ein bzw. mehrere plastischen Fließprozesse, welche in der Summe ein sehr großes Probenvolumen umfassen, in Betracht gezogen werden.

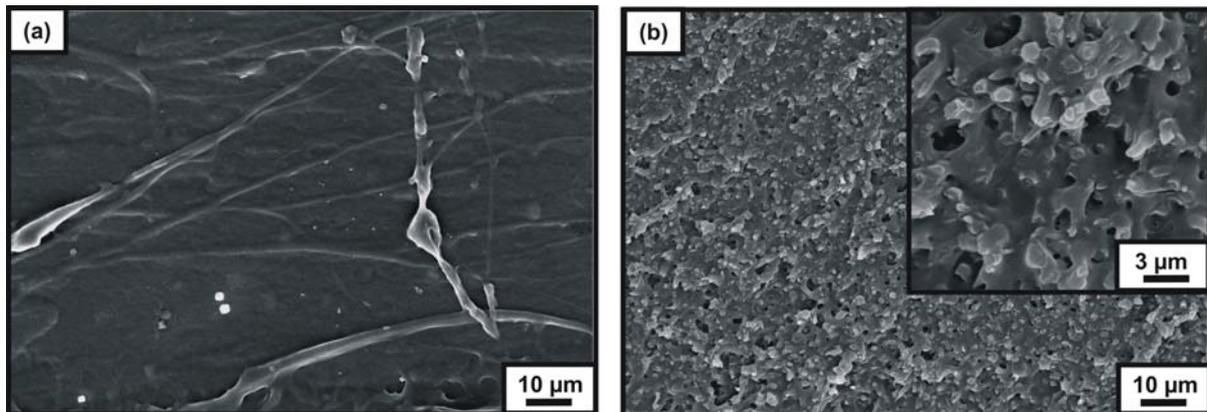


Abb. 6-27: Bruchflächen von L2 (a) und des L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (b)

Einen ersten Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines starken plastischen Fließens bei den L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ lieferten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Bruchfläche von L2 und dem L2 / rPS₂₇₀ Blend mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ (Abb. 6-27). Die Bruchfläche von L2 besitzt keine plastischen Deformationen und entspricht mit ihrem glatten Erscheinungsbild der typischen Bruchfläche eines Elastomers. Hingegen ist die Bruchfläche des L2 / rPS₂₇₀ Blends durch stark plastisch deformierte Zipfelstrukturen gekennzeichnet. Diese zipfelförmigen Deformationsstrukturen haben einen mittleren Durchmesser von 800 nm und liegen somit im oberen Bereich der Durchmesser der PS-Inklusionen des L2 / rPS₂₇₀ Blends.

Die Feststellung des Auftretens eines plastischen Fließprozesses während der quasistatischen Zugbelastung der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ wird auch durch TEM-Untersuchungen von deformierten Zugkörpern dieser Blends gestützt. Exemplarisch sind in der Abb. A-20 des Anhangs entsprechende TEM-Aufnahmen der Morphologie der deformierten L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends angeführt. Die TEM-Aufnahme des deformierten L1 / rPS₂₇₀ Blends zeigt sehr stark in Deformationsrichtung verstreckte PS-Inklusionen (Abb. A-20 (a)). Durch die wirkende Zugbelastung wird die Dicke der glasartigen Inklusionen auf ca. die Hälfte ihrer ursprünglichen Dicke verringert (von 121 nm auf 69 nm). Aus dieser Abnahme der Inklusionsdicke lässt sich eine maximale Verlängerung der PS-Inklusionen in Deformationsrichtung von ca. dem Dreifachen der ursprünglichen Ausdehnung der Inklusionen in diese Richtung abschätzen. Dies entspricht fast der maximalen Verlängerung des Verschlaufungsnetzwerkes von Polystyrol (λ_{max}).

Die glasartigen Inklusionen in dem L2 / rPS₂₇₀ Blend werden bei einer quasistatischen Zugbelastung ebenfalls stark deformiert (vergleiche Abb. 6-13 mit Abb. A-20 (b)). Durch diese plastischen Deformationen erscheinen die meisten Inklusionen nicht mehr sphärisch, sondern elliptisch. Im Gegensatz zu dem L1 / rPS₂₇₀ Blend ist es aber nicht möglich, die maximale Verlängerung der PS-Inklusionen in Deformationsrichtung wegen der breiten Dickenverteilung der undeformierten und deformierten Inklusionen des L2 / rPS₂₇₀ Blends abzuschätzen. Anhand der TEM-Aufnahmen ist es nur möglich festzustellen, dass kleine Inklusionen stärker als große Inklusionen in Deformationsrichtung verstreckt werden.

Obwohl die Ursache für die Minderung des Spannungsanstieges bei den L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends geklärt ist, ist aber der genaue Mechanismus, der zu dem plastischen Fließen der Inklusionen führt noch unklar. Um Aufschluss darüber zu erlangen, wurden Hysterekurven mit einer quasistatischen Zugbelastung unter der Verwendung von mehreren Probekörpern je Blend durchgeführt. Dieser Weg wurde eingeschlagen, da mit einer einzigen Untersuchung der Morphologie eines gebrochenen Zugkörpers nur der Endzustand eines Deformationsprozesses aber nicht die verschiedenen Stadien eines mikromechanischen Prozesses dokumentiert werden können.

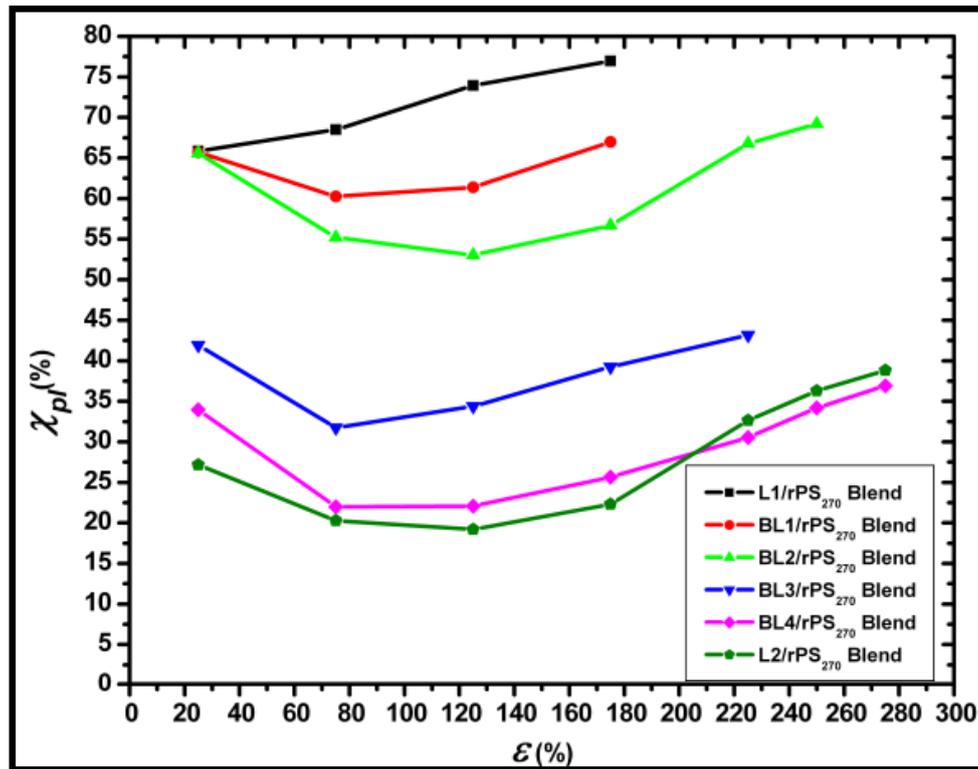


Abb. 6-28: χ_{pl} der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente (L1: 0 Masse-%, BL1: 20 Masse-%, BL2: 40 Masse-%, BL3: 60 Masse-%, BL4: 80 Masse-%, L2: 100 Masse-%)

In der Abb. 6-28 ist der Anteil der plastischen Dehnung an der Gesamtdehnung (χ_{pl}) der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente einer der wichtigsten Kennwerte von Hysteresuntersuchungen dargestellt. Die Ergebnisse der Hysteresuntersuchungen bestätigen die auf der Basis der Entwicklung des E-Moduls und der Streckspannung (σ_S) in Abhängigkeit von der Zumischung von rPS₂₇₀ zu den L1 / L2 Blends getroffenen Aussage (siehe Abb. 6-26), dass auf die PS-Inklusionen bei einer thermoplastischen Matrix schon bei kleinen ε und bei einer elastomeren Matrix erst bei großen ε eine Lastübertragung stattfindet und somit durch deren Deformation einen Beitrag zur makroskopischen Deformation geleistet wird. Bei den Hysteresversuchen drückt sich dies bei kleinen ε durch den Anstieg von χ_{pl} bei einem L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blend mit einer thermoplastischen Matrix (0 Masse-% - 40 Masse-% L2) sowie durch einen Abfall von χ_{pl} bei einem L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blend mit einer elastomeren Matrix (60 Masse-% - 100 Masse-% L2) gegenüber dem entsprechenden L1 / L2 Blend aus (vergleiche Abb. 6-25 (b) mit Abb. 6-28).

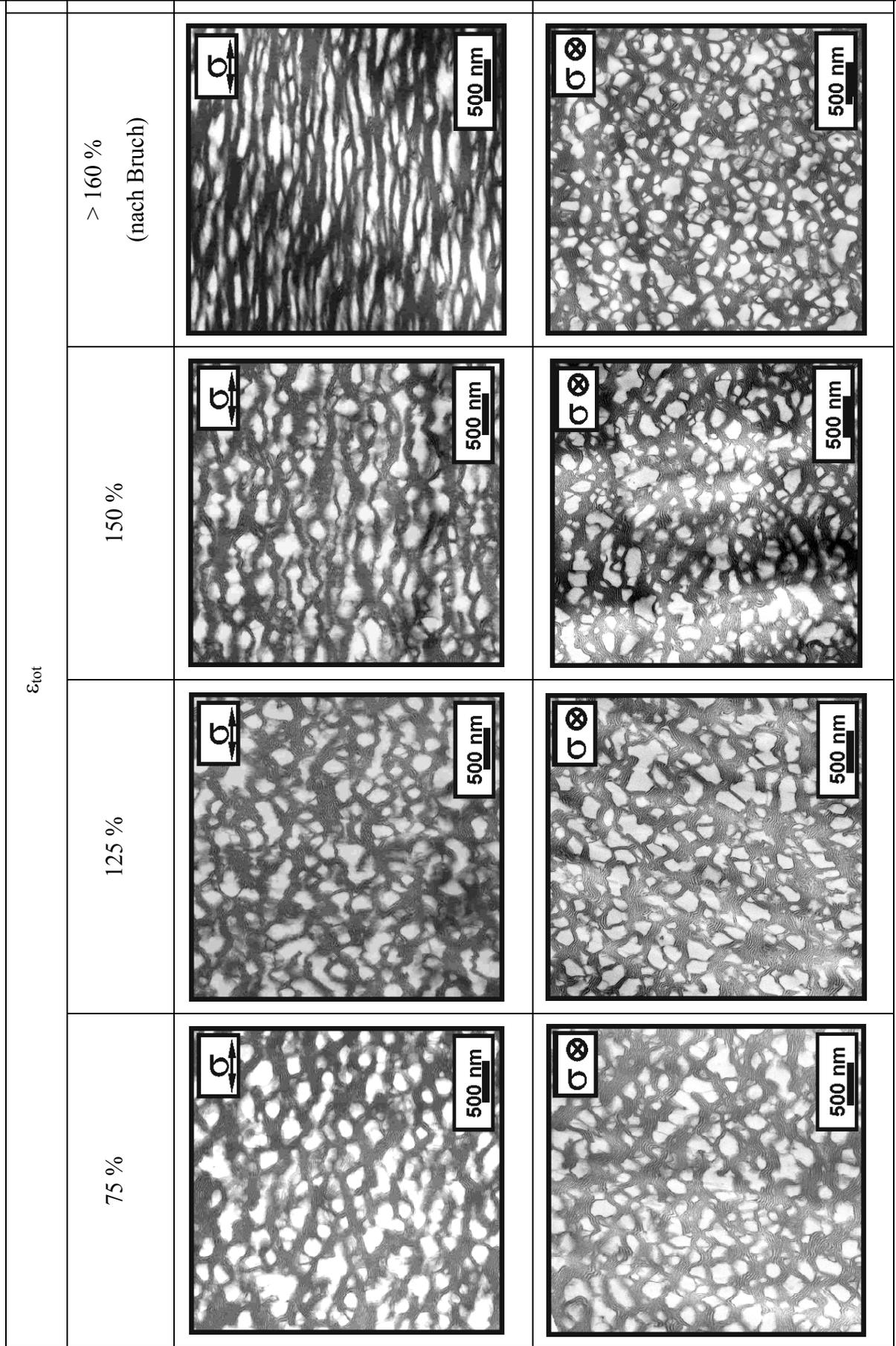


Abb. 6-29: Deformierte Mikrostrukturen des L1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit von ϵ

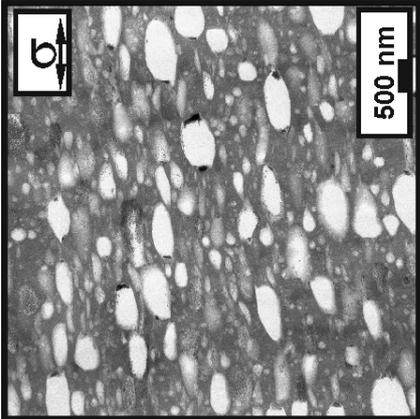
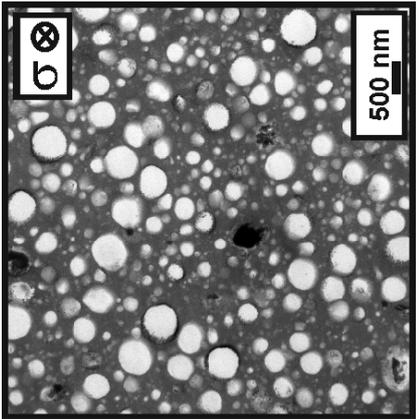
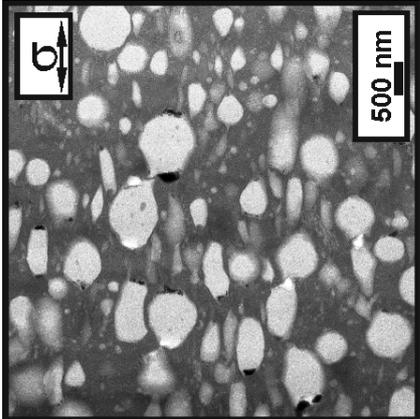
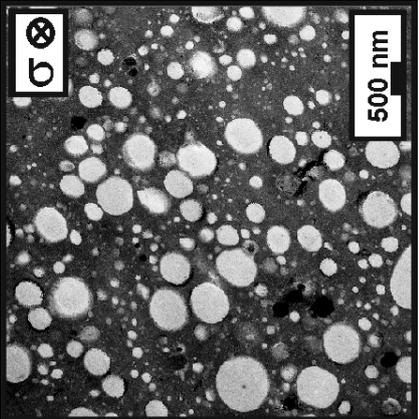
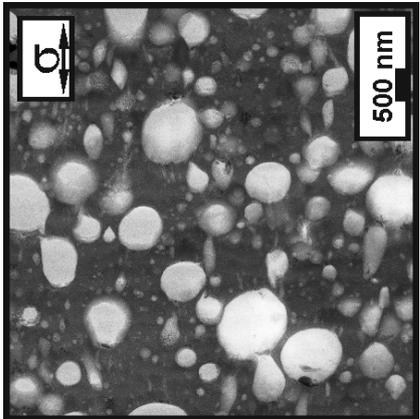
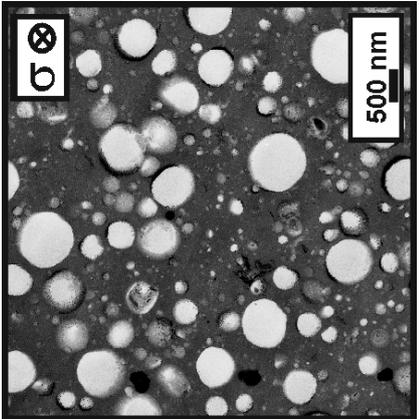
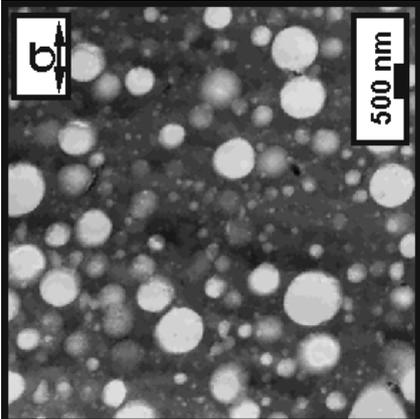
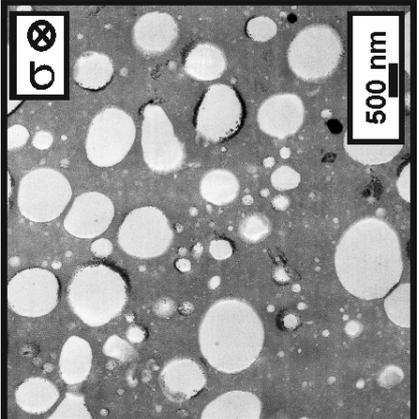
ϵ_{tot}	> 280 % (nach Bruch)		
	250%		
	225 %		
	175 %		

Abb. 6-30: Deformierte Mikrostrukturen des L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit von ϵ

So nimmt beispielsweise der Anteil χ_{pl} bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend gegenüber L1 von ~ 48 % auf ~ 65 % zu und bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend gegenüber L2 von ~ 40 % auf ~ 28 % ab. Dabei ist die Verringerung von χ_{pl} bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend gegenüber L2 nicht auf einer wirklichen Reduzierung von ε_{pl} zurückzuführen. Vielmehr ist die beobachtete Erniedrigung von ε_{pl} bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend auf die Verschiebung ε_{pl} der L2-Matrix zu kleineren ε hin begründet, da die elastomere Matrix bei gleicher äußerer Spannung (σ_0) bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend stärker als die Mikrostrukturen von L2 verstreckt wird.

Ein weiteres Indiz für eine Deformation der PS-Inklusionen der L2 / rPS₂₇₀ Blends erst bei großen Dehnungen ist durch die Entwicklung von χ_{pl} mit zunehmendem ε gegeben. Wie bei L2 nimmt χ_{pl} von Beginn der Zugbelastung mit steigendem ε ab und erreicht ab einem ε von 80 % mit 20 % ungefähr das Niveau des Anteils von L2 bei sehr großen Dehnungen. Oberhalb $\varepsilon = 180$ % nimmt χ_{pl} wieder kontinuierlich bis auf 35 % kurz vor dem Versagen des Zugkörpers zu.

Wie oben schon erwähnt, wurden die Hystereseveruche durch TEM-Untersuchungen der Morphologie der unterschiedlich belasteten Zugkörper der L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends flankiert. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abb. 6-29 und Abb. 6-30 dargestellt. Die TEM-Bilder zeigen die phasenseparierten Strukturen in Abhängigkeit von ε aus verschiedenen Richtungen bezogen auf die Deformationsrichtung (parallel und senkrecht zur Deformationsrichtung). Anhand der Abb. 6-29 und Abb. 6-30 kann sehr gut die unterschiedliche Dehnung, bei der die starken Deformationen der Inklusionen zum erstenmal auftreten und welche zu der entsprechenden Minderung des Spannungsanstieges bei den Blends führen, gesehen werden.

Tab. 6-4: ε_{ER} , ε_{TEM} und ε_{PS} sowie $\sigma_{W,ER}$ der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente; ε_{ER} ... ε bei der die Minderung des Spannungsanstieges in dem σ - ε -Diagramm auftritt; ε_{TEM} ... ε bei der eine starke plastische Deformation der PS-Inklusionen mittels TEM beobachtet wurde; $\varepsilon_{F,PS}$... ε bei der im σ_W - ε -Diagramm der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ σ_F des Polystyrol erreicht wird (siehe **Abb. 6-31**)

Blends	ε_{ER} [%]	ε_{TEM} [%]	$\varepsilon_{F,PS}$ [%]
L1	75	75 – 125	166
BL1	91		180
BL2	144		192
BL3	142		200
BL4	193		215
L2	230	~ 225	223

Bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend werden die Inklusionen oberhalb von $\varepsilon = 75$ % stärker deformiert.

Eine genauere Festlegung des Beginns der starken plastischen Deformation der Inklusionen

ist aufgrund der unregelmäßigen Gestalt der Inklusionen bei diesem Blend nicht möglich. Trotzdem stimmt die Einordnung des Beginns der Deformation der Inklusionen mit Hilfe der Hystereseversuche und TEM-Untersuchungen sehr gut mit dem Auftreten der Minderung des Spannungsanstieges, welche exakt über die 1. Ableitung der σ - ε -Kurven bestimmt wurden überein (siehe Bsp. in Abb. A-19). In der Tab. 6-4 sind diese beiden Werte für die L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends gegenübergestellt.

Bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend lässt sich der Beginn der makroskopisch beobachteten Minderung des Spannungsanstieges und der Beginn der Deformation der phasenseparierten Inklusionen besser korrelieren. Die Minderung des Spannungsanstieges wird bei diesem Blend ab einem ε von 230 % beobachtet. Dieses ε stimmt sehr gut mit dem Auftreten der ersten stark deformierten kleineren Inklusionen überein. Auch der Beginn der Zunahme von χ_{pl} kann ebenfalls ab diesem ε festgestellt werden (siehe Abb. 6-28).

In der vorangehenden Diskussion des mechanischen Verhaltens und der mikromechanischen Mechanismen der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ konnte gezeigt werden, dass ein plastisches Fließen der Hartinklusionen zu einer Minderung des Spannungsanstieges in den σ - ε -Kurven der Blends führt. Trotz der eindeutigen Beweise für ein plastisches Fließen der PS-Inklusionen steht aber immer noch die Frage des „Warums“ im Raum.

Grund für diese Frage ist, dass ein derartiges plastisches Fließen einer PS-Phase bei vielen Polymersystemen mit ähnlich großen dispersen PS-Phasen, Bsp. HIPS, nicht bzw. nur in einem geringen Ausmaß beobachtet wurde. Zudem widerspricht das beobachtete plastische Fließen auf den ersten Blick dem Konzept des Dünnschichtfließens, welches für ein homogenes Fließen von PS-Schichten eine obere Grenze von 30 nm für die Schichtdicke festlegt.^{/216/} Oberhalb dieser Grenze wird Einfachcrazing in Bulk sowie Mehrfachcrazing bei PS-Phasen mit Dimensionen im μm -Bereich beobachtet.

Bei dem Dünnschichtfließen wird das homogene Fließen der PS-Schichten durch eine starke Erniedrigung der Fließspannung der PS-Phase weit unterhalb der für kompaktes Polystyrol bekannten Fließspannung ermöglicht, da keine Behinderung der Makromoleküle lateral zur Deformationsrichtung vorhanden ist. Nimmt die Dimension der PS-Schichten zu, so steigt die laterale Behinderung der Kettenbeweglichkeit und somit die zum plastischen Fließen notwendige Spannung an. Wird die für Cavitationen benötigte Spannung erreicht, bilden sich diese Crazes aus.

Aufgrund der Ausdehnung der PS-Inklusionen in den L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends kann eine Erniedrigung der Fließspannung, wie bei dem Dünnschichtfließmechanismus, von vornherein

als Ursache für das plastische Fließen der Hartinkclusionen ausgeschlossen werden. Damit ein plastisches Fließen der Inklusionen eintritt, muss folglich eine Spannung in den Inklusionen vorliegen, die der Fließspannung (σ_F) des kompakten Polystyrols entspricht. Dies wäre bei einem uniaxialen Zugversuch eine Spannung von ca. 76 MPa.^{/217/}

Die σ_w - ε -Kurven der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in der Abb. 6-31 zeigen, dass während des uniaxialen Zugversuches bei keinem der untersuchten Blends die äußere Spannung beim Auftreten der Minderung des Spannungsanstieges bei ε_{ER} die Fließspannung des Polystyrols erreicht. So liegt bei den L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends die äußere Spannung mit ~ 40 MPa und ~ 65 MPa zwischen 10 MPa und 35 MPa deutlich unter der beobachteten Fließspannung des Polystyrols. Eine Erklärung für diese Differenz liefert näherungsweise die mittels der Elastizitätstheorie durchgeführte theoretische Analyse der Spannungen in einer Hartinklusion sowie der Spannungen in der die Inklusion umgebenden elastischen Matrix während einer einachsigen Zugbelastung.

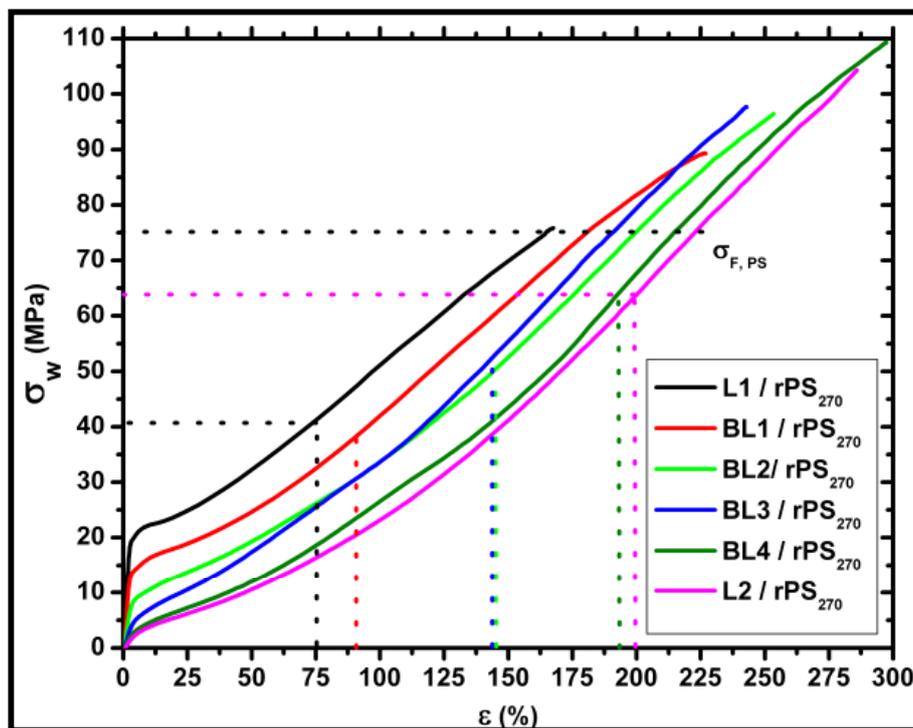


Abb. 6-31: σ_w - ε -Diagramme der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit vom L2-Anteil in der Triblockcopolymerkomponente (L1: 0 Masse-%, BL1: 20 Masse-%, BL2: 40 Masse-%, BL3: 60 Masse-%, BL4: 80 Masse-%, L2: 100 Masse-%); in den σ_w - ε -Diagrammen ist ε_{ER} der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends gekennzeichnet

Die Spannungsanalyse nach der Elastizitätstheorie erfolgte mittels den in der Tab. A-4 aufgeführten Gleichungen, die unter den Annahmen eines ebenen Spannungszustandes sowie einer perfekten Grenzschicht zwischen Inklusion und Matrix gültig sind.^{/218/} An der Phasengrenzschicht gilt weiter die Randbedingung, dass die Verschiebungs- und Spannungskomponenten

kontinuierlich sind. Eine weitere Annahme, die zur Vereinfachung getroffen werden muss, betrifft vor allem die Blends mit einer thermoplastischen L1 / L2 Matrix. Bei diesen und den anderen Blends wird der plastische Deformationsanteil der Matrix vernachlässigt und die Matrix als voll elastisch angesehen.

Tab. 6-5: Schermodul (G) und Querkontraktionszahl (ν) für rPS₂₇₀, L1 und L2; * experimentell bestimmte; ** aus Literatur entnommen; *** angenommene Querkontraktionszahl

Komponenten	G [MPa]	ν [-]
rPS ₂₇₀	3500**	0,31**
L1	167*	0,4***
L2	32*	0,49**

Die Elastizitätstheorie gilt eigentlich nur für Spannungsanalysen bei kleinen Dehnungen. In dem Fall der L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit den PS-Inklusionen wurde die Elastizitätstheorie aber für die Analyse von Spannungen bei sehr großen Dehnungen verwendet. Dieses nicht korrekte Vorgehen soll aber dennoch zum Erhalt einer qualitativen Abschätzung der Spannungen in und um eine Hartinklusion gewählt werden.

Die Spannungsanalyse für die L1 / L2 / rPS₂₇₀ Blends mit den PS-Inklusionen wurde beispielhaft anhand der Blends mit einer rein thermoplastischen L1- sowie einer rein elastomeren L2-Matrix durchgeführt. Für die Berechnung wurden die in der Tab. 6-5 angegebenen Werte des Schermoduls und der Querkontraktionszahl verwendet. Bei einer Analyse des Spannungsfeldes einer Hartinklusion in einer weicheren Matrix können die Normalspannungen σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$ und $\sigma_{\theta\theta}$ sowie die Scherspannung $\tau_{r\phi}$ berechnet werden. In der Abb. A-22 des Anhanges sind die Normalspannungskomponenten des Spannungsfeldes eines sphärischen Teilchens in einer Polymermatrix schematisch dargestellt. Aufgrund der Annahme eines ebenen Spannungszustandes beschränkt sich die Spannungsanalyse in dieser Arbeit auf die Spannungen σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$ und $\tau_{r\phi}$.

In der Abb. 6-32 sind die berechneten Felder dieser Spannungen bezogen auf eine äußere Zugbelastung (σ_0) für die Matrix des L2 / rPS₂₇₀ Blends abgebildet. Durch diese Darstellungsweise der Spannungen werden sehr gut die Bereiche mit Spannungskonzentrationen sowie spannungsfreie Bereiche sichtbar. Eine sehr starke Spannungskonzentration der radialen Normalspannungskomponente (σ_{rr}) befindet sich nahe der Phasengrenzschicht an dem Pol der Inklusion. Dort ist $\sigma_{rr} \sim 1,5$ -mal so groß wie σ_0 . Hingegen weist nahe dem Inklusionsäquator σ_{rr} einen leicht negativen Wert auf. Somit wirkt in diesem Bereich der Inklusion eine Druckspannung auf die Inklusion. Bei der tangentialen Normalspannungskomponente ($\sigma_{\phi\phi}$) liegt genau der umgekehrte Fall vor. Die Werte dieser Spannung sind an dem Pol leicht nega-

tiv und an dem Äquator leicht positiv. Bei der Schubspannung ist auffällig, dass an dem Pol und dem Äquator der Inklusion deren Spannungswerte nahe bei Null liegen und nur im Bereich zwischen 35° bis 55° vom Pol die Spannungswerte negativ sind.

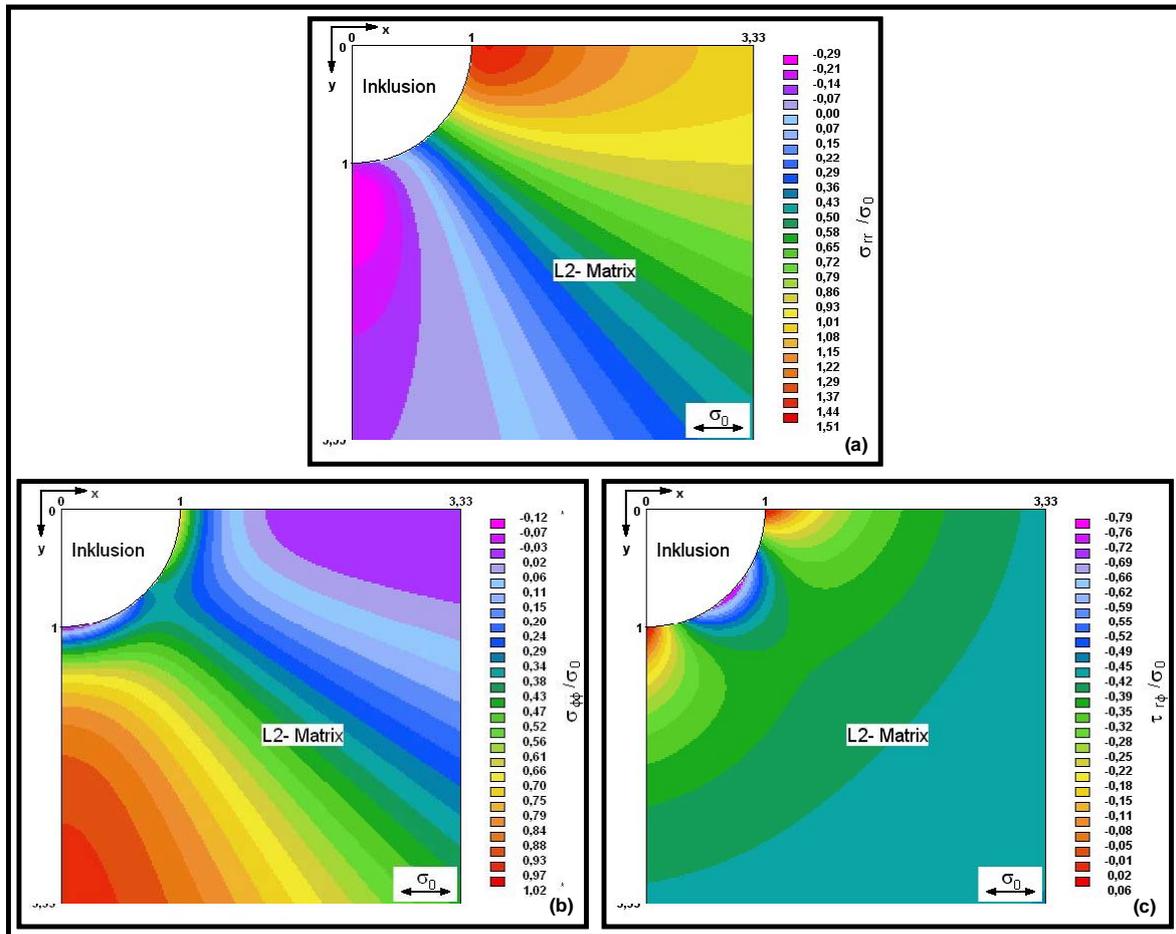


Abb. 6-32: Auf eine äußere Zugbelastung (σ_0) bezogene Spannungskonzentrationsfelder von σ_{rr} (a), $\sigma_{\phi\phi}$ (b) und $\tau_{r\phi}$ (c) in der Matrix des L2 / rPS₂₇₀ Blends

Die Analyse der Spannungen σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$ und $\tau_{r\phi}$ bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend gilt prinzipiell auch für das L1 / rPS₂₇₀ Blend, da sich das für die drei Spannungen entscheidene Schermodulverhältnis zwischen dem Schermodul der Inklusion und der Matrix bei den beiden Blends nicht sehr stark ändert. Somit sind die Spannungsfelder von σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$ und $\tau_{r\phi}$ in der Matrix des L2 / rPS₂₇₀ Blends ähnlich denen des L1 / rPS₂₇₀ Blends.

Innerhalb der Inklusion besitzen die Werte von σ_{rr} und $\tau_{r\phi}$ die gleiche Winkelabhängigkeit wie in der Matrix direkt an der Phasengrenzschicht. Nur bei $\sigma_{\phi\phi}$ liegt ein anderes winkelabhängiges Spannungsfeld innerhalb der Inklusion vor als in der Matrix direkt an der Phasengrenzschicht.

Entscheidend für das Auftreten des plastischen Fließens der Inklusion ist, ob in der Inklusion ein kritischer Spannungszustand vorliegt, bei dem die Fließspannung des Polystyrols erreicht wird. Dieser kritische Spannungszustand kann durch eine Vergleichsspannung beschrieben

werden. Dabei wird die Vergleichsspannung aus den drei Hauptspannungsnormalen σ_1 , σ_2 , σ_3 unter der Verwendung der Gleichung

$$\sigma_V = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} \quad (6.5)$$

bestimmt. Für den Fall des ebenen Spannungszustandes, bei dem $\sigma_3 = 0$ ist, gilt dabei

$$\sigma_V = \sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2}. \quad (6.6)$$

Die Hauptspannungsnormalen σ_1 und σ_2 werden aus σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$ und $\tau_{r\phi}$ unter Verwendung der Gleichung

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(\sigma_{rr} + \sigma_{\phi\phi}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi})^2 + 4(\tau_{r\phi})^2} \quad (6.7)$$

erhalten.

In der Abb. 6-33 ist das berechnete Spannungsfeld von σ_V , welches in einer Inklusion und der Matrix des L2 / rPS₂₇₀ Blends vorliegt, abgebildet. Innerhalb der Inklusion ist $\sigma_V \sim 1,5$ -mal so groß wie σ_0 . Dies bedeutet, bei einem σ_W von 64 MPa, welches bei ε_{ER} von 230 % und somit bei dem Auftreten der Minderung des Spannungsanstieges vorliegt, beträgt $\sigma_V \sim 96$ MPa und liegt damit in dem Spannungsbereich, welcher für das plastische Fließen von Polystyrol vorherrschen muss.

Bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend, bei dem σ_V in den Inklusionen ebenfalls $\sim 1,5$ -mal so groß wie σ_0 ist, ist bei einem ε_{ER} von 75 % nur ein σ_W von 40 MPa und somit ein σ_V von 60 MPa vorhanden. Folglich liefern die berechneten Spannungsfelder um bzw. in einer einzelnen Inklusion keine Erklärung für das starke plastische Fließen der PS-Inklusionen des L1 / rPS₂₇₀ Blends. Eine Lösung des Problems wird ersichtlich, wenn man nochmals die Morphologie der L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends betrachtet (siehe Abb. 6-13).

Dabei fällt auf, dass die Abstände zwischen den rPS₂₇₀-Inklusionen bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend, wie bei einem Polymerblend mit einer typischen diskontinuierlichen Morphologie, in der Regel recht groß sind und die Spannungsfelder der einzelnen Inklusionen sich nur gering überlagern. Dagegen liegen die rPS₂₇₀-Inklusionen in einem „engmaschigen“ Netzwerk bestehend aus den lamellaren Mikrostrukturen von L1 vor, weshalb von einer starken Überlagerung der Spannungsfelder der Inklusionen ausgegangen werden kann. Die Abstände zwischen den Inklusionen sind 13 nm bis 450 nm groß. Bei einem mittleren Inklusionsdurchmesser

(\bar{d}_{PS}) von 121 nm betragen folglich diese Abstände das 0,2-fache bis 2-fache des mittleren Inklusionsradius. Bei diesen Abständen ist σ_{rr} , welches den entscheidenden Beitrag zu σ_v liefert, an den Polen der Inklusionen 2,6 – 3 mal so groß wie σ_0 (siehe Abb. 6-34 (a)). Auf die Inklusionen wird eine entsprechend große Zugbelastung übertragen. Dies deutet darauf hin, dass σ_v in den Inklusionen des L1 / rPS₂₇₀ Blends bei einem ε_{ER} von 75 % die Fließspannung des Polystyrols übertrifft und aufgrund der Spannungsüberlagerung die Inklusionen plastisch fließen.

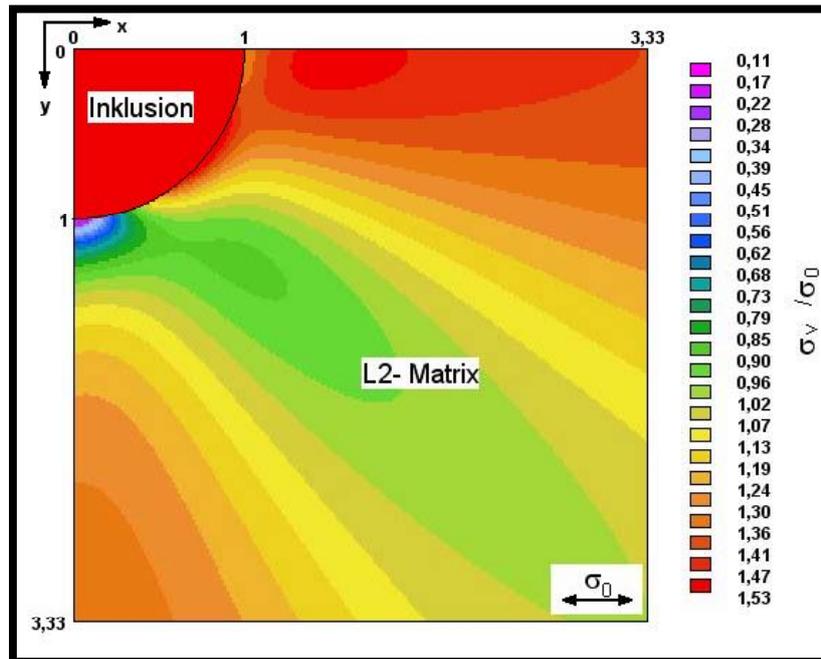


Abb. 6-33: Auf eine äußere Zugbelastung (σ_0) bezogenes Spannungskonzentrationsfeld von σ_v in einer rPS₂₇₀-Inklusion sowie in der Matrix des L2 / rPS₂₇₀ Blends

Die bisherige Diskussion zeigt, dass in den Inklusionen der L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Blends ein kritischer Spannungszustand, bei dem die Spannungswerte die Fließspannung des Polystyrols übertreffen, vorliegt. Damit wird aber gleichzeitig eine weitere Frage aufgeworfen. Wieso kommt es zum plastischen Fließen der Inklusionen ohne das Entstehen von Einfach- oder Mehrfachcrazes, obwohl unter Normalbedingungen die Crazespannung (σ_c), die unter der Verwendung der Gleichung^{217/}:

$$\log_{10}(\sigma_c) = 1,83 + 0,5 \log_{10} \left(\frac{\rho}{M_e} \right) \quad (6.8)$$

bestimmt werden kann, mit 68 MPa niedriger als die Fließspannung des Polystyrols ist?

Die mögliche Erklärung für diese Frage liefert die in radialer Richtung wirkende Normalspannungskomponente in Verbindung mit der Druckabhängigkeit der Crazespannung und der Fließspannung des Polystyrols. Im Bereich des Äquators der Inklusionen hat σ_{rr} einen vom

Abstand zweier Inklusionen abhängigen negativen Wert (siehe Abb. 6-34 (b)), wodurch auf die Inklusionen eine Druckspannung in diesem Bereich wirkt.

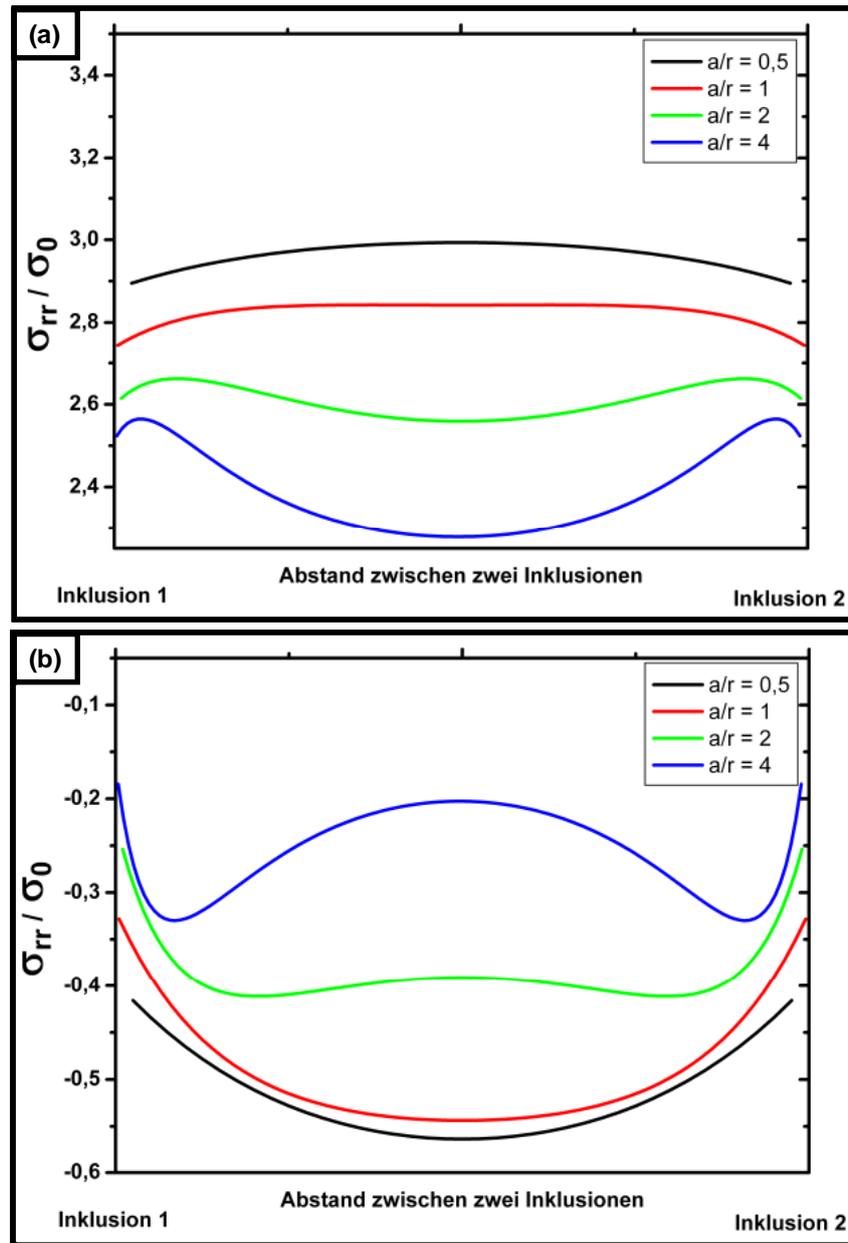


Abb. 6-34: Verlauf von σ_{rr} / σ_0 zwischen zwei rPS₂₇₀-Inklusionen des L2 / rPS₂₇₀ Blends mit einer parallelen (a) sowie senkrechten Ausrichtung (b) der beiden Inklusionen zur Deformationsrichtung für verschiedene Verhältnisse a / r

Diese Druckspannung beträgt beispielsweise ca. 25 MPa bei dem L1 / rPS₂₇₀ Blend, bei einem ε_{ER} von 230 % und einem σ_W von 64 MPa sowie einem Abstand zwischen zwei Inklusionen, welcher halb so groß wie der Durchmesser beider Inklusionen ist. Diese Druckspannung liegt nahe derjenigen Druckspannung (35 MPa) bei der der druckabhängigen Spröd-Zäh-Übergang einer mit Kautschuk versiegelten Polystyrolprobe beobachtet wurde.^[219] Bei diesem druckabhängigen Spröd-Zäh-Übergang des Polystyrols ändert sich der Mikromechanismus von Cra-zing zu Scherfließen. Somit ist es möglich, dass die in radialer Richtung wirkende, negative

Normalspannungskomponente die Crazebildung innerhalb der PS-Inklusionen unterdrückt. Einen endgültigen Beweis für diese Annahme kann aber an dieser Stelle nicht angeführt werden und muss noch durch zukünftige Untersuchungen erbracht werden.

Neben dem plastischen Fließen der Inklusionen wurden bei dem L2 / rPS₂₇₀ Blend noch zwei weitere Deformationsstrukturen beobachtet: eine Lochbildung (siehe I und II in der Abb. 6-35) sowie die Bildung von Zipfeln (siehe III in der Abb. 6-35). Diese Deformationen bilden sich nur an den Polen der Inklusionen und somit in einem Bereich mit einer starken Spannungskonzentration aus (vergleiche Abb. 6-33 mit Abb. 6-35).

Die zipfelartigen Deformationsstrukturen sind in der Regel nur an Polen von Inklusionen, in deren Nähe sich eine weitere Inklusion befindet und somit eine besonders starke Spannungskonzentration an diesen Polen ausgebildet ist, festzustellen. Hingegen findet die Lochbildung auch bei einzelnen, freiliegenden Inklusionen statt. Dabei liegt die Lochbildung nicht, wie bei Blends mit einer sehr schwachen bzw. keiner Phasenkopplung zwischen den Blendkomponenten, direkt an der Phasengrenzschicht zwischen den konträren Phasen vor, sondern kann in den Inklusionen selbst beobachtet werden. Besonders gut ist dies bei der Stelle II der Abb. 6-35 zu erkennen. Es ist zu sehen, wie sich die Elastschicht, welche die Inklusion umgibt, zusammen mit der angrenzenden PS-Schicht mit einer ähnlichen Breite wie die Elastschicht von dem Rest der Inklusion löst. Dabei bilden sich einzelne, feine PS-Fibrillen zwischen der separierten PS-Schicht und der Inklusion, so dass der Eindruck einer crazeartigen Deformationsstruktur vermittelt wird.

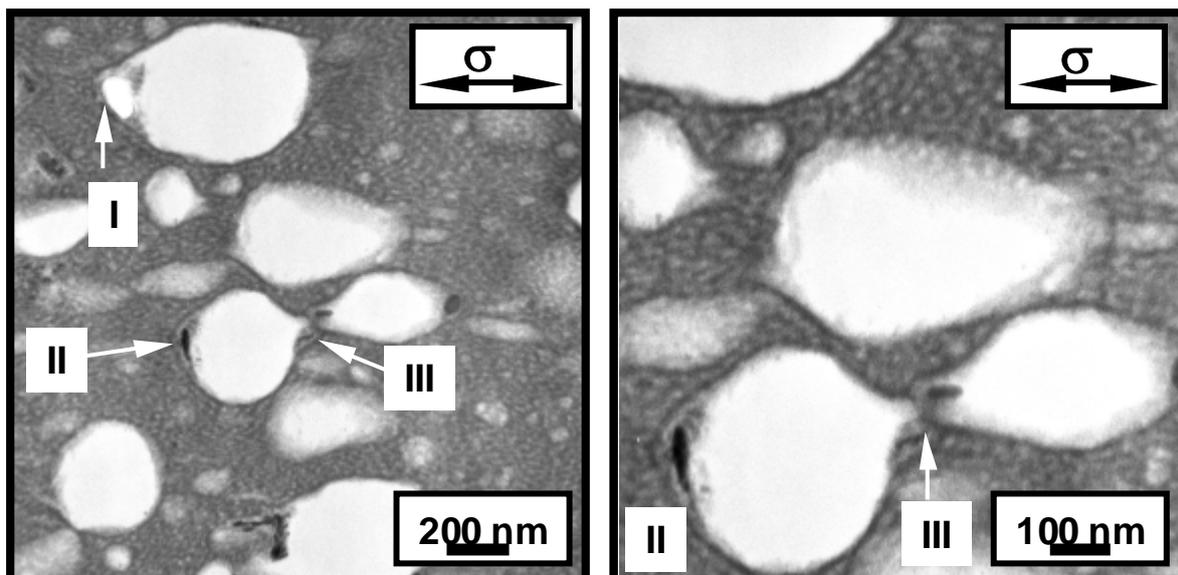


Abb. 6-35: Deformationen an den Polen der Inklusionen des L2 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀; I und II ... Lochbildung; III ... Zipfelbildung

Aufgrund dieser Beobachtungen wird die Aussage aus der Diskussion des Phasenseparationsverhaltens der Triblockcopolymer / rPS₂₇₀ Blends, dass die Phasengrenzschicht zwischen der

Triblockcopolymermatrix und den Inklusionen nicht durch eine ausgeprägte Mischphase bestehend aus PS-Ketten von L1, L2 und rPS₂₇₀ sowie von Kettensegmenten der statistischen, elastomeren Mittelblöcke von L1 und L2 bestimmt wird, bestätigt. Die Phasengrenzschicht zwischen Inklusionen und Matrix, wie bei den Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie*, durch Makromoleküle des Blockcopolymer mit einer starken Separationsneigung zwischen den beiden konträren Blöcken gebildet. Aufgrund des Aufbaus dieser Phasengrenzschicht können die Löcher an den Inklusionspolen nur zwischen den kurzen PS-Blöcken der L2- und rPS₂₇₀-Makromoleküle, welche die Phasengrenzschicht bilden, entstehen.

6.4 Zusammenfassung

Im Kapitel 6 konnte anhand von Polystyrol / Polybutadien Sternblockcopolymer / Homopolystyrol und Triblockcopolymer / Homopolymer Blends diskutiert werden, wie der Verarbeitungsprozess des Pressens das Phasenseparationsverhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit einer makrophasenseparierten Gleichgewichtsmorphologie beeinflusst. Es wurde gezeigt, dass bei den Blends, deren Blockcopolymerkomponente eine starke Asymmetrie zwischen den Molmassen der Außenblöcke aufweisen, das Phasenseparationsverhalten durch den infolge der Asymmetrie auftretenden „cosurfactant“ Effekt bestimmt wird. In den entsprechenden Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends bildete sich eine auf dem „cosurfactant“ Effekt basierende, neuartige Morphologie, ähnlich der Morphologie von schlagzähem PVC aus. Diese Morphologie wurde als *Tropfenmorphologie* bezeichnet.

In den verarbeiteten Triblockcopolymer / Homopolymer Blends bildete sich nicht diese *Tropfenmorphologie* heraus, was auf die unterschiedliche konformationelle Einschränkung der linearen und der sternförmigen Blockcopolymerarchitektur zurückzuführen ist. Trotz dieser aus der molekularen Architektur resultierenden Unterschiede haben die für die Blockcopolymer / Homopolymer Blends verwendeten Triblockcopolymer und Sternblockcopolymer gemeinsam, dass deren Phasenseparationsverhalten durch die Blendung mit Homopolystyrol stark beeinflusst wird.

Zusätzlich zu dem Phasenseparationsverhalten und der Morphologie der verarbeiteten Blockcopolymer / Homopolymer Blends wurde auch gezeigt, wie der „cosurfactant“ Effekt durch das Phasenseparationsverhalten von verarbeiteten binären Triblockcopolymerblends beeinflusst wird.

Des Weiteren wurden in dem Kapitel 6 die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit *Tropfenmorphologie* bzw. mit PS Inklusionen und einer duktilen Blockcopolymermatrix dargestellt. Dabei wurde gezeigt, dass der

Zäh-Spröd-Übergang dieser Blendsysteme bei größeren Homopolystyrolanteilen liegt, als bei kommerziell genutzten, lamellaren PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends.

Im Verlaufe der Diskussion konnte die sehr starke Abhängigkeit der Zähigkeit der PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie* von der Unversehrtheit der Weichphase beschrieben werden. Des Weiteren wurde die Ähnlichkeit der zähigkeitssteigernden Mikromechanismen dieser Blends mit denen der klassischen Waben-systeme aufgezeigt. Eine Ähnlichkeit konnte auch zwischen den PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit den Hartinklusionen und einer Blockcopolymermatrix sowie herkömmlicher Polymerblends mit einer ähnlichen dispersen Blendmorphologie festgestellt werden. Zudem konnte das starke plastische Fließen der Hartinklusionen der PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends, das zu einer ausgeprägten Minderung des Spannungsanstieges bei den σ - ϵ -Kurven führt, mit den über die Elastizitätstheorie berechneten Spannungskonzentrationen in und um die Inklusionen erklärt werden.

7 Morphologie und Deformationsverhalten extrudierter und spritzgegossener PS-PB Sternblockcopolymer / Polystyrol Blends

7.1 Motivation

In dem voranstehenden Kapitel 6 stehen die Morphologieausbildung, das mechanische Verhalten und die mikromechanischen Mechanismen der verpressten S1 / aPS_i Blends, vor allem derjenigen Blends mit der *Tropfenmorphologie*, sowie von verpressten Triblockcopolymer / hPS-Blends mit PS-Inklusionen in einer Blockcopolymermatrix im Mittelpunkt des Interesses.

Die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der verpressten Blends sind vor allem von der, dem eigentlichen Pressvorgang vorgeschalteten, Mischprozess sowie von den Prozessparametern Presstemperatur und -druck abhängig. Eine untergeordnete, aber nicht ganz außer Acht zu lassende Rolle, spielen die infolge des Ausfüllens der Pressform mit dem Polymer herrschenden geringen Scherkräfte während des Pressvorgangs. Diese Scherkräfte bewirken, abhängig von deren Stärke sowie der Morphologie des Blends, eine mehr oder weniger starke Orientierung der phasenseparierten Strukturen.

Ein viel größeres Gewicht als bei dem Pressprozess von Polymeren haben Scherkräfte bei der Extrusion und dem Spritzgießen. Daneben beeinflussen aber auch noch Prozessgrößen wie beispielsweise Verweilzeit des Polymers im Bereich der Schnecke, Mischwirkung der Schnecke, Temperatur, Druck und Spritzzeit die Morphologie, das mechanische Verhalten und die Mikromechanismen der Blends.

In dem Kapitel 7 werden die Abhängigkeiten des Phasenseparations- und Deformationsverhaltens von dem Extrusions- und Spritzgussprozess auf die ultimativen Eigenschaften der Blends diskutiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird aber bei der Diskussion der Beeinflussung des Phasenseparations- und Deformationsverhaltens durch den Extrusions- sowie Spritzgussprozess nur auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der S1 / rPS₂₇₀ Blends mit der neuartigen *Tropfenmorphologie* und einem rPS₂₇₀-Anteil von 40 Masse-% eingegangen.

7.2 Extrudate

Durch die Extrusion des S1 / rPS₂₇₀ Blends wird, wie bei den Pressplatten, die Makrophasenseparation in weiten Bereichen des Extrudates unterdrückt und die netzwerkartigen, mikrophasenseparierten Strukturen treten in Erscheinung (Abb. 7-1). Im Vergleich zu den Pressplatten besitzt die Morphologie der Extrudate durch die während des Extrusionsprozesses vorhandenen Scherkräfte eine gewisse Vorzugsorientierung. Diese Vorzugsorientierung ist nicht so stark ausgeprägt wie bei extrudierten, klassischen Blockcopolymermorphologien.^{/220/} Die

nanostrukturierten Phasen der S1 / rPS₂₇₀ Blends sind vorwiegend in der 1,2-Ebene in Extrusionsrichtung ausgerichtet. Durch die Extrusion werden die Hartinklusionen, welche mit 42 nm den gleichen mittleren Durchmesser wie bei dem verpressten Blend aufweisen, nicht nur ausgerichtet, sondern in Scherrichtung verstreckt (vergleiche Abb. A- 5 und Abb. 7-1).

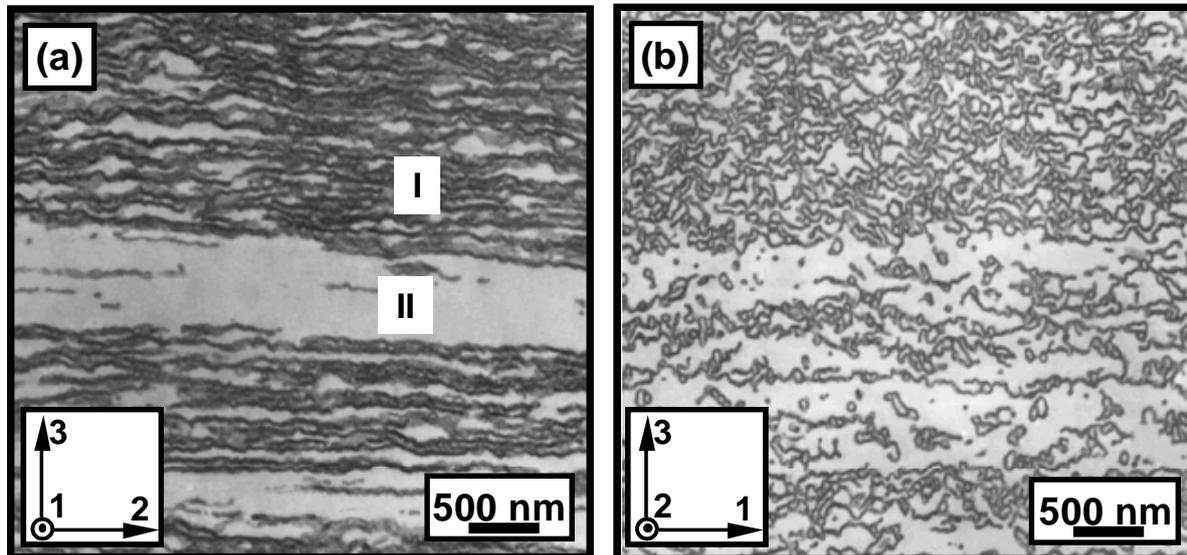


Abb. 7-1: Morphologie des bei $\dot{\gamma}_{app} = 9 \text{ s}^{-1}$ und $T_{ex} = 200^\circ\text{C}$ extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀; 1 ... indifferente Richtung, 2 ... Extrusionsrichtung; 3 ... Schergradientenrichtung

Neben den nanostrukturierten Phasen bilden sich in den Extrudaten auch noch makrophasenseparierte PS-Schichten aus (siehe II in der Abb. 7-1 (a)). Diese PS-Schichten weisen eine Breite von 200 nm bis 1,5 μm auf und sind auch in der 1,2-Ebene in Extrusionsrichtung unabhängig von dem parabolischen Schergeschwindigkeitsprofil in der Düse ausgerichtet. Für das Entstehen dieser Schichten können unterschiedlichste Ursachen diskutiert werden. Am wahrscheinlichsten ist, dass die Makroschichten infolge einer unzureichenden Vermischung der konträren Blendkomponenten während des Extrusionsprozesses entstehen.

Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen der „Insel-Matrix Morphologie“ von extrudierten PS-PB Sternblockcopolymer / PMMA-co-PS Copolymer Blends.^{/103/} Bei diesen Untersuchungen zeigten Yamaoka et al., dass nach einem einmaligen Extrusionsprozess der Blends sich ebenfalls gleichzeitig makrophasenseparierte Homopolymerschichten und Mikrostrukturen ausbilden. Eine weitere Extrusion der schon extrudierten Blends führt zu einer besseren Homogenisierung bzw. Vermischung der Blendkomponenten, wodurch nur noch die Mikrostrukturen, die mit ihrem netzwerkartigen Charakter eine sehr starke Ähnlichkeit mit den tropfenartigen Strukturen des S1 / rPS₂₇₀ Blends besitzen, in Erscheinung treten. Folglich könnte die Ausbildung der makrophasenseparierten Schichten, die nicht nur die Transparenz der Blends verschlechtert, durch eine bessere Mischwirkung der Schnecke oder

durch die Verwendung eines Zweischnellenextruders gemindert oder sogar verhindert werden.

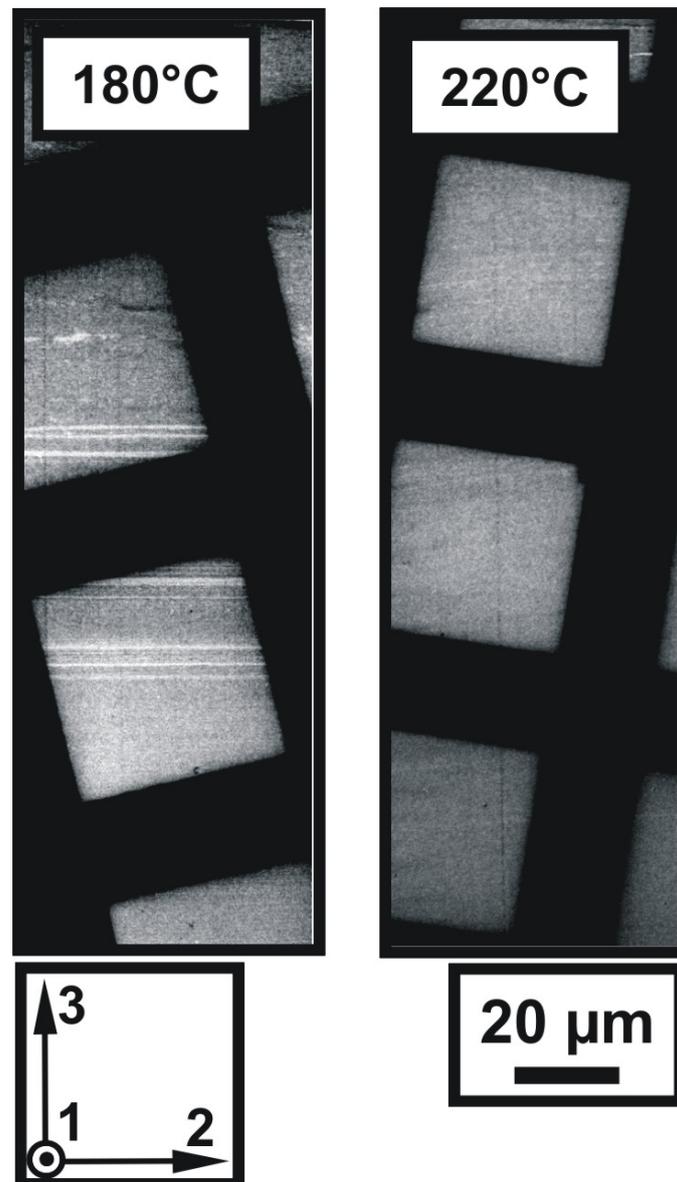


Abb. 7-2: TEM-Aufnahme vom Extrudatquerschnitt des bei $\dot{\gamma}_{app} = 312 \text{ s}^{-1}$ und unterschiedlichen T_{ex} (180°C, 200°C) extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

Die Extrusion des S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ mittels des verwendeten Einschnecken-Laborextruders führt bei einer Extrusionstemperatur von 180°C und einer scheinbaren Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}_{app}$) von 312 s⁻¹ zu einer stärkeren Ausbildung der Schichten als bei einer Extrusionstemperatur von 220°C und derselben $\dot{\gamma}_{app}$ (Abb. 7-2). Gleichzeitig ist \bar{d}_{PS} der Inklusionen bei der Extrusionstemperatur von 180°C mit 31 nm geringer als bei der Extrusionstemperatur von 220°C (Abb. 7-3). \bar{d}_{PS} liegt mit 43 nm bei der Extrusionstemperatur von 220°C im Bereich der Pressplatten dieses Blends. Den gleichen Effekt auf die Ausbil-

dung der Schichten und \bar{d}_{PS} , wie eine zunehmende Extrusionstemperatur, hat eine steigende scheinbare Schergeschwindigkeit.

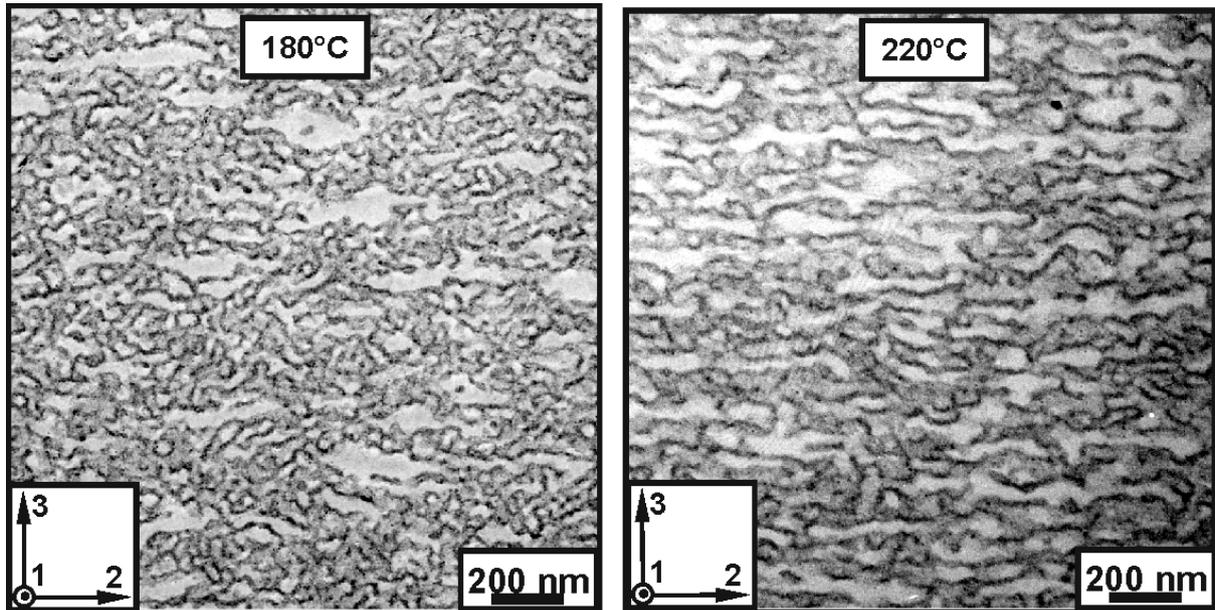


Abb. 7-3: Morphologie des bei $\dot{\gamma}_{app} = 312 \text{ s}^{-1}$ und unterschiedlichen T_{ex} (180°C, 200°C) extrudiertem S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

Die beschriebene Entwicklung von \bar{d}_{PS} mit der Änderung der Extrusionsbedingungen ist nachvollziehbar, da durch die verstärkte Ausbildung der Homopolystyrolschichten, welche wahrscheinlich aus sehr langen Makromolekülketten bestehen, für die Aufrechterhaltung eines entsprechend großen \bar{d}_{PS} bei größeren $\dot{\gamma}_{app}$ sowie kleineren Extrusionstemperaturen nicht mehr ausreichend Homopolystyrolketten zur Verfügung stehen. Durch die Verringerung des rPS₂₇₀-Anteiles in dem Bereich mit den mikrophasenseparierten Hartinklusionen kann, nach der Diskussion des Einflusses des Gewichtsanteils des Homopolymers auf das Phasenseparationsverhalten der Blends mit der *Tropfenmorphologie* in dem Kapitel 6.2., angenommen werden, dass die Veränderung von \bar{d}_{PS} mit entsprechenden Änderungen des Segregationsverhaltens in den Bereichen mit den tropfenförmigen Mikrostrukturen zur Aufrechterhaltung der für die Inklusionsbildung notwendigen Phasengrenzschichtkrümmung verbunden ist. Aufgrund des vielschichtigen Phasenseparationsverhaltens in den Extrudaten können diese Veränderungen bei den Extrudaten nicht nachgewiesen werden.

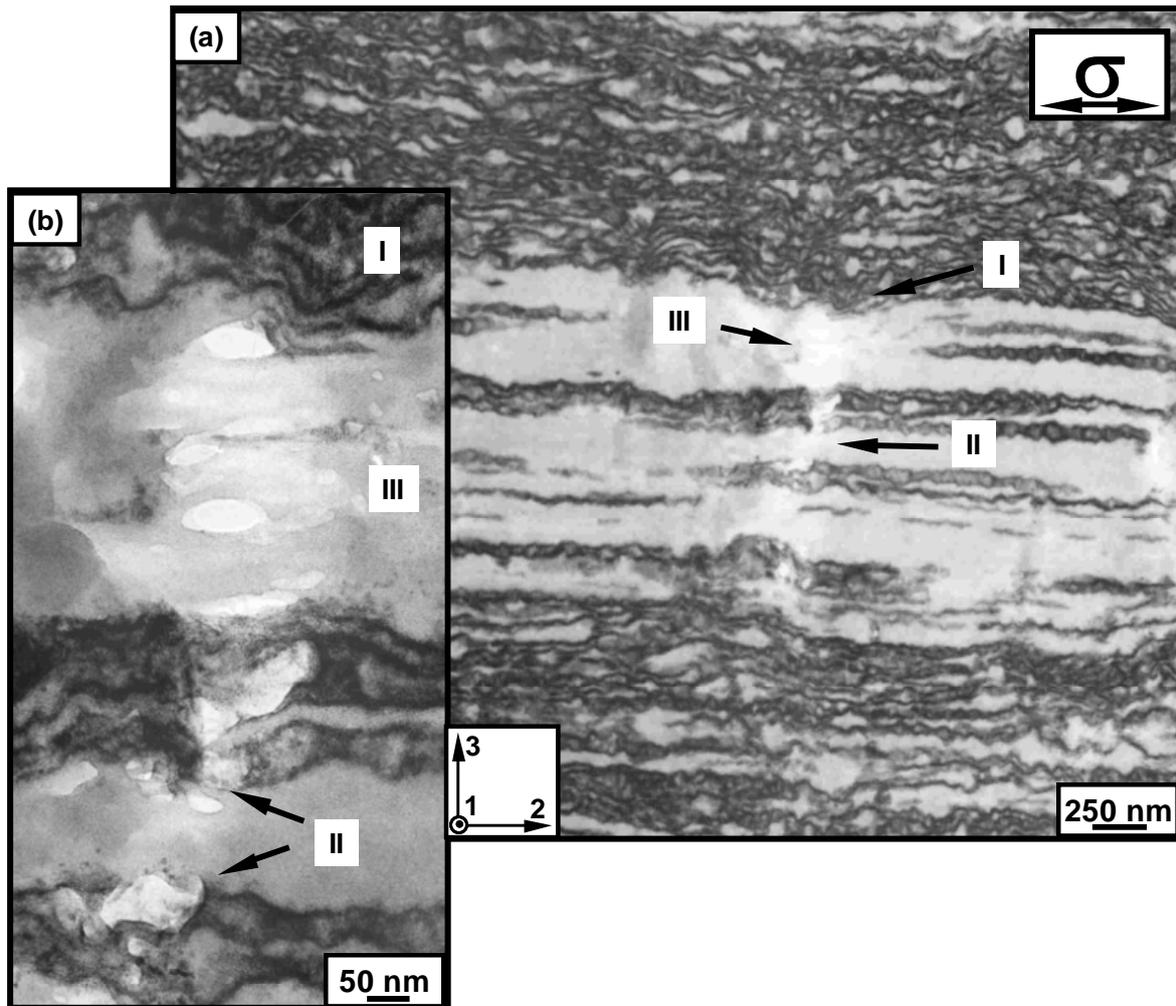


Abb. 7-4: Kleine (a) und höhere Vergrößerung (b) der Morphologie des bei $\dot{\gamma}_{app} = 9 \text{ s}^{-1}$ und $T_{ex} = 200^\circ\text{C}$ extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ nach der Deformation:

- Bereich I: lokales plastisches Fließen der tropfenähnlichen Mikrostrukturen
- Bereich II: Kavitation der tropfenähnlichen Nanostrukturen und Initiierung von Löchern in den PS-Schichten
- Bereich III: Kavitation der PS-Schichten

So wie die Mischwirkung des Extruders das Phasenseparationsverhalten des S1 / rPS₂₇₀ Blends bestimmt, so dominiert diese selbstverständlich auch die mikromechanischen Deformationsmechanismen der ausgebildeten mikro- und makrophasenseparierten Strukturen. In den extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit den tropfenförmigen Mikrostrukturen und den makrophasenseparierten Homopolystyrolschichten können drei unterschiedliche Mikromechanismen, die in der Abb. 7-4 dargestellt sind, beobachtet werden:

- Inhomogenes, plastisches Fließen der mikrophasenseparierten PS-Inklusionen (Bereich I und II),
- Kavitation innerhalb der mikrophasenseparierten PS-Inklusionen (Bereich II),
- Kavitation in den makrophasenseparierten PS-Schichten (Bereich III).

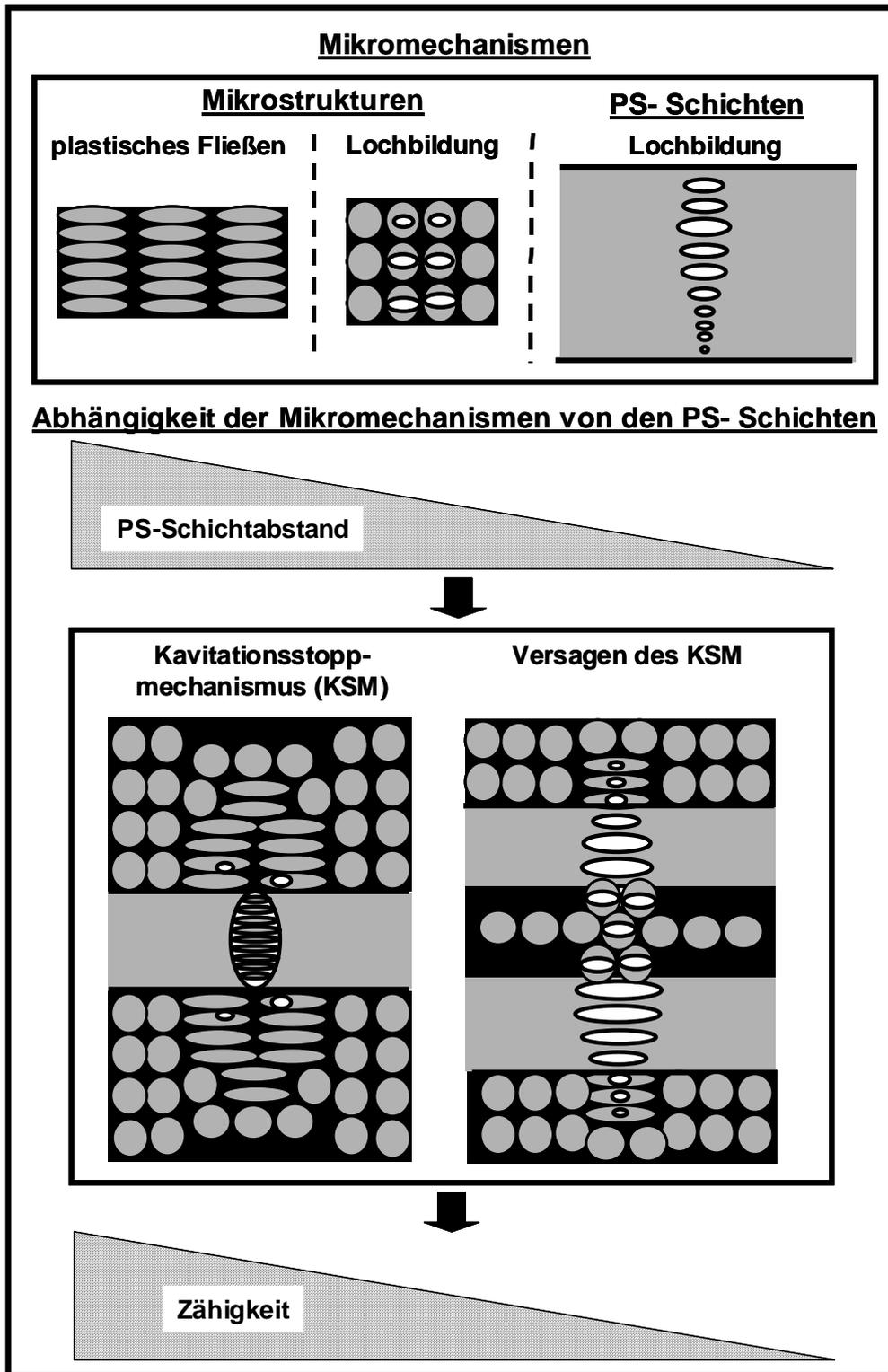


Abb. 7-5: Schema der phasenseparierten Strukturen und der mikromechanischen Mechanismen in den extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀; Das Schema zeigt die Abhängigkeit des Wirkens des plastischen Fließens der mikrophasenseparierten PS-Inklusionen als Kavitationsstoppmechanismus (KSM) von dem Abstand zwischen den makrophasenseparierten PS-Schichten.

Diese drei Mechanismen liefern, bedingt durch deren unterschiedliche Energiedissipation, einen sehr ungleichen Beitrag zu der Brucharbeit der extrudierten Blends. Den geringsten Anteil an der Brucharbeit haben dabei die beiden Kavitationsprozesse. Im Vergleich zu dem sehr großen Energiebeitrag durch das plastische Fließen der tropfenförmigen

PS-Mikrostrukturen, welche makroskopisch wie die beiden Kavitationsprozesse durch eine starke Weißfärbung der Zugprüfkörper einhergeht, leistet die beobachtete Lochbildung praktisch gesehen keinen Beitrag zur Brucharbeit. Die sehr geringe Energiedissipation bei Kavitationsprozessen zeigt sich auch bei dem Blend mit 60 Masse-% rPS₂₇₀ und aufgelöster Netzwerkstrukturen in einer PS-Matrix. Bei diesem Blend wird die sehr niedrige Brucharbeit durch einen Kavitationsprozess bestimmt, der starke Ähnlichkeit mit den Croidstrukturen in einem Blend mit einer Epoximatrix und sphärischen Partikeln^{/221/} aus einem statistischen PS-PB Copolymer sowie mit den durch Kavitationsprozesse entstandenen Deformationsstrukturen von PS-PB Diblockcopolymeren mit einer PS-Matrix und PB-Zylindern^{/130/, /135/, /136/} hat.

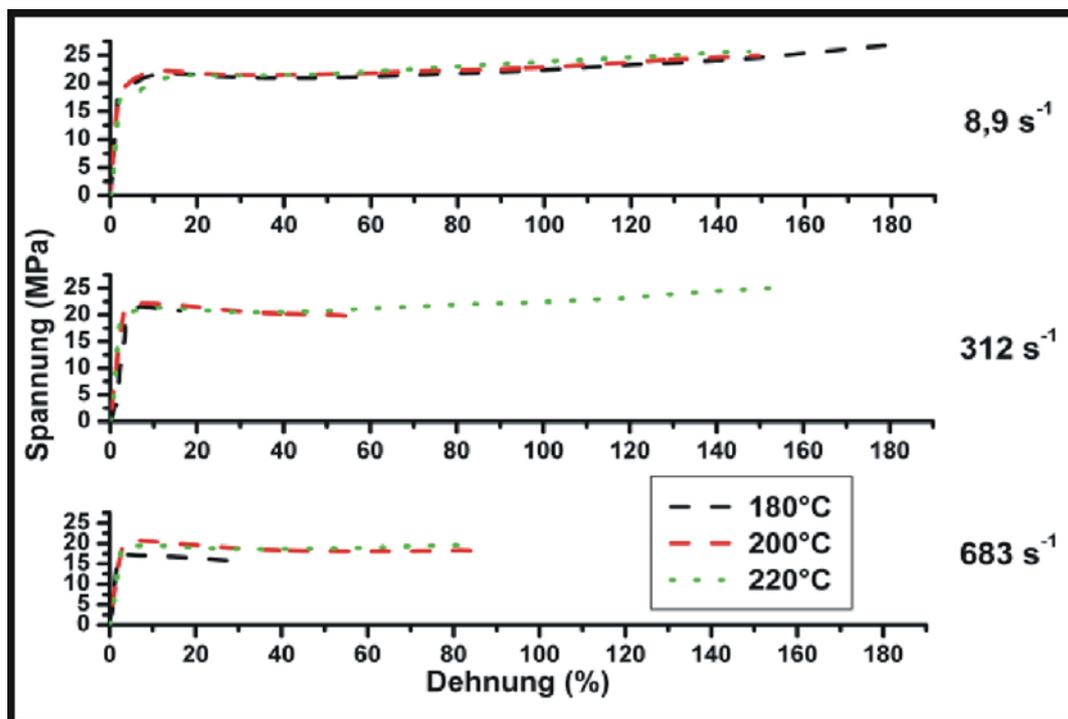


Abb. 7-6: σ - ϵ -Verhalten des extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ in Abhängigkeit von der scheinbaren Schergeschwindigkeit und Extrusionstemperatur

Der enorme Beitrag der Deformation der Hartinklusionen zu der Zähigkeit der extrudierten Blends mit den tropfenförmigen Mikrostrukturen ist nicht nur durch deren inhomogenes, plastisches Fließen allein begründet. Entscheidender ist eher die Wirkung dieses Deformationsmechanismus als Begrenzung der Kavitationsprozesse in den makrophasenseparierten PS-Schichten durch den Abbau von Spannungskonzentrationen infolge der plastischen Deformationen (Abb. 7-5). Versagt dieser Kavitationsstoppmechanismus durch eine zu großem Abstand von PS-Schichten, so setzen sich die Kavitationsprozesse ungehindert in den PS-Schichten fort, wodurch ein starker Abfall der Brucharbeit zu erwarten ist. Folgerichtig beeinflussen nicht nur der rPS₂₇₀-Anteil,^{/222/} sondern auch die gewählten Extrusionsbedingungen die Zähigkeit der extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit der *Tropfenmorphologie*.

In den σ - ε -Kurven der Abb. 7-6 ist sehr gut die Abnahme der Brucharbeit des S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ infolge der Zunahme von $\dot{\gamma}_{app}$ sowie die Abnahme der Extrusionstemperatur zu sehen. Die Abnahme von ε_R fällt bei den verschiedenen Extrusionsbedingungen unterschiedlich stark aus. Der Einfluss der Extrusionstemperatur ist bei der mittleren scheinbaren Schergeschwindigkeit von 312 s⁻¹ viel ausgeprägter als bei der kleinen und großen scheinbaren Schergeschwindigkeit. Eine Vergrößerung der scheinbaren Schergeschwindigkeit macht sich am stärksten bei der kleinen Temperatur (180°C) bemerkbar.

7.3 Spritzgussproben

Die Morphologie des Sternblockcopolymer S1 ist bei den Spritzgussproben identisch mit der Morphologie der verpressten und extrudierten Proben.^[222] Ebenfalls ähnlich ist bei den durch diese Verarbeitungstechniken hergestellten Proben die Entwicklung der mikrophasenseparierten Strukturen infolge der Zugabe von rPS₂₇₀ zu S1. Dabei bilden sich in allen untersuchten Proben mit einer Zusammensetzung, bei der sich rPS₂₇₀ in der Minorität befindet, tropfenförmige Mikrostrukturen aus. Mit Überschreiten der symmetrischen Zusammensetzung „löst“ sich die netzwerkartige Struktur bei einer kritischen Zusammensetzung auf. Generell kann die Blendzusammensetzung mit 60 Masse-% rPS₂₇₀ als die kritische Zusammensetzung festgelegt werden. Bei einem starken Überschuss an rPS₂₇₀ (~ 80 Masse-% rPS₂₇₀) liegen nur noch Fragmente der Netzwerkstruktur in einer PS-Matrix vor (Abb. A-23).

Spritzgegossene Teile haben gegenüber den beiden anderen die Besonderheit, dass sich zwei Bereiche, ein äußerer und ein innerer, ausbilden, die auch als Haut- und Kernregionen (engl. skin-core structure) bezeichnet werden. Diese beiden Gebiete unterscheiden sich in der ausgebildeten Morphologie. Allgemein rührt die Ausbildung dieser unterschiedlichen Bereiche von ungleichen Abkühlgeschwindigkeiten der Polymerschmelze in diesen beiden Bereichen her. Die Polymerschmelze im Randbereich erstarrt sofort nach dem Einspritzen der Schmelze in die Kavität, wodurch der Schmelze keine Zeit für Relaxationsprozesse bleibt. Hingegen hat die Schmelze im Kernbereich eines spritzgegossenen Kunststoffes aufgrund von viel langsameren Abkühlgeschwindigkeiten mehr Zeit für Relaxationen.

Alle untersuchten spritzgegossenen Prüfkörper der S1 / rPS₂₇₀ Blends weisen diese Zweiteilung auf. So besitzen die Proben der S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% und 40 Masse-% rPS₂₇₀ in der Mitte die neuartige *Tropfenmorphologie*. Die Inklusionen dieser beiden *Tropfenmorphologien* besitzen ein viel kleineres \bar{d}_{PS} (20 Masse-%: 21 nm ; 40 Masse-%: 34 nm) als die *Tropfenmorphologie* bei den Pressplatten und den Extrudaten. Dagegen erscheint in den äußeren Bereichen beider Blendsysteme eine lamellare Morphologie (Abb. 7-7). Die

Lamellen des Blends mit 20 Masse-% rPS₂₇₀, haben mit einem \bar{d}_{PS} von 25 nm und einem \bar{l}_p von 48 nm ähnliche Werte wie das spritzgegossene Styrolux® / Homopolystyrol Blend, bei dem der Dünnschichtfließmechanismus zum erstenmal mit einem steigenden PS-Anteil versagt.^{/166/} Bei dem Blend mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ sind die lamellaren Strukturen stark zerstört, und nur noch fragmentartige Elastschichten liegen in einer PS-Matrix vor (\bar{d}_{el} = 15 nm; \bar{l}_p = 42 nm).

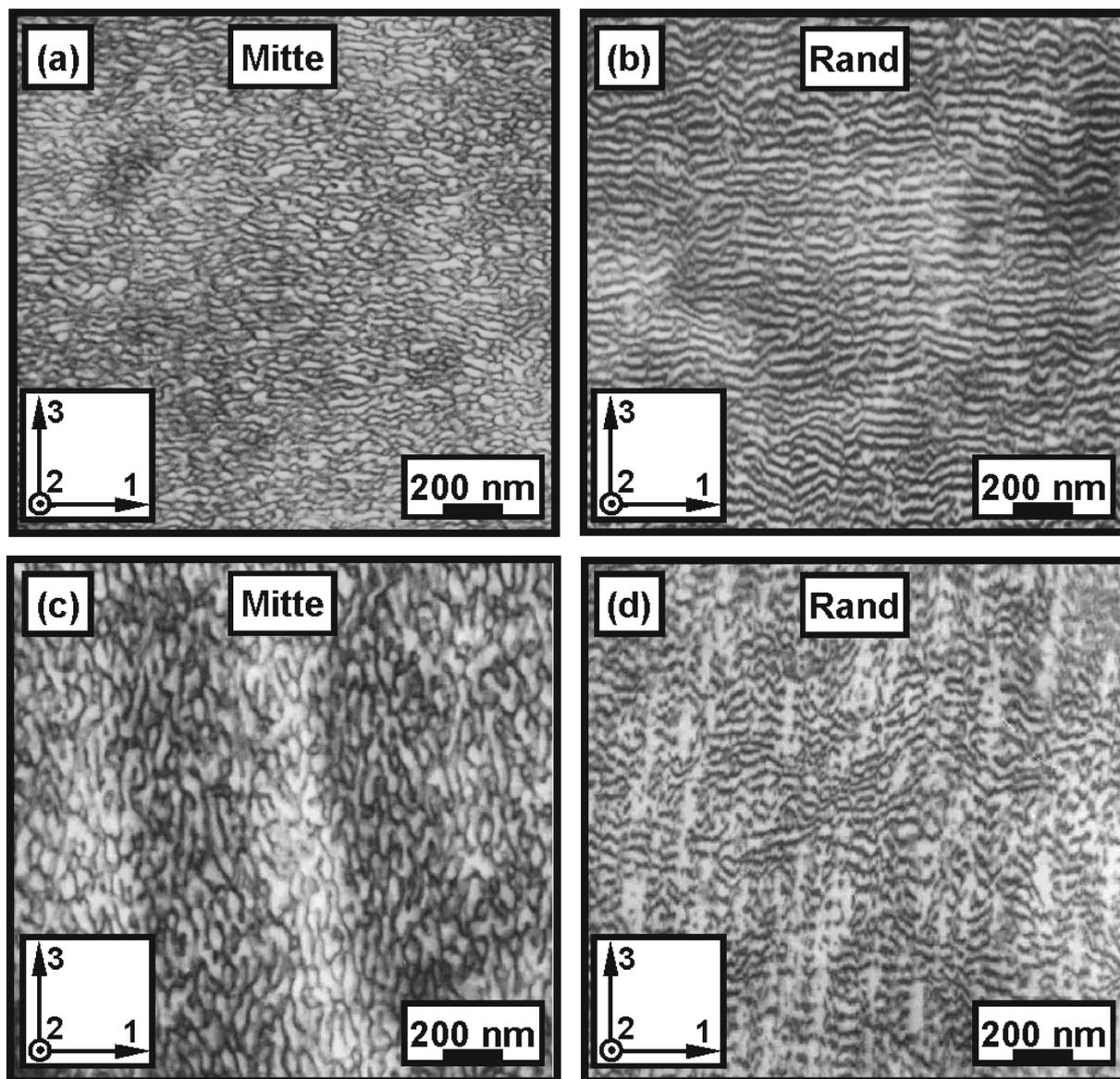


Abb. 7-7: Morphologie der spritzgegossenen S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% [(a), (b)] und 40 Masse-% rPS₂₇₀ [(c), (d)] in der Mitte und im Randbereich des Prüfkörpers; 1 ... indifferente Richtung, 2 ... Spritzrichtung, 3 ... Schergradientenrichtung

Die Ausbildung der Lamellenmorphologien kann auf die Separation von kurzen Ketten des sehr breit verteilten rPS₂₇₀ zurückgeführt werden. Ausschlaggebend für diese Annahme ist die in dem Kapitel 6.2 durchgeführte Diskussion der Ausbildung von Lamellen bei den verpressten S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% und 40 Masse-% aPS₅₁ sowie die *Tropfenmorphologie*

bei den S1 / aPS Blends, deren aPS eine größere Molmasse als der längste PS-Außenblock von S1 aufweist.

An dieser Stelle wird nicht noch einmal auf das Phasenseparationsverhalten in den beiden Bereichen der spritzgegossenen Proben eingegangen, sondern nur auf die Morphologieausbildung in den verpressten S1 / aPS Blends im Kapitel 6.2 verwiesen.

Die tropfenförmigen Nanostrukturen des S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-% und 40 Masse-% rPS₂₇₀ sind in der 1,2-Ebene sehr stark in der Spritzrichtung (Richtung 2) verstreckt. Diese Verstreckung leistet, wie die partielle Separation der rPS₂₇₀-Ketten im Randbereich der Proben, einen Beitrag zur Verringerung der mittleren Größe der Inklusionen gegenüber denen der Pressplatten und Extrudate. Zusätzlich führt die sehr starke Verstreckung der mikrophasen-separierten Strukturen dazu, dass die tropfenartigen Strukturen nur sehr schlecht von der 2,3-Ebene detektierbar sind (vergleiche Abb. 7-7 mit Abb. A-24). Von der 2,3-Ebene betrachtet erscheinen die tropfenförmigen eher wie lamellenartige Strukturen.

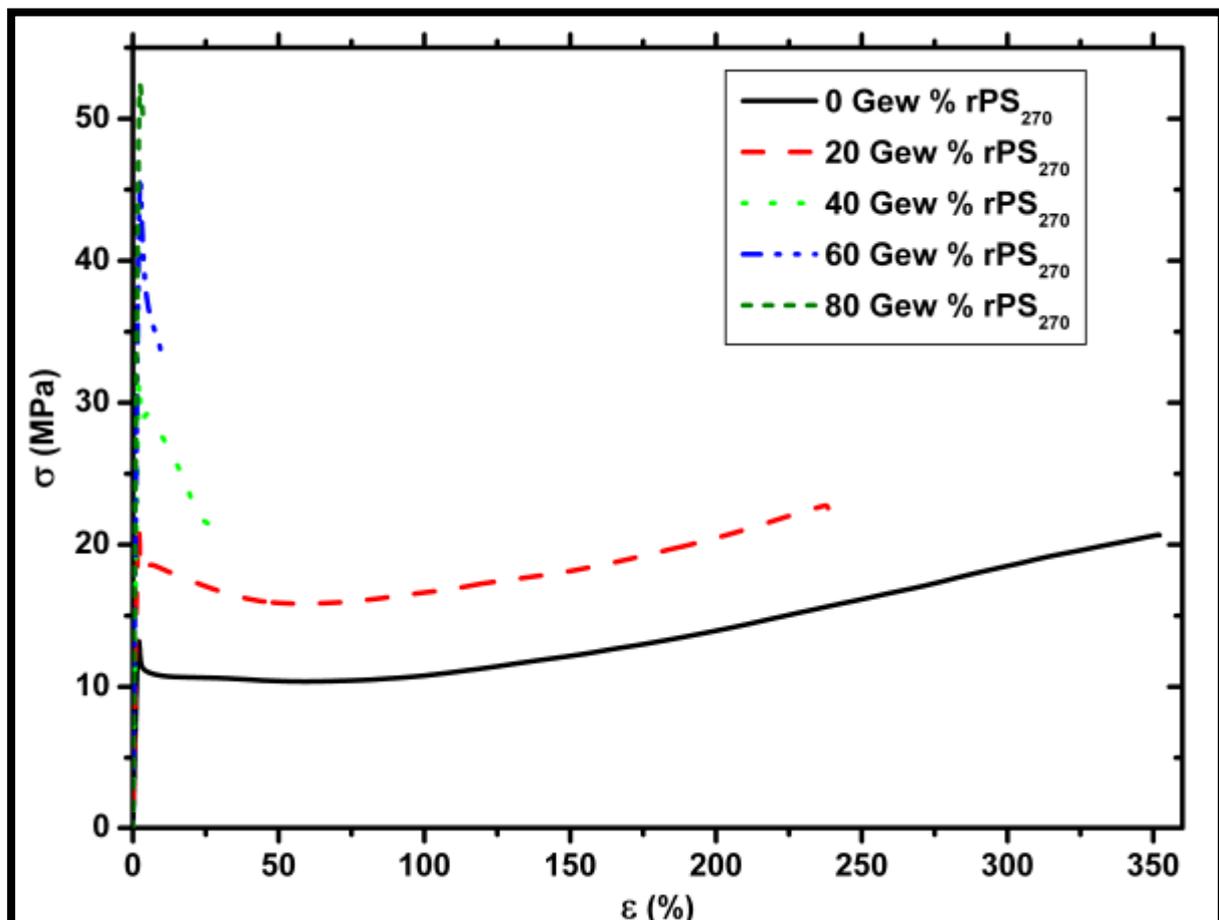


Abb. 7-8: σ - ϵ -Kurven der spritzgegossenen S1 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil

In Abb. 7-8 ist das σ - ϵ -Verhalten der spritzgegossenen S1 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil abgebildet. Die Entwicklung der Zugkurven ist nach der Beschreibung der beobachteten Morphologie der spritzgegossenen Blends sowie der Struktur-Eigenschafts-

Beziehung bei verpressten und extrudierten Blends zu erwarten gewesen. So bildet sich wie bei den S1 / rPS₂₇₀ Blends ein Zäh-Spröd-Übergang, der durch eine starke Abnahme von ε_R bei einer gleichzeitigen Zunahme von σ_S charakterisiert ist, aus. Dabei muss jedoch festgestellt werden, dass der Zäh-Spröd-Übergang bei den Spritzgussproben bei einem rund 20 Masse-% geringerem rPS₂₇₀-Anteil als bei den verpressten und extrudierten Proben stattfindet. Dieser Effekt ist auf die Ausbildung der „skin-core structure“ zurückzuführen.

7.4 Zusammenfassung

In Kapitel 7 wurde der Einfluss der Verarbeitungsprozesse Extrusion und Spritzgießen auf die Morphologieausbildung, die mikromechanischen Mechanismen und auf das mechanische Verhalten der PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie* beschrieben. Dabei wurde gezeigt, wie verschiedene Verarbeitungsparameter die Ausbildung der *Tropfenmorphologie* über größere Bereiche des Probekörpervolumens und somit die Brucharbeit beeinflussen. So führt bei den extrudierten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀ eine Abnahme der Extrusionstemperatur sowie eine Zunahme der scheinbaren Schergeschwindigkeit zu einem Zäh-Spröd-Übergang. Dieser Zäh-Spröd-Übergang erfolgt bei den Spritzgussproben bei einem ~ 20 Masse-% geringeren Homopolystyrolanteil als bei den verpressten oder extrudierten Blends.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl in den letzten Jahrzehnten sehr intensiv auf dem Gebiet der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Blockcopolymermaterialien gearbeitet wurde, existiert bis zum jetzigen Zeitpunkt noch kein umfassendes Bild vom Einfluss kunststoffverarbeitungstechnischer Prozesse auf das Phasenseparations- und Deformationsverhalten von Blockcopolymer / Homopolymer Blends. Aus dieser Problematik heraus leitete sich für die Arbeit mit der Aufklärung des Phasenseparations- und Deformationsverhaltens von PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends ein sehr anwendungsnahes, ingenieurwissenschaftlich geprägtes Ziel ab.

Die für diese Arbeit untersuchten Blends aus neuartigen PS-PB Sternblockcopolymeren mit einer asymmetrischen, molekularen Architektur sowie aus Homopolystyrolen haben teilweise ein besonderes Phasenseparationsverhalten. So wurde bei bestimmten Blends aus PS-PB Sternblockcopolymeren und anionischen Homopolystyrolen das parallele Auftreten von makroskopischen Bereichen mit unterschiedlichen mikrophasenseparierten Phasen im Gleichgewichtszustand beobachtet. Begründet ist dieses für PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends neuartige Phasenseparationsverhalten in dem stark unterschiedliche Molmassen der PS-Blöcke sowie in der Synthese der Sternblockcopolymeren, wodurch das entstandene Sternblockcopolymermaterial kein homogenes Polymermaterial, sondern eine Mischung aus verschiedenen Sternblockcopolymeren ist. Entscheidend von den beiden genannten Faktoren für das beobachtete Phasenseparationsverhalten ist der Unterschied in der Molmasse der PS-Blöcke, da die unterschiedlich langen PS-Blöcke verschiedene Neigungen zur Separation von den Ketten des Homopolystyrols haben.

Die Herausbildung der heterogenen Blendmorphologie ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Homopolystyrolketten mit den längeren PS-Blöcken vermischen, was zu einer Separation der kurzen PS-Blöcke aus der Phase mit den längeren PS-Blöcken führt. Da die Ausbildung der verschiedenen mikrophasenseparierten Bereiche durch die Separation der verschiedenartigen PS-PB Sternblockcopolymeren bei der Blendung mit dem anionischen Polystyrol erfolgt, wurde dieses zum ersten Mal bei Blockcopolymer / Homopolymer Blends beschriebene Phasenseparationsverhalten als *Mischungsinduzierte Separation* bezeichnet. Die *Mischungsinduzierte Separation* basiert auf dem Phasenseparationsverhalten von binären Blockcopolymer / Homopolymer Blends und binären $(A-B)_\alpha/(A-B)_\beta$ Blockcopolymerblends.

Im Rahmen der Diskussion zu der *Mischungsinduzierten Separation* werden noch weitere wichtige Kriterien für das Erscheinen des besonderen Separationsverhaltens benannt. Zu diesen Kriterien gehören das Molmassenverhältnis zwischen den unterschiedlich langen

PS-Blöcken der PS-PB Sternblockcopolymeren, das Verhältnis zwischen der Molmasse des Homopolystyrols und der Molmasse der langen PS-Blöcke sowie dem Homopolystyrolanteil im Blend. Auf Basis der beiden Molmassenverhältnisse wurde ein schematisches Phasendiagramm, welches den Bereich der *Mischungsinduzierten Separation* darstellt, entwickelt.

In den verarbeiteten PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends äußert sich das besondere Phasenseparationsverhalten dieser Blends durch die Ausbildung einer ebenfalls für Blockcopolymer / Homopolymer Blends neuartigen, diskontinuierlichen Morphologie mit harten Inklusionen und einer dünnen, die Inklusionen umhüllenden Weichphase. TEM-Untersuchungen der Morphologie in Abhängigkeit vom Verhältnis der Molmassen zwischen den PS-Blöcken und dem Homopolystyrol sowie der Blendzusammensetzung der verarbeiteten Blends zeigten deutlich, dass diese als *Tropfenmorphologie* bezeichnete Morphologie bei Blends, die im Gleichgewicht eine Makrophasenseparation der Blendkomponenten aufweisen, zu beobachten ist. Neben der Makrophasenseparation existiert aber noch ein weiterer kritischer Faktor für die Ausbildung der *Tropfenmorphologie*. Dieser Faktor ist, wie bei der

Mischungsinduzierten Separation, ein entsprechend großer Unterschied zwischen den Molmassen der unterschiedlich langen PS-Blöcke der asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymeren. Dabei ist das Molmassenverhältnis nicht nur für das generelle Entstehen der *Tropfenmorphologie* verantwortlich, sondern bestimmt auch das Erscheinungsbild der *Tropfenmorphologie* durch die Stärke des „cosurfactant“ Effektes, der einer ungleichmäßigen Segmentverteilung durch Krümmung der Phasengrenzschicht entgegenwirkt (siehe Kapitel 2.3.1). Als weitere Einflussgrößen auf die *Tropfenmorphologie* der PS-PB Sternblockcopolymeren / Homopolystyrol Blends konnten die Molmasse und die Molmassenverteilung des Homopolymers sowie der Homopolymeranteil im Blend identifiziert werden. Der letztere Faktor bestimmt zudem entscheidend das Auflösen der *Tropfenmorphologie*.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die *Tropfenmorphologie* nicht in PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends, deren Triblockcopolymerkomponente eigentlich für eine Ausbildung der *Tropfenmorphologie* ein ausreichend großes Molmassenverhältnis zwischen den PS-Blöcken aufweist, auftritt. In diesen Blends liegen zwar auch PS-Inklusionen vor, aber diese werden nicht von einer kontinuierlichen Weichphase, sondern von den Mikrostrukturen der Triblockcopolymerkomponente umgeben. Ausschlaggebend für dieses Phasenseparationsverhalten der PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends ist vermutlich die größere Bewegungsfreiheit der Triblockcopolymerketten gegenüber den Ketten der Sternblockcopolymeren. Die Größe sowie die Größenverteilung der PS-Inklusionen der

PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends hängt entscheidend von dem Verhältnis zwischen den kurzen und langen PS-Blöcken und somit von dem „cosurfactant“ Effekt ab.

Der „cosurfactant“ Effekt konnte auch als Ursache für zwei weitere besondere Phasenseparationen bei den verpressten, binären PS-PB Triblockcopolymerblends ausgemacht werden. So wurden bei diesen Blends Mikrostrukturen, die sich bei konventionellen PS-PB Blockcopolymeren erst bei einem viel größeren PS-Anteil als bei dem vorhandenen PS-Anteil ausbilden, beobachtet. Zusätzlich konnte auch die Koexistenz von unterschiedlichen Mikrostrukturen bei einem dieser Blends festgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit nimmt die *Tropfenmorphologie* einen besonderen Stellenwert bei der Diskussion der Ausbildung der Morphologie der PS-PB Blockcopolymer / Homopolystyrol Blends infolge der Verarbeitung ein. Deshalb wurde am Ende der Diskussion der experimentellen Ergebnisse auf den Einfluss des Extrusions- und des Spritzgussprozesses auf die Ausbildung der *Tropfenmorphologie* eingegangen. In den durch diese beiden Kunststoffverarbeitungsprozesse hergestellten Proben liegen die mikrophasenseparierten Strukturen der *Tropfenmorphologie* entsprechend den Verarbeitungsmethoden stark orientiert vor, wobei aber der netzwerkartige Grundcharakter der *Tropfenmorphologie* erhalten bleibt. Abhängig von dem Verarbeitungsprozess bilden sich neben den Mikrostrukturen der *Tropfenmorphologie* aber auch noch andere mikro- oder makrophasenseparierte Strukturen aus. Diese Strukturen beeinflussen stark das mechanische Verhalten der durch die Extrusion und das Spritzgießen hergestellten Blends. So bedeutet dies unter anderem, dass der im Wesentlichen vom Anteil des Homopolystyrols im Blend abhängige Zäh-Spröd-Übergang bei den spritzgegossenen Blends bei einem geringeren Homopolystyrolanteil als bei den verpressten Blends, die nur durch die *Tropfenmorphologie* gekennzeichnet sind, erfolgt.

Die beobachteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der unterschiedlich verarbeiteten PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie* zeigten deutlich, dass der Garant für eine große Zähigkeit dieser Blends die ungestörte Ausbildung der netzwerkartigen Strukturen mit einer kontinuierlichen Weichphase und den Hartinklusionen ist. Wird die Ausbildung der Netzwerkstruktur über große Bereiche in dem Volumen der Blends stark gestört, beispielsweise durch einen zu großen Homopolystyrolanteil, ein zu kleines Molmassenverhältnis zwischen den Blöcken oder entsprechende Bedingungen bei der Verarbeitung, so tritt eine Abnahme der Zähigkeit ein. Diese Abhängigkeit der Zähigkeit vom Zustand des netzwerkartigen Strukturaufbaus der untersuchten PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends ist identisch mit denen der klassischen Wabensysteme. Die zähigkeitssteigernden Mikromechanismen der Blends mit der *Tropfenmorphologie* entsprechen

ebenfalls diesen Polymersystemen. So weisen die deformierten und duktilen Blends mit der *Tropfenmorphologie* typische Deformationsstrukturen des „rubber network yielding“ Mechanismus auf. Daneben wurden auch noch deformierte Mikrostrukturen, die auf den „core flattening“ bzw. den „core-fibrillation“ Mechanismus zurückzuführen sind, gefunden.

Bei dem beobachteten mechanischen und mikromechanischen Verhalten der PS-PB Triblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit den PS-Inklusionen liegt im Hinblick auf deren Erklärungen eine ähnliche Situation wie bei den PS-PB Sternblockcopolymer / Homopolystyrol Blends mit der *Tropfenmorphologie* vor. So kann das starke plastische Fließen der PS-Inklusionen, die von einer weicheren Blockcopolymermatrix umgeben sind, mittels Spannungsfeldern, welche in sowie um eine Inklusion vorliegen und über die bekannte Elastizitätstheorie abgeschätzt wurden, erklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden viele Erscheinungen bei der Morphologieausbildung und dem Deformationsverhalten von Blockcopolymerblends, wie die *Mischungsinduzierte Separation* und die Ausbildung der *Tropfenmorphologie*, zum ersten Mal beschrieben und erklärt. Aufgrund der Neuartigkeit der Beobachtungen müssen bei zukünftigen auf diese Arbeit aufbauenden Studien, die in dieser Arbeit beschriebenen Erscheinungen auf deren Allgemeingültigkeit hin untersucht werden. So sollte bei zukünftigen tiefgehenderen Diskussionen zu der *Mischungsinduzierten Separation* eine definierte Auswahl von linearen anstelle von sternförmigen Blockcopolymeren mit einbezogen werden, um die Vielfalt der Blockcopolymerarchitektur besser kontrollieren zu können. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse sollte anschließend ein experimentelles Phasendiagramm für diese Blockcopolymer / Homopolymer Blends erstellt und dieses mit einem theoretisch berechneten Phasendiagramm verglichen werden.

Bezogen auf eine verstärkte industrielle Anwendung von Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sollte in der nahen Zukunft die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anderer Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit der *Tropfenmorphologie* untersucht werden. Dabei sollte das Augenmerk auf dem mechanischen Verhalten und den mikromechanischen Mechanismen in Abhängigkeit von der molekularen Architektur der Blendkomponenten sowie der Prüfbedingungen liegen. Des Weiteren soll deren Übertragbarkeit auf Blends mit variiertem Konstitution, Konfiguration als auch Konformation des Homopolymers und Copolymers überprüft werden. Ein weiterer wichtiger Punkt bei diesen zukünftigen Arbeiten sollte die Verbesserung der Verarbeitbarkeit dieser Blends hinsichtlich von Spritzguss- und Folienblasanwendungen sein.*

* Die Bedeutung dieser Problematik wurde jüngst durch die Bewilligung eines entsprechenden DFG-Antrages („Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen von Blockcopolymer / Homopolymer Blends mit neuartigen nanostrukturierten Homopolymerinklusionen“) anerkannt.

9 Literaturverzeichnis

- /1/ H. Feng, Z. Feng, H. Yuan und L. Shen: **Miscibility, Microstructure, and Dynamics of Blends Containing Block Copolymer. 1. Miscibility of Blends of Homopolystyrene with Styrene-Butadiene Block Copolymers**, *Macromolecules*, 1994, 27, (26), 7830 - 7834.
- /2/ H. Feng, Z. Feng und L. Shen: **Miscibility, Microstructure, and Dynamics of Blends Containing Block Copolymer. 2. Microstructure of Blends of Homopolystyrene with Styrene-Butadiene Block Copolymers**, *Macromolecules*, 1994, 27, (26), 7835 - 7839.
- /3/ H. Feng, Z. Feng, H. Yuan und L. Shen: **Miscibility, Microstructure, and Dynamics of Blends Containing Block Copolymer. 3. Molecular Motion in Homopolystyrene and Polystyrene/ Four-Arm Styrene-Butadiene Star Block Copolymer Blends**, *Macromolecules*, 1994, 27, (26), 7840 - 7842.
- /4/ M. Jiang, X. Cao und T. Yu: **Phase Separation in Polymer Blends Comprising Copolymers: 6. Effect of Molecular Architecture of Block Copolymers**, *Polymer*, 1986, 27, (12), 1923 - 1927.
- /5/ L. P. McMaster: **Aspects of Polymer-Polymer Thermodynamics**, *Macromolecules*, 1973, 6, (5), 760 - 773.
- /6/ P. J. Flory: **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press Ithaca, 1953.
- /7/ R. L. Scott: **The Thermodynamics of High Polymer Solutions. V. Phase Equilibria in the Ternary System: Polymer 1-Polymer 2-Solvent**, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, (3), 279 - 284.
- /8/ K. Kamide: **Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization**, in G. Allen, Eds., **Reaction & Application of Polymers**, Vol.1, Pergamon Press, Oxford, 1989,.
- /9/ J. G. Bonner und P. S. Hope: **Compatibilisation and Reactive Blending**, in M. J. Folkes und P. S. Hope, Eds., **Polymer Blends and Alloys**, Blackie Academic & Professional, London, 1993, 46 - 74.
- /10/ P. J. Flory: **Thermodynamics of High Polymer Solution**, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, (8), 660.
- /11/ M. L. Huggins: **Solutions of Long Chain Compounds**, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, (5), 440.
- /12/ P. J. Flory: **Thermodynamics of High Polymer Solutions**, *J. Chem. Phys.*, 1941, 10, (1), 51 - 61.
- /13/ M. L. Huggins: **Some Properties of Solutions of Long-Chain Components**, *J. Phys. Chem.*, 1942, 46, (1), 151 - 158.
- /14/ M. L. Huggins: **Theory of Solutions of High Polymers**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, (7), 1712 - 1719.
- /15/ H. Tompa: **Phase Relationships in Polymer Solution**, *Trans. Faraday. Soc.*, 1949, 45, 1142 - 1152.
- /16/ L. A. Utracki: **Introduction to Polymer Blends**, in L. A. Utracki, Eds., **Polymer Blend Handbook**, Vol.1, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht, 2002, 1 - 96.
- /17/ L. A. Utracki: **Thermodynamics of Polymer Blends**, in L. A. Utracki, Eds., **Polymer Blend Handbook**, Vol.1, Kluwer Academics Publishers, 2002, 123 - 194.
- /18/ M. R. Bockstaller und E. L. Thomas: **Nanostructures from Phase Separated Polymers**, in J. A. Schwarz, C. Contescu und K. Putyera, Eds., **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, Vol.3, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004, 2641 - 2656.
- /19/ F. S. Bates: **Polymer - Polymer Phase Behavior**, *Science*, 1991, 251, 898 - 905.

-
- /20/ L. Leibler: **Theory of Microphase Separation in Block Copolymer**, *Macromolecules*, 1980, 13, (6), 1602 - 1617.
- /21/ E. Helfand und Z. R. Wasserman: **Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation**, *Macromolecules*, 1976, 9, (6), 879 - 887.
- /22/ E. Helfand: **Viscoelasticity of Homogeneous Polymer Melt Near a Critical Point**, *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, (3), 1553 - 1560.
- /23/ J. Melenkevitz und M. Muthukumar: **Density Functional Theory of Lamellar Ordering in Diblock Copolymers**, *Macromolecules*, 1991, 24, (14), 4199 - 4205.
- /24/ L. E. Schriener: **Bequilibrium bicontinuous Structure**, *Nature*, 1976, 263, 123 - 125.
- /25/ D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner und L. J. Fetters: **A Reevaluation of Bicontinuous Cubic Phase in Starblock Copolymers**, *Macromolecules*, 1995, 28, (7), 2570 - 2573.
- /26/ A. E. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal und K. Mortensen: **Polyisoprene - Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram Near the Order - Disorder Transition**, *Macromolecules*, 1995, 28, (26), 8796 - 8806.
- /27/ Y. Matsushita: **Block and Graft Copolymers**, in T. Araki, Q. Tran - Cong und M. Shibayama, Eds., **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, 121 - 154.
- /28/ D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas und L. J. Fetters: **The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers**, *Macromolecules*, 1994, 27, (15), 4063 - 4075.
- /29/ I. W. Hamley: **The Physics of Block Copolymers**, Vol.2, New York, Oxford University Press, 2003.
- /30/ S. Förster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan und W. Bras: **Complex Phase Behaviour of Polyisoprene - Polystyrene Diblock Copolymers Near the Order - Disorder Transition**, *Macromolecules*, 1994, 27, (23), 6922 - 6935.
- /31/ J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk und S. M. Gruner: **Phase Behavior of Pure Diblocks and Binary Diblock Blends of Poly(ethylene)-Poly(ethylethylene)**, *Macromolecules*, 1996, 29, (4), 1204 - 1215.
- /32/ D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer und F. S. Bates: **Stability of the Perforated Layer (PL) Phase in Diblock Copolymer Melt**, *Macromolecules*, 1997, 30, (13), 3788 - 3795.
- /33/ D. J. Pochan, S. P. Gido, S. Pispas, J. W. Mays, A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough und I. A. T. N. J. Hamley: **Morphologies of Microphase - Separated A2B Simple Graft Copolymers**, *Macromolecules*, 1996, 29, (15), 5091 - 5098.
- /34/ D. J. Pochan, Gido; S. P.; Pispas, S. P.; Pispas, S. Pispas und J. W. Mays: **Morphological Transition in a A2B Simple Graft Block Copolymers: Form Folded Sheets to Folded Lace to Randomly Oriented Worms at Equilibrium**, *Macromolecules*, 1996, 29, (15), 5099 - 5105.
- /35/ D. J. Kinning, K. I. Winey und E. L. Thomas: **Structural Transitions from Spherical to Nonspherical Micelles in Blends of Poly(styrene-butadiene) Diblock Copolymer and Polystyrene Homopolymers**, *Macromolecules*, 1988, 21, (12), 3502 - 3506.
- /36/ N. Hadjichristidis, S. Pispas und G. A. Floudas: **Block Copolymers – Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications**, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2003.
- /37/ S. L. Milner: **Chain Architecture and Asymmetry in Copolymer Microphases**, *Macromolecules*, 1994, 27, (8), 2333 - 2335.

- /38/ C. Lee, S. P. Gido, Y. H. Poulos, N. Beck Tan, S. F. Trevino und J. W. Mays: **π -Shaped Double-Graft Copolymers: Effect of Molecular Architecture on Morphology**, *Polymer*, 1998, 39, (19), 4631 - 4638.
- /39/ M. W. Matsen und M. Schick: **Microphase of a Diblock Copolymer with Conformational Asymmetry**, *Macromolecules*, 1994, 27, (14), 4014 - 4015.
- /40/ A. M. Mayes und M. Olvera de la Cruz: **Concentration Fluctuation Effects on Disorder - Order Transition in Block Copolymer Melts**, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, (6), 4670 - 4677.
- /41/ M. W. Matsen und M. Schick: **Stable and Unstable Phases of a Linear Multiblock Copolymer Melt**, *Macromolecules*, 1994, 27, (24), 7157 - 7163.
- /42/ M. W. Matsen und M. Schick: **Microphase Separation in Starblock Copolymer Melts**, *Macromolecules*, 1994, 27, (23), 6761 - 6767.
- /43/ D. S. Herman, D. J. Kinning, E. L. Thomas und L. J. Fetters: **A Compositional Study of the Morphology of 18 Armed Poly(styrene - isoprene) Star Block Copolymers**, *Macromolecules*, 1987, 20, (11), 2940 - 2942.
- /44/ A. M. Mayes und M. Olvera de la Cruz: **Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts**, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, (11), 7228 - 7235.
- /45/ M. Olvera de la Cruz und I. C. Sanchez: **Theory of Microphase Separation in Graft and Star Block Copolymers**, *Macromolecules*, 1986, 19, (10), 2501 - 2508.
- /46/ M. W. Matsen: **Equilibrium Behaviour of Asymmetric ABA Triblock Copolymer Melts**, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 5539 - 5544.
- /47/ A. Aksimentiev und R. Holyst: **Phase Behaviour of Gradient Copolymers**, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, (5), 2329 - 2339.
- /48/ P. Hodrokoukes, G. Floudas, S. Pispas und N. Hadjichristidis: **Microphase Separation in Normal and Inverse Tapered Block Copolymers of Polystyrene and Polyisoprene. 1. Phase State**, *Macromolecules*, 2001, 34, (3), 650 - 657.
- /49/ T. Hashimoto, Y. Tsukahara und H. Kawai: **Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene, II. Dynamic Mechanical Responses and Their Structural Interpretations**, *Polymer Journal*, 1983, 15, (10), 699 - 711.
- /50/ Y. Tsukahara, N. Nakamura, T. Hashimoto, H. Kawai, T. Nagaya, Y. Sugimura und S. Tsuge: **Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene**, *Polymer Journal*, 1980, 12, (7), 455 - 466.
- /51/ T. Hashimoto, Y. Tsukahara, K. Tachi und H. Kawai: **Structure and Properties of Tapered Block Copolymers. 4. 'Domain Boundary Mixing' and 'Mixing in Domain' Effects on Microdomain Morphology and Linear Dynamic Mechanical Response**, *Macromolecules*, 1983, 16, (4), 648 - 657.
- /52/ F. Annighöfer und W. Gronski: **Block Copolymers with Broad Interphase: Determination of Morphological Parameters and Interphase width by Electron Microscopy and Small Angle X-Ray Scattering**, *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 2213 - 2231.
- /53/ F. Bühler und W. Gronski: **Block Copolymers with Controlled Interphase Width: Effects of Interphase and Composition on Domain Dimensions**, *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 2019 - 2037.
- /54/ Y. Matsushita, A. Noro, M. Iinuma, J. Suzuki, H. Ohtani und A. Takano: **Effect of Composition Distribution on Microphase-Separated Structure from Diblock Copolymers**, *Macromolecules*, 2003, 36, (21), 8074 - 8077.
- /55/ A. Noro, M. Iinuma, A. Takano und Y. Matsushita: **Effect of Composition Distribution on Microphase-Separated Structure from BAB Triblock Copolymers**, *Macromolecules*, 2004, 37, (10), 3804 - 3808.
- /56/ D. Benjdejajq, V. J. M. Ponsinet, Y. Loo und R. A. Register: **Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly(styrene)-Poly(acrylic acid) Diblock**

- Copolymers from Controlled Radical Polymerization**, *Macromolecules*, 2002, 35, (17), 6645 - 6649.
- /57/ A. Noro, D. Cho, T. Atsushi und Y. Matsushita: **Effect of Molecular Weight Distribution on Microphase-Separated Structures from Block Copolymers**, *Macromolecules*, 2005, 38, (10), 4371 - 4376.
- /58/ N. A. Lynd und M. A. Hillmyer: **Influence of Polydispersity on the Self-Assembly of Diblock Copolymers**, *Macromolecules*, 2005, 38, (21), 8803 - 8810.
- /59/ F. Court, D. Yamaguchi und T. Hashimoto: **Morphological Studies of Binary Mixtures of Block Copolymers. 2. Chain Organization of Long and Short Blocks in Lamellar Microdomains and Its Effect on Domain Size and Stability**, *Macromolecules*, 2002, 35, (7), 2566 - 2575.
- /60/ G. F. L. M. Kraus und K. W. Rollmann: **Morphology and Dynamic Viscoelastic Behavior of Blends of Styrene-Butadiene Block Copolymers**, *Polym. Prep.*, 1978, 19, (1), 68 - 74.
- /61/ K. Gerberding, G. Heinz und W. Heckmann: **Blockcopolymer mit breiter Segmentmolverteilung**, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, 1, 221 - 225.
- /62/ D. Kim, S. I. Yoo, S. Moon, Zin; Wang-Cheol und Wang-Cheol: **Effect of Composition of Added Random Copolymer on the Phase Behavior of Block Copolymer**, *Polymer*, 2005, 46, (17), 6595 - 6604.
- /63/ S. W. Sides und G. H. Fredrickson: **Continuous Polydispersity in a Self-Consistent Field Theory for Diblock Copolymers**, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, (10), 4974 - 4986.
- /64/ T. Hashimoto, K. Yamasaki, S. Koizumi und H. Hasegawa: **Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 1. Miscibility Criterion for Lamellar Block Copolymers**, *Macromolecules*, 1993, 26, (11), 2895 - 2904.
- /65/ T. Hashimoto, S. Koizumi und H. Hasegawa: **Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 2. Self-Assembly for Immiscible Lamella-Forming Copolymers**, *Macromolecules*, 1994, 27, (6), 1562 - 1570.
- /66/ S. Koizumi, H. Hasegawa und T. Hashimoto: **Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 3. Self-Assembly in Blends of Sphere- or Cylinder-Forming Copolymers**, *Macromolecules*, 1994, 27, (15), 4371 - 4381.
- /67/ T. Hashimoto: **Generalized View of Molecular Weight Dependence of Microdomain Size of Block Polymers. Appraisal of Hadziioannou-Skoulios' Data on Binary Mixtures of Block Polymers**, *Macromolecules*, 1982, 15, (6), 1548 - 1553.
- /68/ L. Kane, M. M. Satkowski, S. D. Smith und R. J. Spontak: **Phase Behavior and Morphological Characteristics of Compositionally Symmetric Diblock Copolymer Blends**, *Macromolecules*, 1996, 29, (27), 8862 - 8870.
- /69/ H. Hasegawa und T. Hashimoto: **Self-assembly and Morphology of Block Copolymer Systems**, in G. Sir Allen, S. L. Aggarwal und S. Russo, Eds., **Comprehensive Polymer Science; Second Supplement**, Vol.1, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1996, 497 - 539.
- /70/ M. W. Matsen: **Immiscibility of Large and Small Symmetric Diblock Copolymer**, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, (8), 3268 - 3271.
- /71/ A. M. Mayes, T. P. Russell, V. R. Deline, S. K. Satija und C. F. Majkrzak: **Block Copolymer Mixtures As Revealed by Neutron Reflectivity**, *Macromolecules*, 1994, 27, (25), 7447 - 7453.
- /72/ N. Koneripalli, L. Rastislav, F. S. Bates, M. W. Matsen, J. Ankner und H. Kaiser: **Ordering in Blends of Diblock Copolymers**, *Macromolecules*, 1998, 31, (11), 3498 - 3508.
- /73/ A. Shi, J. Noolandi und H. Hoffmann: **Diblock Copolymer Blends as Mixtures of**

- Surfactants and Cosurfactants**, *Macromolecules*, 1994, 27, (2), 6661 - 6664.
- /74/ F. Court und T. Hashimoto: **Morphological Studies of Binary Mixtures of Block Copolymers. 1. Cosurfactant Effects and Composition Dependence of Morphology**, *Macromolecules*, 2001, 34, (8), 2536 - 2545.
- /75/ F. Court, D. Yamaguchi und T. Hashimoto: **Morphological Studies of Binary Mixtures of Block Copolymers: Temperature Dependence of Cosurfactant Effects**, *Macromolecules*, 2006, 39, (7), 2596 - 2605.
- /76/ D. Yamaguchi und T. Hashimoto: **A Phase Diagram for the Binary Blends of Nearly Symmetric Diblock Copolymers. 1. Parameter Space of Molecular Weight Ratio and Blend Composition**, *Macromolecules*, 2001, (34), 6495 - 6505.
- /77/ M. Jiang, J. Xie und T. Yu: **Studies on Phase Separation in Polymerblends of Block Copolymers**, *Polymer*, 1982, 23, 1557 - 1560.
- /78/ R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agrad, K. Lisaleigh, S. D. Smith, M. M. Satkowski, A. Ashraf, D. Hajduk und S. M. Gruner: **Phase Behavior of Ordered Diblock Copolymer Blends: Effect of Compositional Heterogeneity**, *Macromolecules*, 1996, 29, (13), 4494 - 4507.
- /79/ A. Shi und J. Noolandi: **Binary Mixtures of Diblock Copolymers: Phase Diagrams with a New Twist**, *Macromolecules*, 1995, 28, 3103 - 3109.
- /80/ H. Hasegawa, H. Tanaka, T. Hashimoto und C. C. Han: **SANS and SAXS Study of Block Copolymer / Homopolymer mixtures**, *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, 24, 672 - 678.
- /81/ T. Hashimoto, H. Tanaka und H. Hasegawa: **Ordered Structure in Mixtures of a Block Copolymer and Homopolymers. 2. Effects of Molecular Weights of Homopolymers**, *Macromolecules*, 1990, 23, 4378 - 4386.
- /82/ H. Tanaka, H. Hasegawa und T. Hashimoto: **Ordered Structure in Mixtures of a Block Copolymer and Homopolymers. 1. Solubilization of Low Molecular Weight Homopolymers**, *Macromolecules*, 1991, 24, 240 - 251.
- /83/ R. J. Spontak, S. D. Smith und A. Ashraf: **Dependence of the OBDD Morphology on Diblock Copolymer Molecular Weight in Copolymer / Homopolymer Blends**, *Macromolecules*, 1993, 26, 956 - 962.
- /84/ K. I. Winey, E. L. Thomas und L. J. Fetters: **The Ordered Bicontinuous Double-Diamond Morphology in Diblock Copolymer / Homopolymer Blends**, *Macromolecules*, 1992, 25, 422 - 428.
- /85/ T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Izumitani und S. T. Hyde: **Observation of "Mesh" and "Strut" Structures in Block Copolymer / Homopolymer Mixtures**, *Macromolecules*, 1992, 25, 1433 - 1439.
- /86/ M. M. Disko, K. S. Liang, S. K. Behal, R. J. Roe und K. J. Jeon: **Catenoid-Lamellar Phase in Blends of Styrene-Butadiene Diblock Copolymer and Homopolymer**, *Macromolecules*, 1993, 26, 2983 - 2986.
- /87/ T. Hashimoto, Y. Nishikawa und K. Tsutsumi: **Identification of the "Voided Double-Gyroid-Channel": A New Morphology in Block Copolymers**, *Macromolecules*, 2007, 40, (4), 1066 - 1072.
- /88/ S. Koizumi, H. Hasegawa und T. Hashimoto: **Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 4. Vesicle Formation and Macrophase Separation**, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 62, 75 - 91.
- /89/ J. H. Laurer, S. D. Smith, J. Samseth, K. Mortensen und R. J. Spontak: **Interfacial Modification as a Route to Novel Bilayered Morphologies in Binary Block Copolymer / Homopolymer Blends**, *Macromolecules*, 1998, 31, (15), 4975 - 4985.
- /90/ S. Koizumi, H. Hasegawa und T. Hashimoto: **Ordered Structures of Block Copolymer / Homopolymer Mixtures. 5. Interplay of Macro- and Microphase Transitions**, *Macromolecules*, 1994, 27, (22), 6532 - 6540.

-
- /91/ K. Winey, E. L. Thomas und L. J. Fetters: **Isothermal Morphology Diagrams for Binary Blends of Diblock Copolymer and Homopolymer**, *Macromolecules*, 1992, 25, (10), 2645 - 2650.
- /92/ K. Koppi und F. S. Bates: **Dynamically Sheared Body - Centered - Cubic Ordered Diblock Copolymer Melt**, *Macromolecules*, 1993, 26, (22), 4058 - 4060.
- /93/ N. Hadjichristidis, S. Pispas und G. A. Floudas: **Block Copolymers – Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications**, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2003.
- /94/ H. Watanaba: **Rheology of Multiphase Polymeric Systems**, in T. Araki, Q. Tran - Cong und M. Shibayama, Eds., **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, 317 - 360.
- /95/ M. Heindl: **Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends**, Dissertation, Erlangen, 2005.
- /96/ K. A. Koppi, M. Tirrell und F. S. Bates: **Influence of Shear on the Hexagonal - to - Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt**, *Macromolecules*, 1994, 27, (20), 5934 - 5936.
- /97/ K. A. Koppi, M. Tirrell und F. S. Bates: **Epitaxial Growth and Shearing of the Body Centered Cubic Phase in Diblock Copolymer Melt**, *J. Rheol.*, 1994, 38, (4), 999 - 1027.
- /98/ Z. - R. Chen und J. A. Kornfield: **Flow-Induced Alignment of Lamellar Block Copolymer**, *Macromolecules*, 1998, 31, (19), 4679 - 4699.
- /99/ T. Pakula und G. Floudas: **Dynamics and Viscoelastic Effects in Block Copolymers: Real and Simulated Systems**, in F. J. Balta Calleja und Z. Roslaniec, Eds., **Block Copolymers**, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, 123 - 177.
- /100/ L. A. Utracki: **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**, München, Carl Hanser Verlag, 1989.
- /101/ L. An, A. Hinrichs, R. Horst, R. Krause und B. A. Wolf: **Shear Induced Mixing / Demixing: Blends of Homopolymers, of Homopolymers Plus Copolymers and Blends in Solutions**, *Macromol. Symp.*, 2000, 149, 75 - 79.
- /102/ D. Schwahn, Frielinghaus; Mortenson, K. Mortenson und K. Almdal: **Temperature and Pressure Dependence of the Order Parameter Fluctuations, Conformational Compressibility, and Phase Diagramm of The PEP-PDMS Diblock Copolymer**, *Phys Rev Lett*, 1996, 77, (15), 3153 - 3156.
- /103/ I. Yamaoka: **Thoughened Polymer Blends Composed of a Ductile Styrene-Butadiene-Styrene Matrix with Brittle Methyl Methacrylate-Styrene Particles**, *Polymer*, 1995, 36, (17), 3359 - 3368.
- /104/ I. Yamaoka: **Effects of Morphology on Mechanical Properties of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer / Methyl Methacrylate-Styrene Copolymer Blends**, *Polymer*, 1996, 37, (24), 5343 - 5356.
- /105/ I. Yamaoka: **Anisotropic Behaviour of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer / Methyl Methacrylate-Styrene Copolymer Blends**, *Polymer*, 1998, 39, (5), 1081 - 1093.
- /106/ G. H. Michler: **Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen**, München, Carl Hanser Verlag, 1992.
- /107/ G. H. Michler: **Microstructural Construction of Polymers with Improved Mechanical Properties**, *Polym. Ad. Technol.*, 1998, 9, 812 - 822.
- /108/ G. Leps, J. Bohse, R. Stephan und J. Sachse: **Einfluß der Verarbeitung auf die Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen von mehrphasigen Polymersystemen**, *Plaste und Kautschuk*, 1983, 30, 458 - 461.
- /109/ G. H. Michler und K. Gruber: **Beiträge zum Bruchmechanismus von schlagzähem Zweiphasenpolymeren II: Untersuchungen im Höchstspannungselektronen-**

- mikroskop**, *Plaste und Kautschuk*, 1976, 23, (7), 496 - 503.
- /110/ G. Leps, J. Bohse, R. Stephan, J. Sachse, H. - J. Wolf und W. Thümmeler: **Beziehungen zwischen Morphologie und Zähigkeit bei Äthylenvinylazetat-Vinylchlorid-Pfropfkopolymeren**, *Plaste und Kautschuk*, 1979, 26, (12), 676 - 679.
- /111/ E. Borsig, Fiedlerova; A.; Michler, A.; Michler, G. H. Michler: **Structure and Properties of an Interpenetrating Polymer Network-like System Consisting of Polystyrene-Polyethylene: 2. Electron Microscopic Investigation**, *Polymer*, 1993, 37, (17), 3959 - 3963.
- /112/ G. F. Freeguard: **Rubber Modified Polystyrene: Structural Variation Induced During Pre-polymerization**, *Polymer*, 1972, 13, 366 - 370.
- /113/ G. Allen, J. Bowden, G. Lewis, D. J. Blundell, G. M. Jeffs, J. Vyvoda und White T.: **Composites Formed by Interstitial Polymerization of Vinyl Monomers in Polyurethane Elastomers: 2. Morphology and Relaxation Processes in Methyl Methacrylate Based Composites**, *Polymer*, 1973, 14, 604 - 616.
- /114/ G. Allen, J. Bowden, G. Lewis, D. J. Blundell, G. M. Jeffs und J. Vyvoda: **Composites Formed by Interstitial Polymerization of Vinyl Monomers in Polyurethane Elastomers: 4. Preparation, Properties and Structure of Acrylonitrile and Styrene Based Composites**, *Polymer*, 1974, 15, 19.
- /115/ W. Trautvetter: **Neue Copolymerisate und Polymergemische des Vinylchlorids**, *Die Makromolekulare Chemie*, 1967, 101, (2322), 214 - 228.
- /116/ G. Menges, N. Berndtsen und J. Opfermann: **Polyvinylchlorid - Struktur und Verhalten**, *Kunststoffe*, 1979, 69, (9), 562 - 569.
- /117/ G. H. Michler: **Micromechanical Mechanisms of Toughness Enhancement in Nanostructured Amorphous and Semicrystalline Polymers**, in G. H. Michler und Balta-Calleja, Eds., **Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, 379 - 432.
- /118/ G. H. Michler und C. B. Bucknall: **New Toughening Mechanisms in Rubber Modified Polymers**, *Plastics, Rubber and Composites*, 2001, 30, (3), 110 - 115.
- /119/ G. H. Michler: **In Situ Characterization of Deformation Processes in Polymers**, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, 2001, B 40, (3 & 4), 277 - 296.
- /120/ J. U. Starke, R. Godehardt, G. H. Michler und C. B. Bucknall: **Mechanisms of Cavitation Over a Range of Temperatures in Rubber-Toughened PSAN modified with Three-Stage Core-Shell Particles**, *J. Mat. Sci.*, 1997, 32, 1855 - 1860.
- /121/ G. H. Michler, K. Gruber, G. Pohl und G. Kästner: **Untersuchung zur Crazebildung in Polymeren mit dem Höchstspannungselektronenmikroskop**, *Plaste und Kautschuk*, 1973, 20, 756 - 761.
- /122/ N. Verheulpen-Heymans: **Mechanism of Craze Thickening During Craze Growth in Polycarbonate**, *Polymer*, 1979, 20, 356 - 362.
- /123/ N. Verheulpen-Heymans: **Neck Propagation in Polycarbonate and Its Connection with the Mechanism for Dry Craze Growth**, *Polymer*, 1980, 21, (1), 97 - 102.
- /124/ T. Kurauchi und T. Ohta: **Energy Absorption in Blends of Polycarbonate with ABS and SAN**, *J. Mat. Sci.*, 1984, 19, 16099 - 1709.
- /125/ J. Kolarik, F. P. B. Lednicky und M. Pegoraro: **Blends of Polycarbonate with Poly(Methyl Methacrylate): Miscibility, Phase Continuity, and Interfacial Adhesion**, *Polym. Eng. Sci.*, 1992, 32, (13), 886 - 893.
- /126/ J. Kolarik, F. L. G. Lednicky und L. Fambri: **Ultimate Properties of Polycarbonate Blends: Effects of Inclusion Plastic Deformation and of Matrix Phase Continuity**, *Polym. Eng. Sci.*, 1997, 37, (1), 128 - 137.
- /127/ B. J. Dair, C. C. Honecker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel und E. L. Thomas: **Mechanical Properties and Deformation Behavior of Double Gyroid Phase in Unoriented Thermoplastic Elastomers**,

- Macromolecules, 1999, 32, (24), 8145 - 8152.
- /128/ H. - G. Elias: **Makromoleküle - Band 4: Anwendung von Polymeren**, Vol. 6, Hüthig & Wepf, 2003.
- /129/ C. E. Schwier, A. S. Argon und R. E. Cohen: **Craze Plasticity in a Series of Polystyrene / Polybutadiene Di-Block Copolymers with Spherical Morphology**, Philos. Mag., A, 1985, 52, (5), 581.
- /130/ C. E. Schwier, A. S. Argon und R. E. Cohen: **Crazing in Polystyrene-Polybutadiene Diblock Copolymers Containing Cylindrical Polybutadiene Domains**, Polymer, 1985, 26, (13), 1985 - 1993.
- /131/ R. Weidisch: **Einfluß des Phasenverhaltens von Poly(styrol-butylmethacrylat) Diblockcopolymeren auf Morphologie und Deformationsverhalten**, Dissertation, Halle, 1997.
- /132/ R. Weidisch und G. H. Michler: **Correlation Between Phase Behavior, Mechanical Properties, and Deformation Mechanisms in Weakly Segregated Block Copolymers**, in F. Balta Calleja und Roslaniec, Eds., **Block Copolymers**, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, 215 - 249.
- /133/ R. Weidisch: **Phasenverhalten und Deformationsmechanismen von nanometer-strukturierten Materialien**, Habilitation, Halle, 2001.
- /134/ H. Anderson und H. Bergkvist: **Analysis of a Non-Linear Crack Model**, J. Mech. Solids, 1970, 18, (1), 1 - 28.
- /135/ B. Koltisko, A. Hiltner und E. Baer: **Crazing in Thin Films of Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymers**, J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys., 1986, 24, 2167 - 2183.
- /136/ A. S. Argon und R. E. Cohen: **Crazing in Block Copolymers and Blends**, in H. H. Kausch, Eds., **Crazing in Polymers**, Vol. 1, Springer-Verlag, Heidelberg, 1983, 275 - 334.
- /137/ C. Y. Ryu, J. Ruokolainen, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer und S. F. Hahn: **Chain Architecture Effects on Deformation and Fracture of Block Copolymers with Unentangled Matrices**, Macromolecules, 2002, 35, (6), 2157 - 2166.
- /138/ T. J. Hermel, S. F. Hahn, K. A. Chaffin, W. W. Gerberich und F. S. Bates: **Role of Molecular Architecture in Mechanical Failure of Glassy / Semicrystalline Block Copolymers: CEC vs CECEC Lamellae**, Macromolecules, 2003, 36, (7), 2190 - 2193.
- /139/ Y. Mori, L. L. Lim und F. S. Bates: **Consequences of Molecular Bridging in Lamellae-Forming Triblock / Pentablock Copolymer Blends**, Macromolecules, 2003, 36, (26), 9879 - 9888.
- /140/ C. Y. Ryo, M. S. Lee, D. A. Hajduk und T. P. Lodge: **Structure and Viscoelasticity of Matched Asymmetric Diblock and Triblock Copolymers in the Cylinder and Sphere Microstructure**, J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys., 1997, 35, 2811 - 2823.
- /141/ F. Drolet und G. H. Fredrickson: **Optimizing Chain Bridging in Complex Block Copolymers**, Macromolecules, 2001, 34, (15), 5317 - 5324.
- /142/ L. - K. Bi, Fetters; Lewis J. und Lewis J.: **Synthesis and Properties of Block Copolymers. 3. Polystyrene- Polydiene Star Block Copolymers**, Macromolecules, 1976, 9, (5), 732 - 742.
- /143/ R. F. Storey, B. J. Chisholm und Y. Lee: **Synthesis and Characterization of Linear and Three-Arm Radial Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) Block Copolymers Using Blocked Dicumyl Chloride or Tricumyl Chloride / TiCl₄ / Pyridine Initiating System**, Polymer, 1993, 34, (20), 4330 - 4335.
- /144/ T. Kwee, S. J. Taylor, K. A. Mauritz und R. F. Storey: **Morphology and Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Linear and Star Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) Block Copolymers**, Polymer, 2005, 46, (12), 4480 - 4491.

- /145/ J. S. Shim und J. P. Kennedy: **Novel Thermoplastic Elastomers. II. Properties of Star-BlockCopolymers of PSt-b-PIB Arms Emanating from Cyclosiloxane Cores**, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem., 1999, 37, 815 - 824.
- /146/ R. Weidisch, S. P. Gido, D. Uhrig, H. Iatrou, J. Mays und N. Hadjichristidis: **Tetrafunctional Multigraft Copolymers as Novel Thermoplastic Elastomers**, Macromolecules, 2001, 34, (18), 6333 - 6337.
- /147/ R. Weidisch, G. Schreyeck, M. Ensslen, G. H. Michler, M. Stamm, D. W. Schubert, H. Budde, S. Höring, M. Arnold und R. Jerome: **Deformation Behavior of Weakly Segregated Block Copolymers. 2. Correlation between Phase Behavior and Deformation Mechanisms of Diblock Copolymers**, Macromolecules, 2000, 33, (15), 5495 - 5504.
- /148/ R. Weidisch, M. Ensslen, G. H. Michler, M. Arnold, H. H. S. Budde und H. Fischer: **A Novel Scheme for Prediction of Deformation Mechanisms of Block Copolymers Based on Phase Behavior**, Macromolecules, 2001, 34, (8), 2528 - 2535.
- /149/ R. Weidisch, J. Laatsch, G. H. Michler, M. Arnold, B. Schade und H. Fischer: **Transition from Crazing to Shear Deformation in Star Block Copolymers**, Macromolecules, 2002, 25, (17), 6585 - 6591.
- /150/ R. Weidisch, M. Ensslen, G. H. Michler und H. Fischer: **Deformation Behavior of Weakly Segregated Block Copolymers. 1. Influence of Morphology of Poly(styrene-b-butyl methacrylate) Diblock Copolymers**, Macromolecules, 1999, 32, (16), 5375 - 5382.
- /151/ F. Bühler und W. Gronski: **Calculation of Domain Sizes in Block Copolymers with Broad Interphase**, Makromol. Chem., 1987, 188, 2995 - 3004.
- /152/ F. Bühler: **Einfluss des Phasengrenzbereiches in schlagzähen Blockcopolymeren auf Morphologie, thermodynamische und mechanische Eigenschaften**, Dissertation, Freiburg, 1986.
- /153/ R. Weidisch, M. Stamm, D. W. Schubert, M. Arnold, H. Budde und S. Höring: **Correlation between Phase Behavior and Tensile Properties of Diblock Copolymers**, Macromolecules, 1999, 32, (10), 3405 - 3411.
- /154/ R. Weidisch, M. Stamm, G. H. Michler, H. Fischer und R. Jerome: **Mechanical Properties of Weakly Segregated Block Copolymers. 3. Influence of Strain Rate and Temperature on Tensile Properties of Poly(styrene-b-butyl methacrylate) Diblock Copolymers with Different Morphologies**, Macromolecules, 1999, 32, (3), 742 - 750.
- /155/ R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, R. Weidisch, G. H. Michler und K. Knoll: **Correlation Between Morphology and Mechanical Properties of Different Styrene / Butadiene Triblock Copolymers: A Scanning Force Microscopy Study**, J. Macromol. Sci. - Phys., 2001, B40, (5), 833 - 847.
- /156/ R. Adhikari, T. A. Huy, M. Buschnakowski, G. H. Michler und K. Knoll, **Asymmetric PS-block-(PS-co-PB)-block-PS Block Copolymers: Morphology Formation and Deformation Behaviour**, New Journal of Physics, 8, 6.
- /157/ G. H. Michler, R. Adhikari, W. Lebek, S. Goerlitz, R. Weidisch und K. Knoll: **Morphology and Micromechanical Deformation Behavior of Styrene / Butadiene-Block Copolymers. I. Toughening Mechanisms in Asymmetric Star Block Copolymers**, J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 683 - 700.
- /158/ G. H. Michler, R. Adhikari, W. Lebek, S. Goerlitz, R. Weidisch und K. Knoll: **Morphology and Micromechanical Deformation Behavior of Styrene / Butadiene-Block Copolymers. II. Influence of Molecular Architecture of Asymmetric Star Block Copolymers**, J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 701 - 713.
- /159/ R. Adhikari und G. H. Michler: **Influence of Molecular Architecture on Morphology and Micromechanical Behavior of Styrene / Butadiene Block**

- Copolymer Systems**, Prog. Polym. Sci., 2004, 29, 949 - 986.
- /160/ M. C. M. van der Sanden, H. E. H. Meijer und P. J. Lemstra: **Deformation and Toughness of Polymeric systems: 1. The Concept of a Critical Thickness**, Polymer, 1993, 34, (10), 2148- 2154.
- /161/ M. C. M. van der Sanden, H. E. H. Meijer und T. A. Tervoort: **Deformation and Toughness of Polymeric systems: 2. Influence of Entanglement Density**, Polymer, 1993, 34, (14), 2961 - 2970.
- /162/ M. C. M. van der Sanden: **Ultimate Toughness of Amorphous Polymers**, Dissertation, Eindhoven, 1993.
- /163/ B. L. Gregory, A. Siegmann, J. Im, A. Hiltner und E. Baer: **Deformation Behaviour of Coextruded Multilayer Composites with Polycarbonate and Poly(styrene-Acrylonitrile)**, J. Mater. Sci., 1987, 22, 532 - 538.
- /164/ K. Sung, A. Hiltner und E. Baer: **Three-dimensional Interaction of Crazes and Micro-shearbands in PC-SAN Microlayer Composites**, J. Mater. Sci., 1994, 29, 559 - 5568.
- /165/ J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner und E. Baer: **Comparison of Irreversible Deformation and Yielding in Microlayers of Polycarbonate with Poly(methylmethacrylate) and Poly(styrene-co-acrylonitrile)**, J. Appl. Polym. Sci., 2000, 77, 1545 - 1557.
- /166/ R. Adhikari: **Correlation Between Molecular Architecture, Morphology and Deformation Behaviour of Styrene / Butadiene Block Copolymers and Blends**, Dissertation, Halle, 2001.
- /167/ H. Kawai, T. Hashimoto, K. Miyoshi, H. Uno und M. Fujimura: **Microdomain Structure and Some Related Properties of Block Copolymers. II. Plastic Deformation Mechanisms of the Glassy Component in Rubber-Toughened Plastics**, J. Macromol. Sci. - Phys., 1980, B17, (3), 427 - 472.
- /168/ O. S. Gebizlioglu, A. S. Argon und R. E. Cohen: **Toughness of Two Pure Block Copolymer Blends in High Molecular Weight Polystyrene**, Polymer, 1985, 26, (4), 519 - 528.
- /169/ O. S. Gebizlioglu, A. S. Argon und R. E. Cohen: **Craze Plasticity and Toughness of Particulate Block Copolymer Blends**, Polymer, 1985, 26, (4), 529 - 542.
- /170/ R. Adhikari, G. H. Michler, R. Godehardt. und Ivankova E.: **Deformation Behaviour of Styrene / Butadiene Star Block Copolymer / hPS Blends: Influence of Morphology**, Polymer, 2003, 44, (26), 8041 - 8051.
- /171/ Y. Cohen, J. Albalak, B. J. Dair, M. S. Capel und E. L. Thomas: **Deformation Oriented Lamellar Block Copolymer Films**, macromolecules, 2000, 33, (17), 6502 - 6516.
- /172/ T. Pakula, K. Saijo, H. Kawai und T. Hashimoto: **Deformation Behavior of the Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer with Cylindrical Morphology**, Macromolecules, 1985, 18, (6), 1294 - 1302.
- /173/ C. C. Honecker, E. L. Thomas, R. J. Albalak, D. A. Hajduk, S. M. Gruner und M. C. Capel: **Perpendicular Deformation of a Near-Single-Crystal Triblock Copolymer with a Cylindrical Morphology. 1. Synchrotron SAXS**, Macromolecules, 2000, 33, (25), 9395 - 9406.
- /174/ M. A. Villar, D. R. Rueda, F. Ania und E. L. Thomas: **Study of Oriented Block Copolymers Films Obtained by Roll-Casting**, Polymer, 2002, 43, (19), 5139 - 5145.
- /175/ D. S. Nandra, D. A. Hemsley und A. W. Birley: **Reinforcing Resins in SBS Block Copolymer Elastomers: Effect of the Styrene Domain Structure**, Plastics and Rubber: Mater. & Appl., 1979, 38 - 43.
- /176/ E. M. Ivankova, R. Adhikari, G. H. Michler, R. Weidisch und K. Knoll: **Investigation of the Micromechanical Deformation Behavior of Styrene-Butadiene Star Block Copolymer / Polystyrene Blends with High-Voltage Electron Microscopy**,

- J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2003, 41, 1157 - 1167.
- /177/ R. Adhikari, G. H. Michler, S. Goerlitz und K. Knoll: **Morphology and Micromechanical Deformation Behavior of Styrene-Butadiene Block Copolymers. III. Binary Blends of Asymmetric Star Block Copolymer with General-Purpose Polystyrene**, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 92, 1208 - 1218.
- /178/ R. Adhikari, T. A. Huy, S. Henning, G. H. Michler und K. Knoll: **Morphology and Deformation Behaviour of SBS/PS Blends: a Combined Microscopic and Spectroscopic Study**, Colloid Polym. Sci., 2004, 282, 1381 - 1391.
- /179/ F. J. Balta-Calleja, M. E. Cagiao, R. Adhikari und G. H. Michler: **Relating Microhardness to Morphology in Styrene / Butadiene Block Copolymer / Polystyrene Blends**, Polymer, 2004, 45, (1), 247 - 254.
- /180/ K. Geiger, K. Knoll und M. Langela: **Microstructure and Rheological Properties of Triblock Copolymers under Extrusion Conditions**, Rheol. Acta., 2002, 41, 345 - 355.
- /181/ I. M. Ward und J. Sweeney: **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**, Vol.2, Chichester, England, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- /182/ P. F. Schmidt: **Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichanalyse**, Renningen-Malmsheim, expert-Verlag, 1994.
- /183/ S. Amelinckx, **Handbook of Microscopy: Applications in Material Science, Solid-State Physics and Chemistry**, Weinheim, VCH, 1997.
- /184/ H. Bethge und J. Heydenreich: **Electron Microscopy in Solid State Physics**, Amsterdam, Elsevier, 1987.
- /185/ L. C. Sawyer und D. T. Grubb: **Polymer Microscopy**, Vol.2, London, Chapman & Hall, 1996.
- /186/ S. L. Flegler, J. W. Heckmen und K. L. Klomparens: **Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen**, Heidelberg, Spektrum, Akad. Verlag, 1995.
- /187/ G. H. Michler und W. Lebek: **Ultramikrotomie in der Materialforschung**, München, Carl Hanser Verlag, 2004.
- /188/ K. Wetzig und D. Schulze: **In Situ Scanning Electron Microscopy in Material Research**, Berlin, Akademie Verlag, 1995.
- /189/ R. Adhikari, M. Buschnakowski, S. Henning, S. Goerlitz, T. A. Huy, W. Lebek, R. Godehardt, G. H. Michler, R. Lach, K. Geiger und K. Knoll: **Double Yielding in a Styrene / Butadiene Star Block Copolymer**, Macromol. Rapid Commun., 2004, 25, 653 - 658.
- /190/ R. Lach, R. Weidisch und K. Knoll: **Morphology and Mechanical Properties of Binary Triblock Copolymer Blends**, J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys., 2005, 43, 429 - 438.
- /191/ F. S. Bates und G. H. Fredrickson: **Block Copolymer Thermodynamic: Theory and Experiment**, Ann. Rev. Phys. Chem., 1990, 41, 525 - 257.
- /192/ D. J. Meier: **A Theory of the Morphology of Block Copolymers**, Polymer Prep., 1970, 11, 400 - 405.
- /193/ L. H. Sperling: **Introduction to Physical Polymer Science**, Vol.3, New York, Wiley-Interscience, 2001.
- /194/ T. G. Fox: **Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System**, Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, (2), 123.
- /195/ F. R. Schwarzl: **Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren**, Berlin, Springer-Verlag, 1990.
- /196/ B. K. Satapathy, U. Staudinger, M. Thunga, R. Lach und R. Weidisch: **Influence of Phase Miscibility on the Crack Propagation Kinetics of Nanostructured Binary S-(S/B)-S Triblock Copolymer Blends**, Macromol. Rapid Commun., 2006, 27, 1814 - 1820.

-
- /197/ K. Knoll und N. Nießner: **Styrolux und Styroflex - From Transparent High Impact Polystyrene to New Thermoplastic Elastomers**, Macromol Symp, 1998, 132, 231 - 243.
- /198/ B. K. Satapathy, U. Staudinger, R. Weidisch, R. Lach, A. Janke und K. Knoll: **Strain Field Analysis and Kinetics of Crack Propagation of Binary Triblock Copolymer Blends**, Macromol. Rapid Commun., 2006, 27, 266 - 273.
- /199/ T. Hashimoto: **Order-Disorder Transition in Block Polymers**, in G. Holden, H. R. Kricheldorf und R. P. Quirk, Eds., **Thermoplastic Elastomers**, Vol.3., Carl Hanser Verlag, München, 2004, 457 - 491.
- /200/ F. Chen, Y. Kondo und T. Hashimoto: **Control of Nanostructure in Mixtures of Block Copolymers: Curvature Control via Cosurfactant Effects**, Macromolecules, 2007, 40, (10), 3714 - 3723.
- /201/ T. M. Birshstein, Y. V. Liatskaya und E. B. Zhulina: **Theory of Supermolecular Structures of Polydisperse Block Copolymers: 1. Planar Layers of Grafted Chains**, Polymer, 1990, 31, (11), 2185 - 2196.
- /202/ E. B. Zhulina und T. M. Birshstein: **Theory of Supermolecular Structures of Polydisperse Block Copolymers: 2. Lamellar Superstructure Consisting of Two-Block Copolymers** 1991, 32, (7), 1299 - 1308.
- /203/ E. B. Zhulina, Y. V. Laytskaya und T. M. Birshstein: **Theory of Supermolecular Structures of Polydisperse Block Copolymers: 3. Cylindrical Layers of Bidisperse**, Polymer, 1992, 33, (2), 332 - 342.
- /204/ J. V. Laytskaya, E. B. Zhulina und T. M. Birshstein: **Theory of Supermolecular Structures of Polydisperse Block Copolymers: 4. Cylindrical Domains in Binary mixtures of Diblock Copolymers and Cylinder-Lamellae Transition**, Polymer, 1992, 33, (2), 343 - 351.
- /205/ T. M. Birshstein, Y. V. Lyatskaya und E. B. Zhulina: **Theory of Supermolecular Structures of Polydisperse Block Copolymers: 5. New Double Cylindrical Structure in Binary Mixture of Cylinder-forming Diblock Copolymers**, Polymer, 1992, 33, (13), 2750 - 2756.
- /206/ U. Staudinger, B. Satapathy, M. Thunga, R. Lach, R. Weidisch und K. Knoll: **Influence of Phase Miscibility and Morphology on Crack Resistance Behaviour and Kinetics of Crack Propagation of Nanostructured Binary Styrene-(styrene / butadiene)-Styrene Triblock Copolymer Blends**, Acta Materialia, 2007, 55, 5844 - 5858.
- /207/ M. W. Matsen und F. S. Bates: **Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers**, Macromolecules, 1996, 29, (23), 7641 - 7644.
- /208/ M. W. Matsen und F. S. Bates: **Block Copolymer Microstructures in the Intermediate-Segregation Regime**, J. Chem. Phys., 1997, 106, (6), 2436 - 1448.
- /209/ T. A. Huy, R. Adhikari, T. Lüpke, G. H. Michler und K. Knoll: **Investigation of Morphology Formation in SBS Block Copolymer / Homopolystyrene Blends**, Polym. Eng. and Sci., 2004, 44, (8), 1534 - 1542.
- /210/ R. Adhikari, S. Henning und G. H. Michler: **Influence of g-Irradiation on the Deformation Behaviour of Lamellar SBS Triblock Copolymers**, Macromol. Rapid Commun., 2002, 23, (10/11), 622 - 625.
- /211/ J. L. Keddie, R. A. L. Jones und R. A. Cory: **Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films**, Europhys. Lett., 1994, 27, (1), 59 - 64.
- /212/ J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress und J. R. Dutcher: **Interface and Chain Confinement Effects on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films**, Phys. Rev. E, 1997, 56, (5), 5705 - 5716.
- /213/ K. Fukao und Y. Miyamoto: **Glass Transitions and Dynamics in Thin Polymer**

-
- Films: Dielectric Relaxation of Thin Films of Polystyrene**, Phys. Rev. E, 2000, 61, (2), 1743 - 1754.
- /214/ N. W. Brooks, A. P. Unwin, R. A. Duckett und I. M. Ward: **Double Yield Points in Polyethylene: Structural Changes under Tensile Deformation**, J. Macromol. Sci, Part B: Physics, 1995, 34, (1 & 2), 29 - 54.
- /215/ B. Crist: **Yield Processes in Glassy Polymers**, in Haward R. N.; Young und R. J. Young, Eds., **The Physics of Glassy Polymers**, Vol.2, Chapman & Hall, London, 1997, 155 - 212.
- /216/ G. H. Michler, H. H. Kausch und R. Adhikari: **Modeling of Thin Layer Yielding of Polymers**, J. Macromol. Sci. Part. B: Phys., 2006, 45, (5), 727 - 739.
- /217/ J. T. Seitz: **The Estimation of Mechanical Properties of Polymers from Molecular Structure**, J. Appl. Polym. Sci., 1993, 49, 1331 - 1351.
- /218/ A. K. Mal und S. J. Singh: **Deformation of Elastic Solids**, Prentice-Hall, 1991.
- /219/ K. Matsushige, S. V. Radcliffe und E. Baer: **The Mechanical Behaviour under Pressure**, J. Mater. Sci., 1975, 10, 833 - 845.
- /220/ M. Buschnakowski: **Rasterelektronen- und rastekraftmikroskopische Untersuchungen zu Morphologiebildung und Deformationsverhalten von Styrol - Butadien - Blockcopolymeren unterschiedlicher Architektur**, Diplomarbeit, Diplomarbeit, 2001.
- /221/ Hung-Jue Sue: **Craze-like Damage in a Core-Shell Rubber-Modified Epoxy System**, J. Mat. Sci., 1992, 27, 3098 - 3107.
- /222/ M. Buschnakowski, R. Adhikari, G. H. Michler und K. Knoll: **Influence of Extrusion Process on Morphology and Micromechanical Behaviour of SBS Star Block Copolymer / Homopolystyrene Blends**, J. Appl. Polym. Sci., 207, 106, (3), 1939 - 1949.

Anhang

A-1. Kapitel 5.3.1

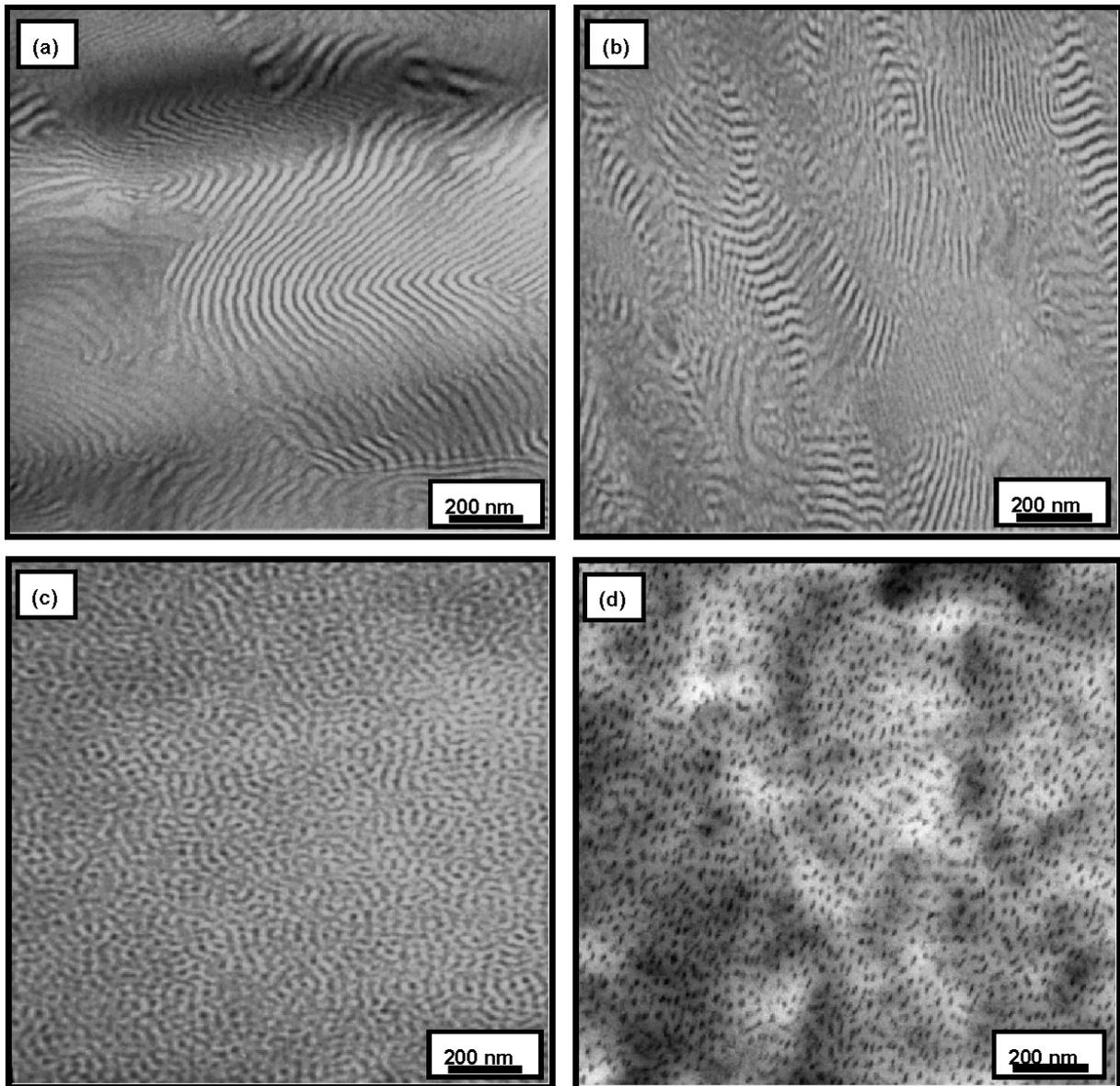


Abb. A-1: Morphologie der Lösungsfilme von S1 / aPS_{8,6} Blends mit 20 Masse-% (a), 40 Masse-% (b), 60 Masse-% (c) und 80 Masse-% aPS_{8,6} (d)

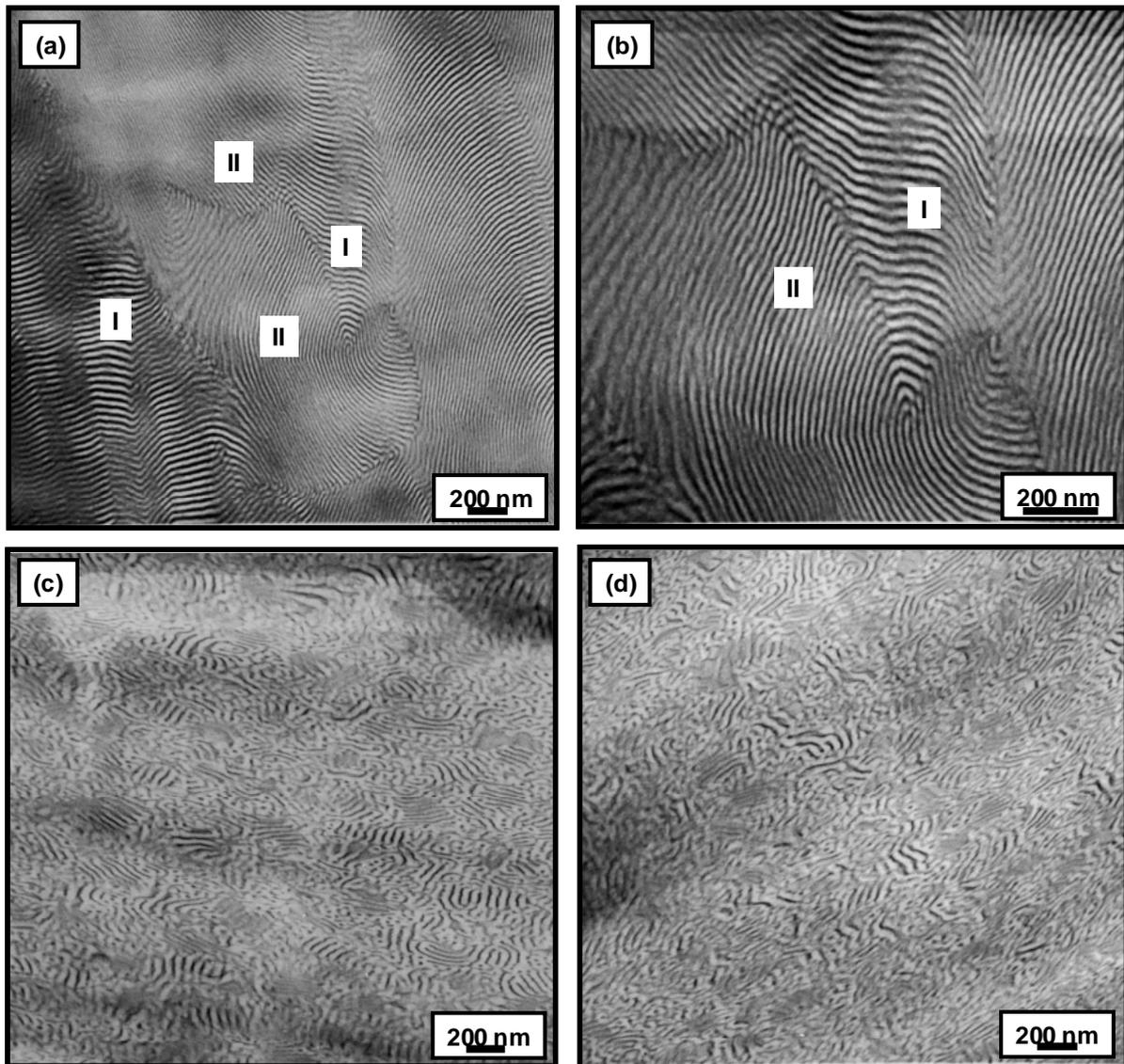


Abb. A-2: Morphologie der Lösungsfilme von S1 / aPS₂₁ Blends mit 20 Masse-% (kleine (a) und höhere Vergrößerung (b)), 60 Masse-% (c) und 80 Masse-% aPS₂₁ (d); I und II kennzeichnen Bereiche mit unterschiedlichen Lamellen

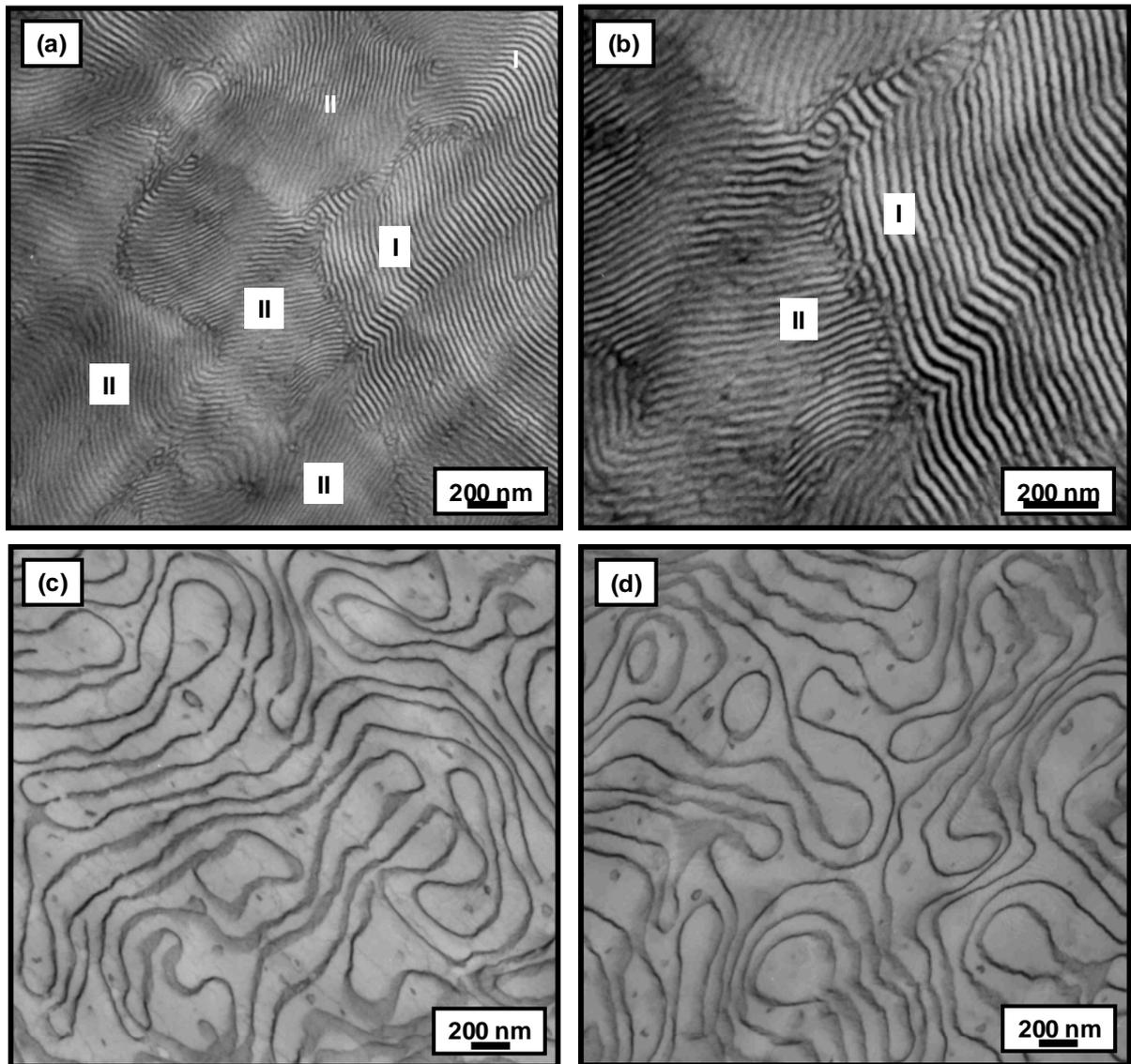


Abb. A-3: Morphologie der Lösungsfilme von S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% (kleine (a) und höhere Vergrößerung (b)), 60 Masse-% (c) und 80 Masse-% aPS₅₁ (d); I und II kennzeichnen Bereiche mit unterschiedlichen Lamellen

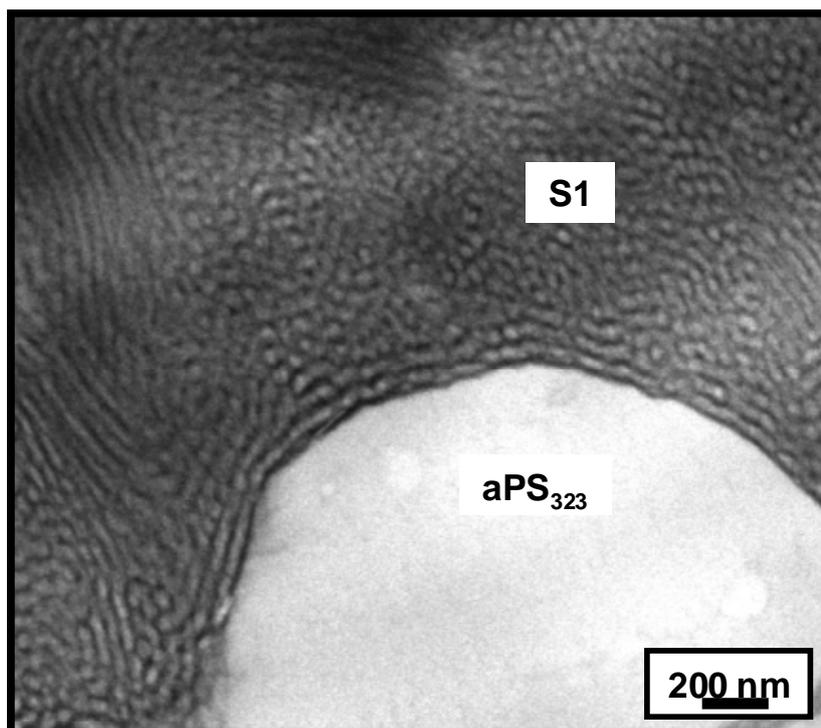


Abb. A-4: Gleichgewichtsmorphologie von S1 / aPS₃₂₃ Blend mit 40 Masse-% aPS₃₂₃

A-2. Kapitel 6.2.1

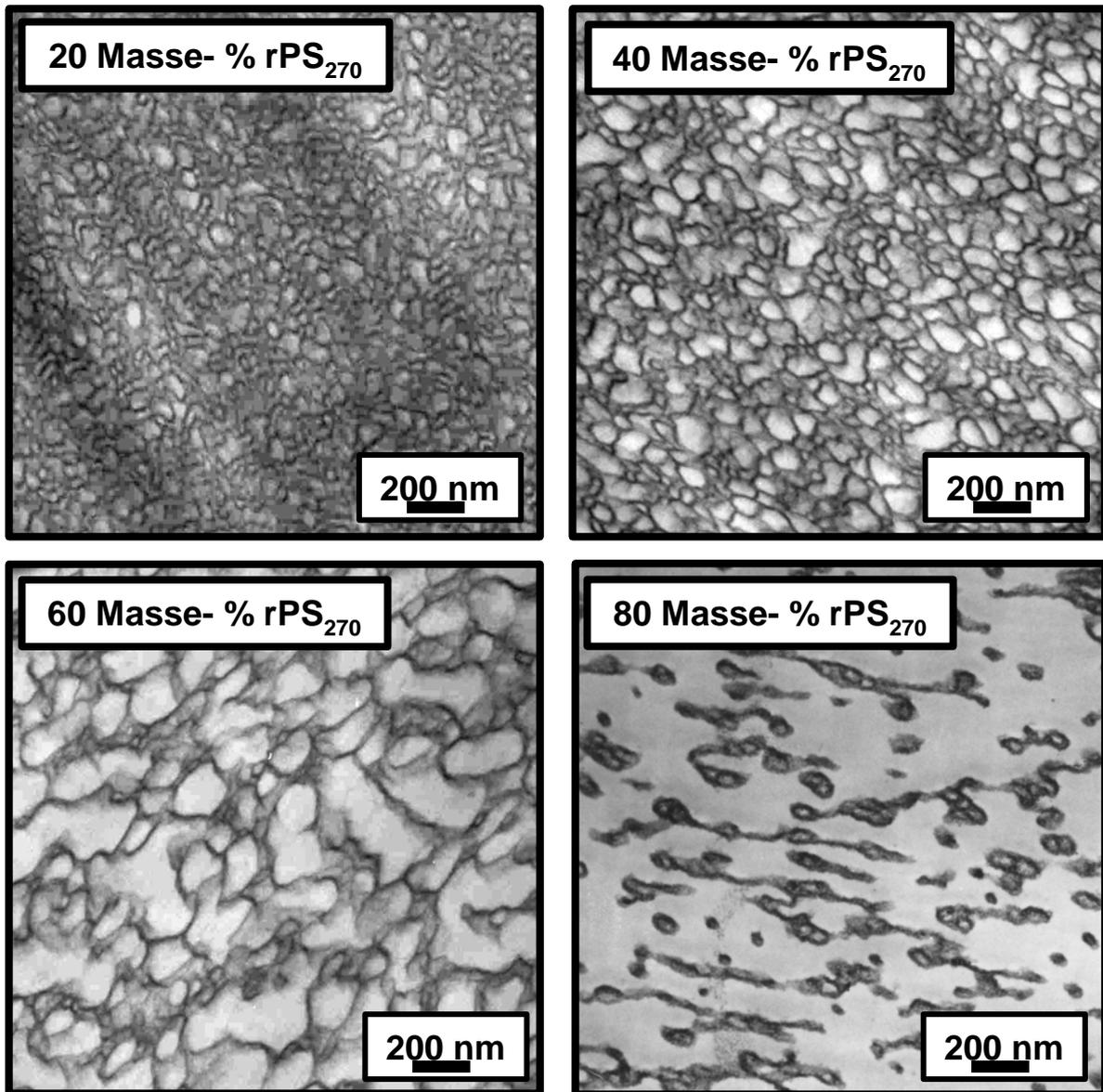


Abb. A- 5: Morphologie von verpressten S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 20 Masse-%, 40 Masse-%, 60 Masse-%, 80 Masse-% rPS₂₇₀-Gehalt

Tab. A- 1: Charakteristische morphologische Kenngrößen der verpressten S1 / aPS und S1 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom Homopolystyrolanteil im Blend (* PS-Inklusionen; ** andere Hartdomänen)

Homopoly- styrolanteil [Masse-%]	aPS ₅₁		aPS ₁₀₀	aPS ₃₂₃		rPS ₂₇₀	
	\bar{d}_{PS} [nm]	\bar{l}_p [nm]	\bar{d}_{PS} [nm]	\bar{d}_{PS} [nm]		\bar{d}_{PS} [nm]	
20	16	35	24*	18**	34*	30	
40	19	26	47*	18**	72*	22**	42*
60	53		76*	18**	93*	97*	

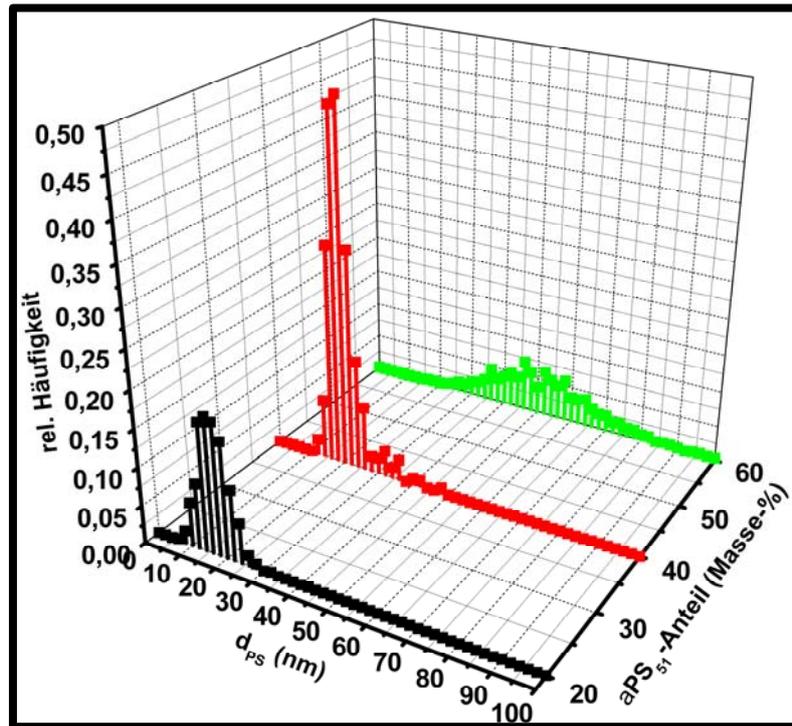


Abb. A- 6: Verteilungskurven von d_{PS} der verpressten S1 / aPS₅₁ Blends in Abhängigkeit vom aPS₅₁-Anteil



Abb. A- 7: Verteilungskurven von d_{PS} der verpressten S1 / aPS₁₀₀ Blends in Abhängigkeit vom aPS₁₀₀-Anteil



Abb. A- 8: Verteilungskurven von d_{PS} der verpressten S1 / aPS₃₂₃ Blends in Abhängigkeit vom aPS₃₂₃-Anteil

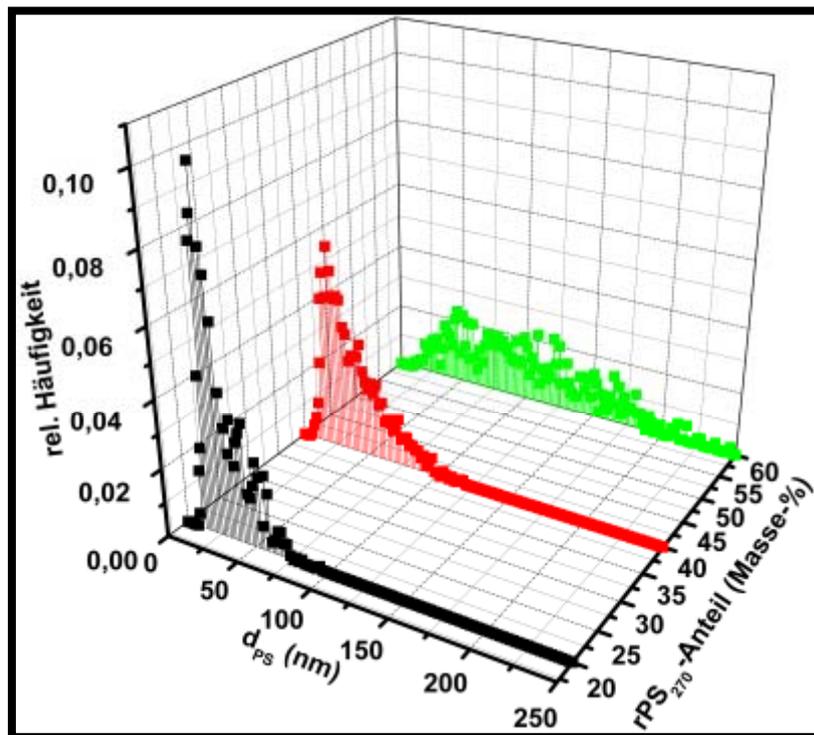


Abb. A- 9: Verteilungskurven von d_{PS} der verpressten S1 / rPS₂₇₀ Blends in Abhängigkeit vom rPS₂₇₀-Anteil

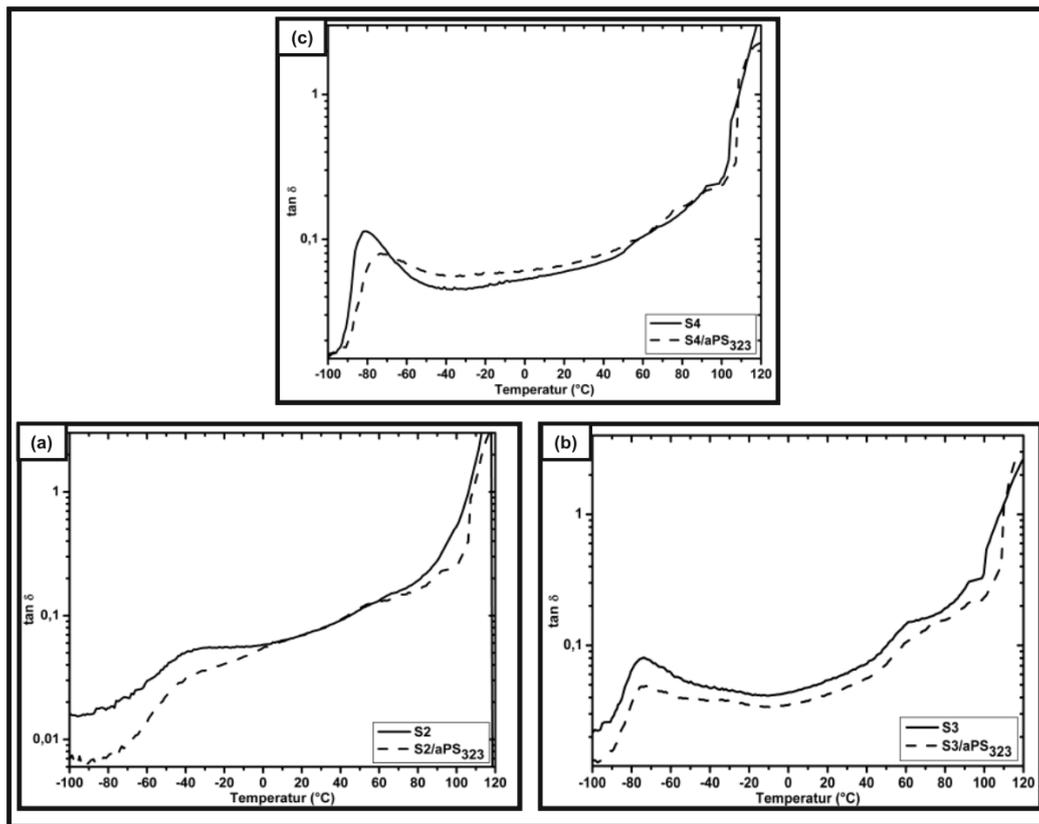


Abb. A-10: $\tan \delta$ Kurve der Sternblockcopolymeren S2 (a), S3 (b) und S4 (c) sowie deren Blends mit 40 Masse-% aPS_{323}

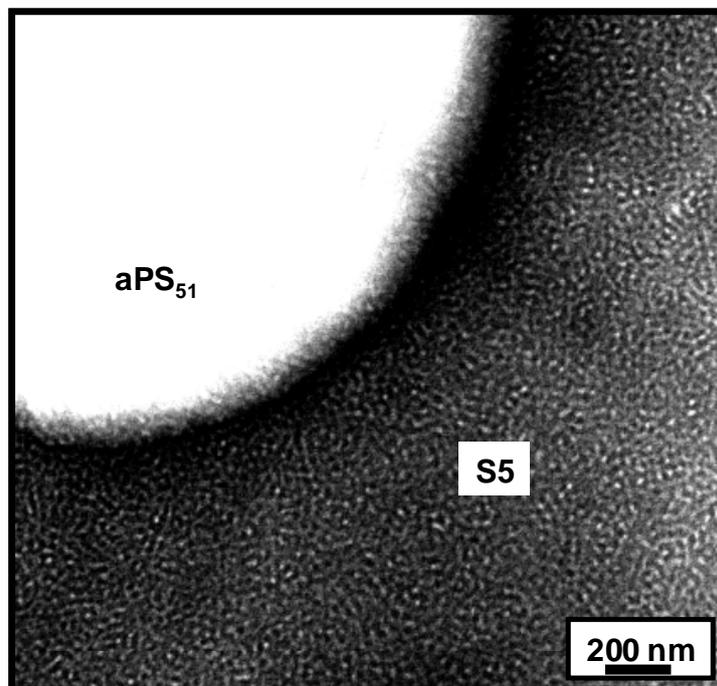


Abb. A-11: Makrophasenseparation bei der Gleichgewichtsmorphologie des S5 / aPS_{51} - Blends mit 40 Masse-% aPS_{51}

A-3. Kapitel 6.2.2

Tab. A- 2: Formeln und bekannte Kennwerte zur Bestimmung von unbekanntem, charakteristischen Kenngrößen der L1 / L2 Blends

Theoretische Glastemperatur der nur aus statistischem PS-co-PB Segment des statistischen Mittelblocks gebildeten Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends; ($T_{g,E-th}$):

$$T_{g,E-th(Blend)}^{-1} = \phi_{L1} T_{g,E-th(L1)}^{-1} + \phi_{L2} T_{g,E-th(L2)}^{-1}$$

Massenanteil der Elastphase in den L1 / L2 Blockcopolymerblends bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke der Copolymere; ($\phi_{E,Blend}$):

$$\phi_{E,Blend} = \phi_{L1} \phi_{E,L1} + \phi_{L2} \phi_{E,L2}$$

Massenanteil der Hartphase in den L1 / L2 Blockcopolymerblends bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke der Copolymere; ($\phi_{H,Blend}$):

$$\phi_{H,Blend} = 1 + \phi_{E,Blend}$$

Prozentualer Anteil des statistischen PS-co-PB Mittelblocks in der Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf die Elastphase); ($\phi_{PS-co-PB}$):

$$T_{g,E(Blend)}^{-1} = \phi_{PS-co-PB} T_{g,E-th(Blend)}^{-1} + (1 - \phi_{PS-co-PB}) T_{g,PS}^{-1}$$

Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf die Elastphase); (ϕ_{kPS-E}):

$$\phi_{kPS-E} = 1 + \phi_{PS-co-PB}$$

Realer Massenanteil der Elastphase in den L1 / L2 Blockcopolymerblends; ($\phi_{E,DMTA}$):

$$\phi_{E,Blend} \phi_{PS-co-PB}^{-1} = \phi_{E,DMA} 100^{-1}$$

Realer Massenanteil der Hartphase in den L1 / L2 Blockcopolymerblends; ($\phi_{H,DMTA}$)

$$\phi_{H,DMA} = 1 + \phi_{E,DMA}$$

Prozentualer Anteil der PS-Außenblöcke in der Hartphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf alle PS-Außenblöcke); (ϕ_{PS-H}):

$$\phi_{H,DMA} \phi_{PS-H}^{-1} = \phi_{H,Blend} 100^{-1}$$

Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf alle PS-Außenblöcke); ($\phi_{kPS-E,PS}$):

$$\phi_{kPS-E,PS} = 1 + \phi_{PS-H}$$

Verhältnis zwischen der Anzahl der kurzen und langen PS-Außensegmente in den L1 / L2 Blockcopolymerblends (ϕ_K):

$$\phi_K = \phi_{L1} \phi_{K,L1} + \phi_{L2} \phi_{K,L2}$$

Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf alle kurzen PS-Außenblöcke); ($\phi_{kPS-E,kPS}$):

$$\phi_{kPS-E,kPS} = \phi_{kPS-E,kPS} \cdot \phi_{L/K(Blend)}^{-1}$$

Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Hartphase der L1 / L2 Blockcopolymerblends (bezogen auf alle kurzen PS-Außenblöcke); ($\phi_{kPS-H,kPS}$):

$$\phi_{kPS-H,kPS} = 1 - \phi_{kPS-E,kPS}$$

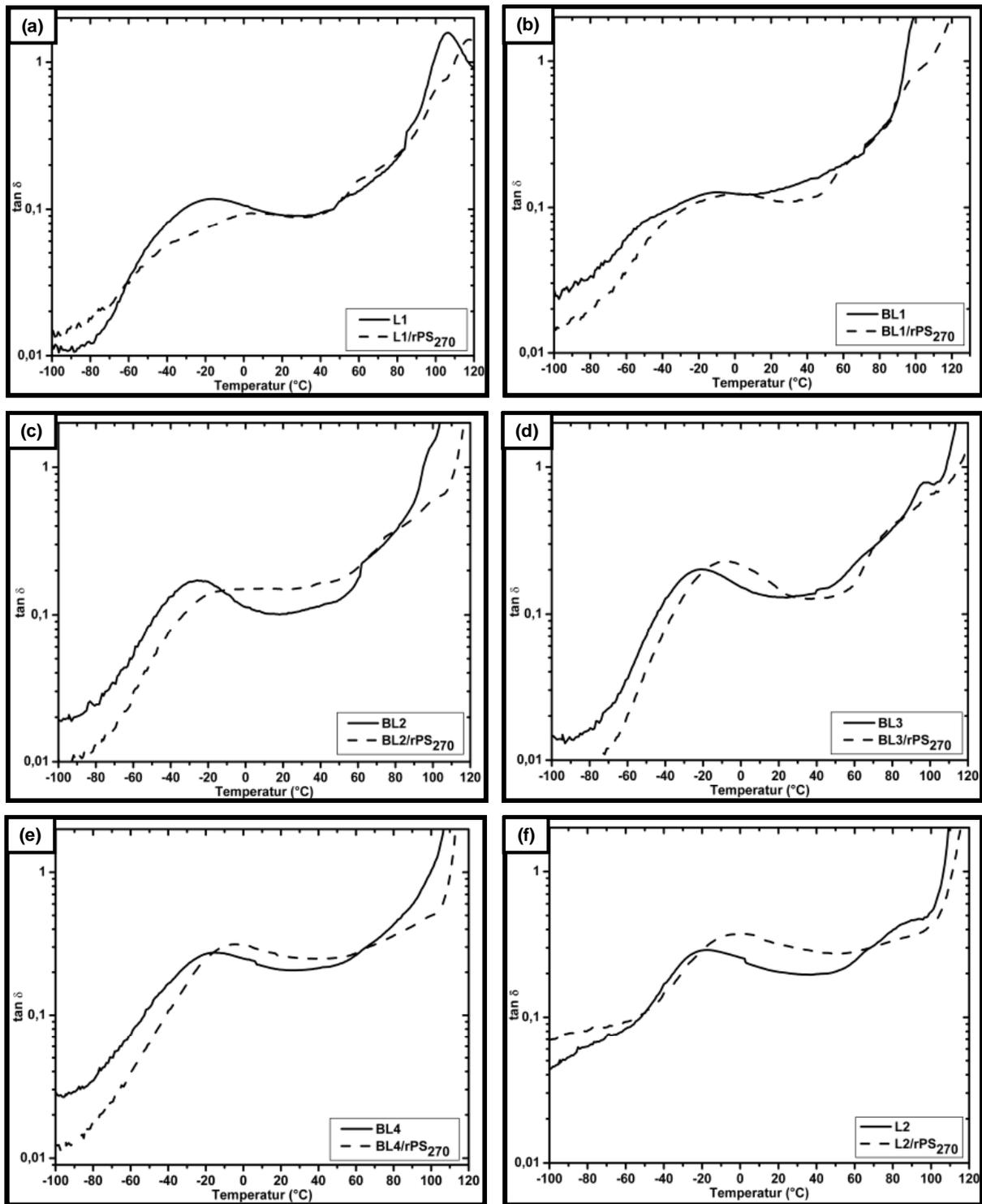


Abb. A-12: $\tan \delta$ -Kurve L1 (a), BL1 (b), BL2 (c), BL3 (d), BL4 (e) und L2 (f) sowie deren Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

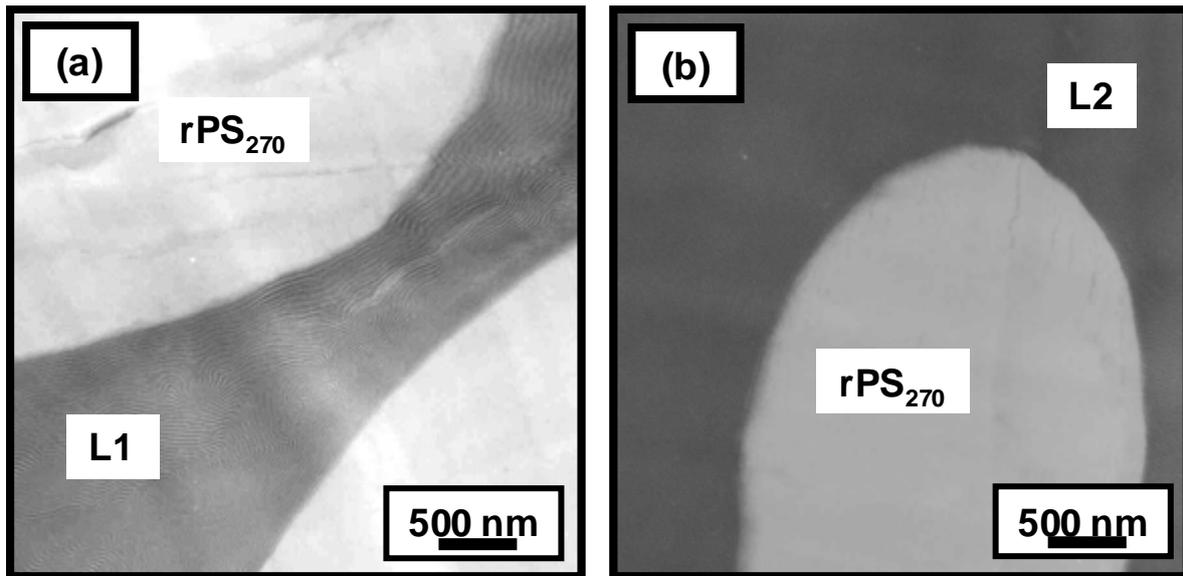


Abb. A-13: Gleichgewichtsmorphologie der L1 / rPS₂₇₀ und L2 / rPS₂₇₀ Triblockcopolymerblends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

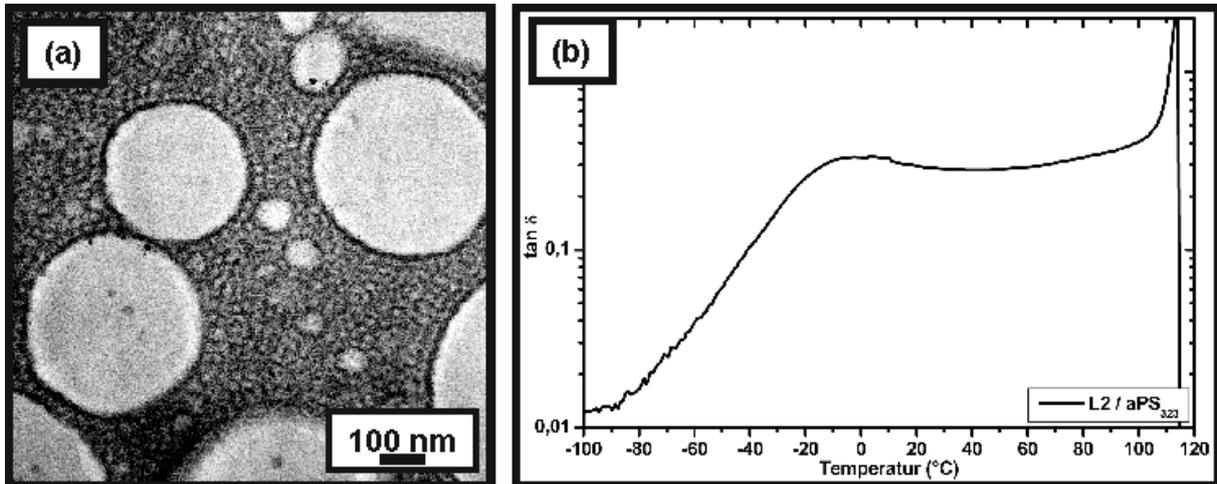
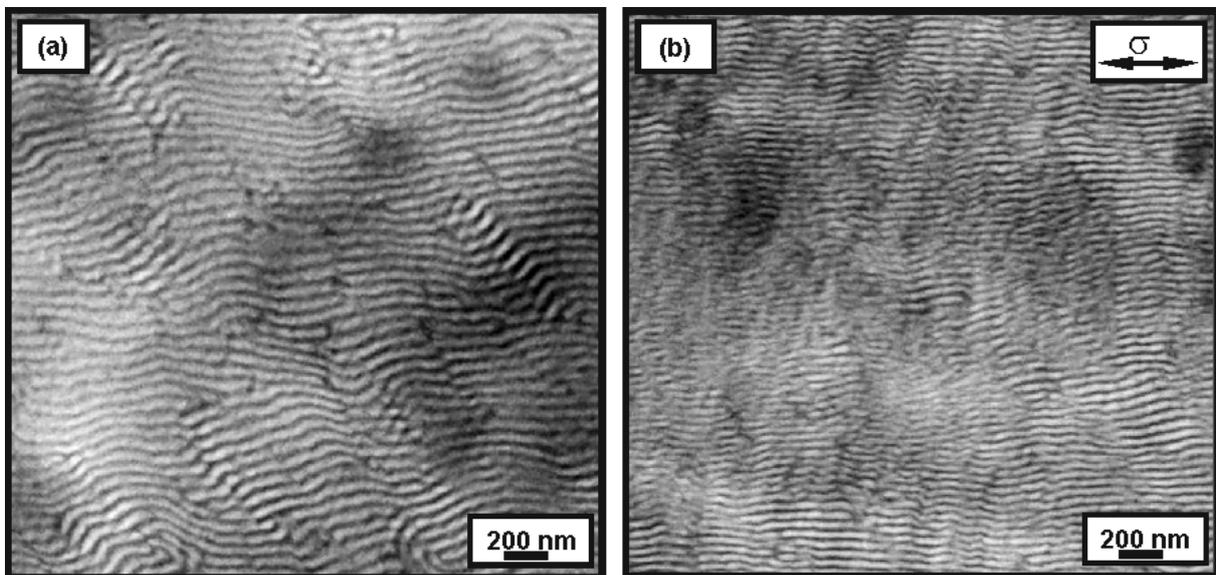
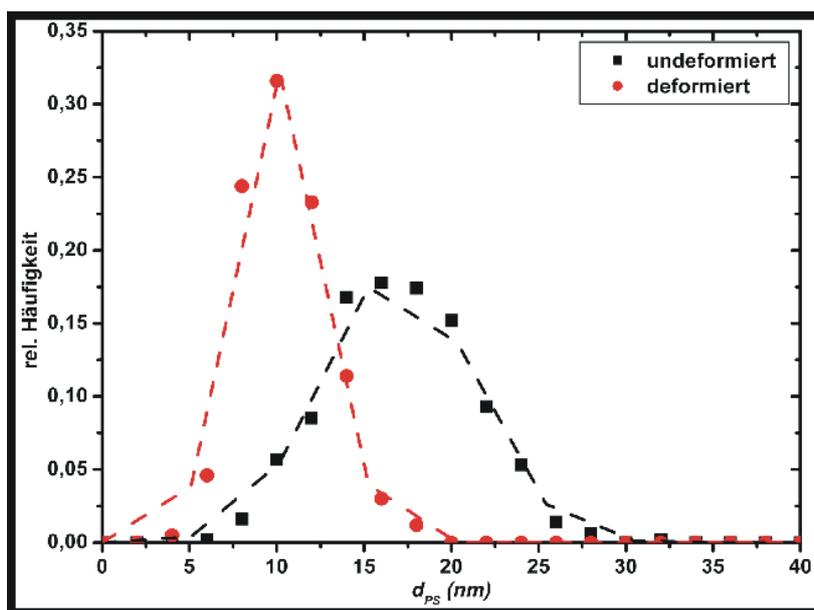


Abb. A-14: TEM Aufnahme der Morphologie (a) und die tan δ- Kurve (b) des verpressten L2 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃

A-4. Kapitel 6.3

Tab. A- 3: Charakteristische mechanische Eigenschaften der untersuchten, verpressten Polymersysteme; die mechanischen Eigenschaften wurden in Übereinstimmung mit der ISO 3167 bestimmt

Polymersystem	APS _i - Anteil (Masse-%)	E- Modul (MPa)	Streckspannung (MPa)	Bruchdehnung (%)
S1	0	415	12	387
S1 / aPS ₅₁	40	870	28	38
S1 / aPS ₁₀₀	40	496	25	140
S1 / aPS ₃₂₃	40	227	20	150
S2 / aPS ₃₂₃	40	1162	34	26
S3 / aPS ₃₂₃	40	1012	26	154

**Abb. A-15:** Morphologie (a) und deformierte Mikrostrukturen (b) des S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% aPS₅₁**Abb. A-16:** d_{PS} des undeformierten und deformierten S1 / aPS₅₁ Blends mit 20 Masse-% aPS₅₁

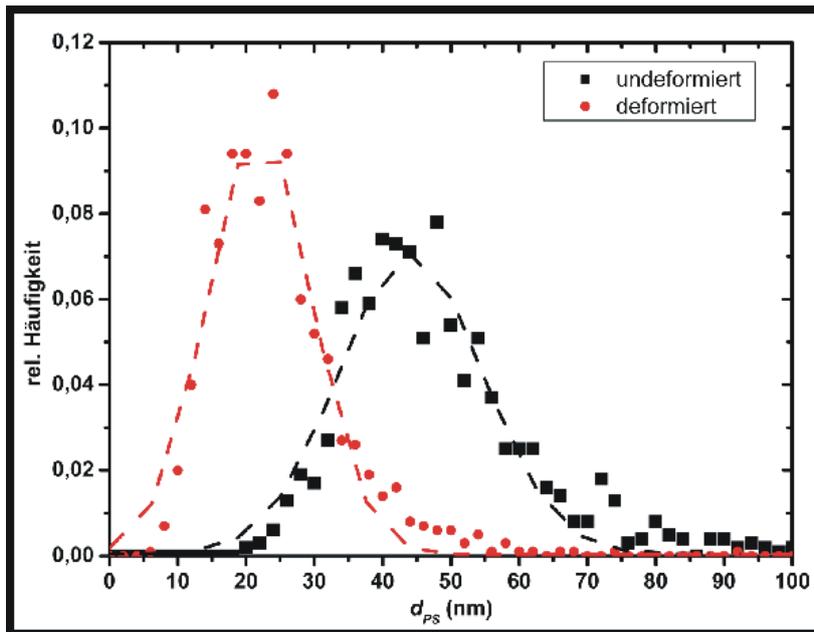


Abb. A-17: d_{PS} des undeformierten und deformierten S1 / aPS₁₀₀ Blends mit 40 Masse-% aPS₁₀₀

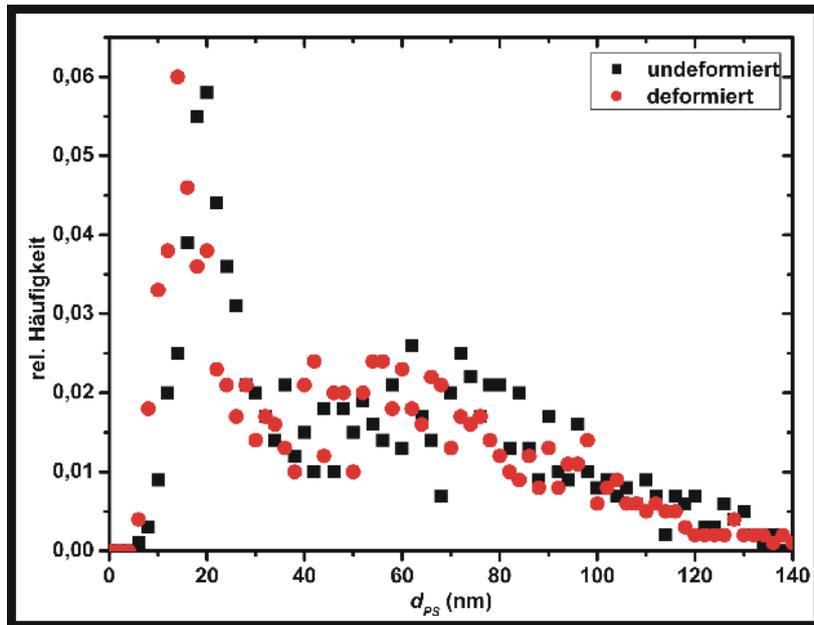


Abb. A-18: d_{PS} des undeformierten und deformierten S1 / aPS₃₂₃ Blends mit 40 Masse-% aPS₃₂₃

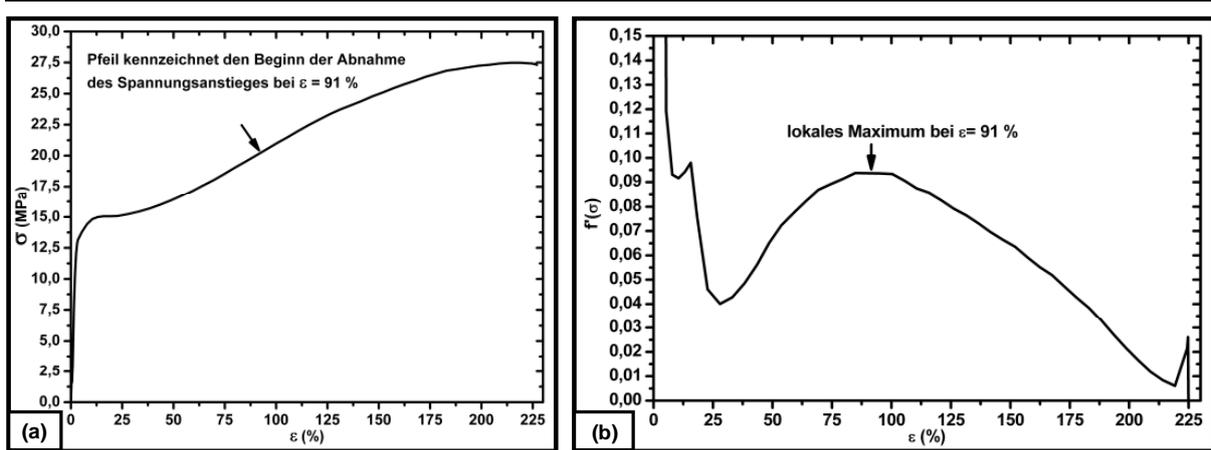


Abb. A-19: σ - ϵ -Kurve (a) und 1. Ableitung der σ - ϵ -Kurve (b) des verpressten BL1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

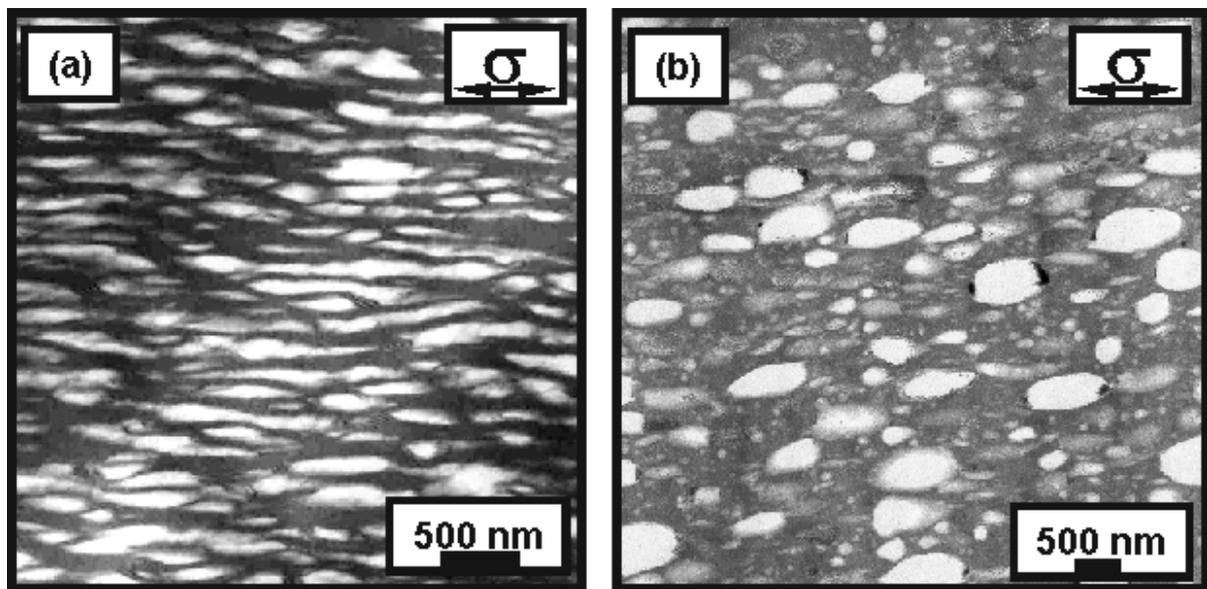


Abb. A-20: Morphologie der deformierten L1 / rPS₂₇₀ (a) und L2 / rPS₂₇₀ Blends (b) mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

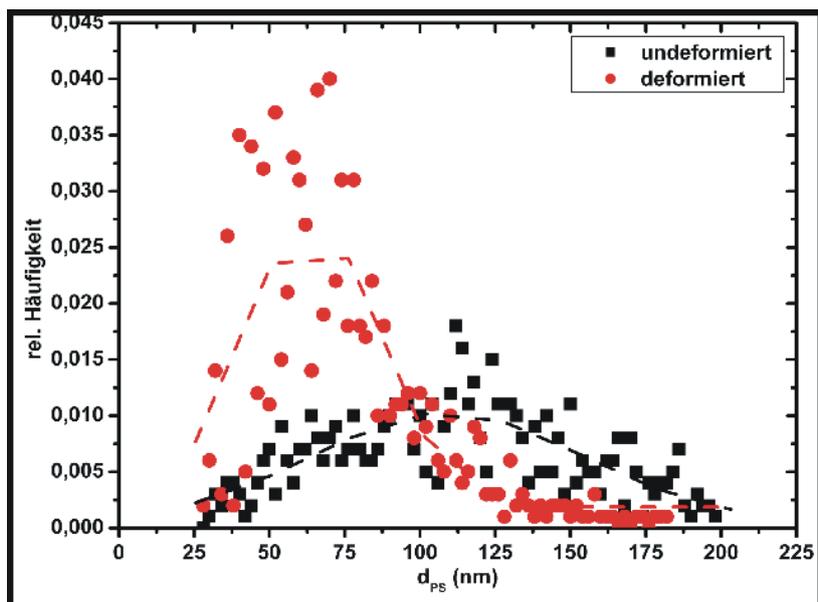


Abb. A-21: d_{PS} der undeformierten und deformierten Inklusionen des L1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

Tab. A- 4: Kennwerte und Berechnungsvorschriften zur Bestimmung von σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$, $\tau_{r\phi}$, σ_1 , σ_2 , σ_3 und σ_V für die PS Inklusionen und die Blockcopolymermatrix der L1 / L2 Blends mit 40 Masse-% der Blockcopolymerkomponente

σ_{rr} , $\sigma_{\phi\phi}$, $\tau_{r\phi}$. [=555 - Mal 1991 Deformation of Elast...=]

$$\beta = \frac{G_I}{G_M}; \text{ M ... Inklusion; M ... Matrix}$$

$$\alpha_i = (1 + \nu_i)^{-1}; \text{ i= M, I (gilt für Ebenen Spannungszustand)}$$

für Matrix:

$$\sigma_{rr}^M = \frac{\sigma_0}{2} \left\{ 1 + \frac{1 + 2\alpha_M\beta - 2\alpha_I - \beta}{2\alpha_I + \beta - 1} \left(\frac{a}{r}\right)^2 + \left[1 - \frac{4(1-\beta)}{1-\beta + 4\alpha_M\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^2 + \frac{3(1-\beta)}{1-\beta + 4\alpha_M\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^4 \right] \cos 2\theta \right\}$$

$$\sigma_{\phi\phi}^M = \frac{\sigma_0}{2} \left\{ 1 - \frac{1 + 2\alpha_M\beta - 2\alpha_I - \beta}{2\alpha_I + \beta - 1} \left(\frac{a}{r}\right)^2 - \left[1 + \frac{3(1-\beta)}{1-\beta + 4\alpha_M\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^4 \right] \cos 2\theta \right\}$$

$$\tau_{r\phi}^M = -\frac{\sigma_0}{2} \left\{ 1 + \frac{2(1-\beta)}{1-\beta + 4\alpha_M\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^2 - \left[\frac{3(1-\beta)}{1-\beta + 4\alpha_M\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^4 \right] \sin 2\theta \right\}$$

a .. Radius der Inklusion

für Inklusion:

$$\sigma_{rr}^I = \sigma_0 \alpha_M \beta \left(\frac{1}{2\alpha_I + \beta - 1} + \left[\frac{2 \cos 2\phi}{1 - \beta + 4\alpha_M\beta} \right] \right)$$

$$\sigma_{\phi\phi}^I = \sigma_0 \alpha_M \beta \left(\frac{1}{2\alpha_I + \beta - 1} - \left[\frac{2 \cos 2\phi}{1 - \beta + 4\alpha_M\beta} \right] \right)$$

$$\tau_{r\phi}^I = -\frac{2\sigma_0 \alpha_M \beta \sin 2\phi}{1 - \beta + 4\alpha_M\beta}$$

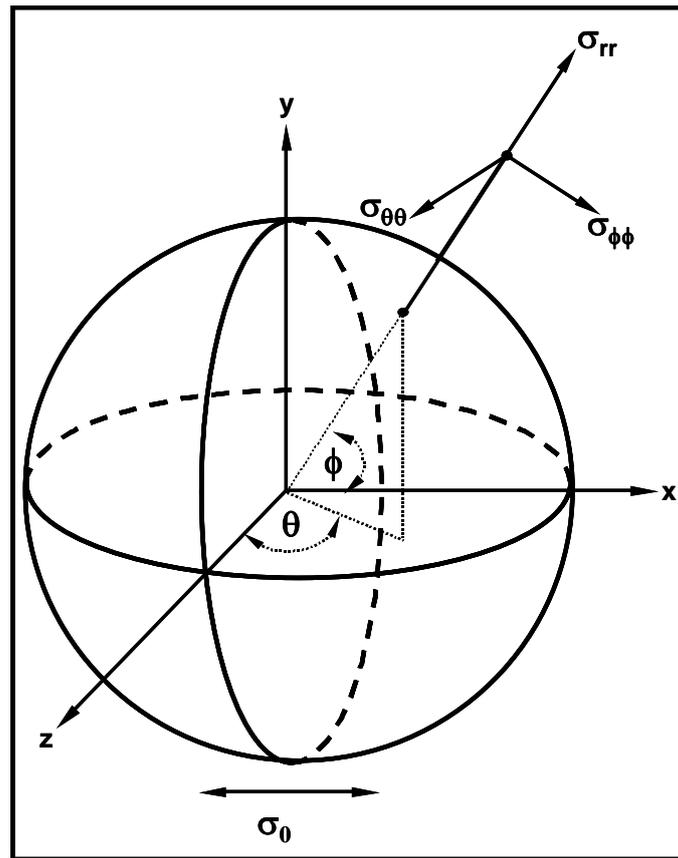


Abb. A-22: Schematische Darstellung einer sphärischen Inklusion mit kartesischem Koordinatensystem und Kugelkoordinaten sowie den Komponenten des Spannungsfeldes bei einer äußeren Spannung σ_0

A-5. Kapitel 7

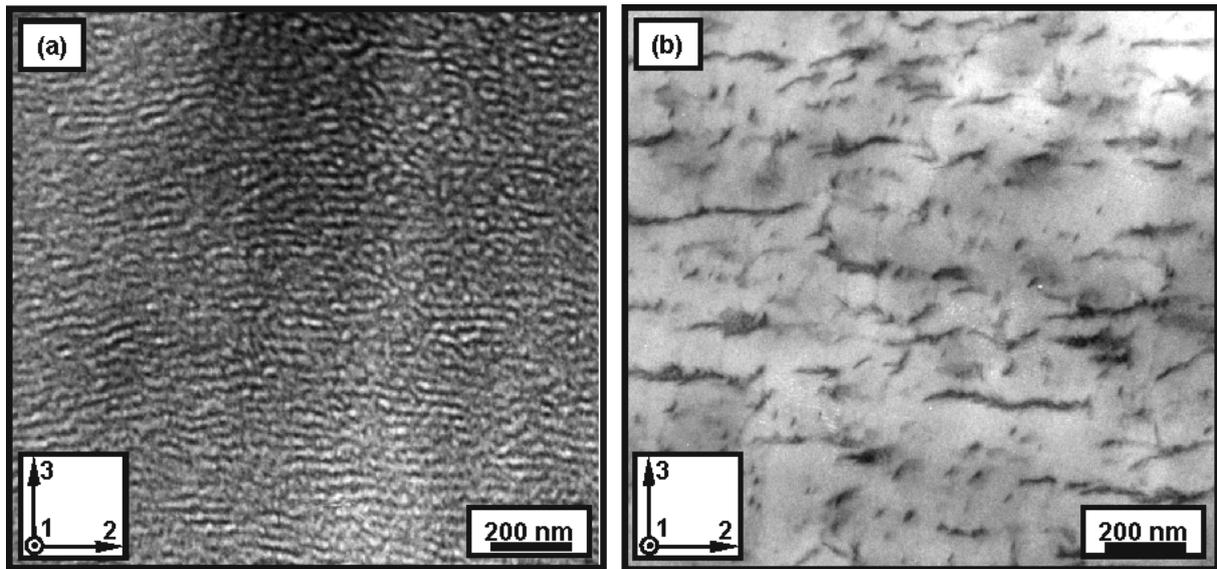


Abb. A-23: Morphologie des spritzgegossenen Sternblockcopolymer S1 (a) und S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 80 Masse-% rPS₂₇₀ (b)

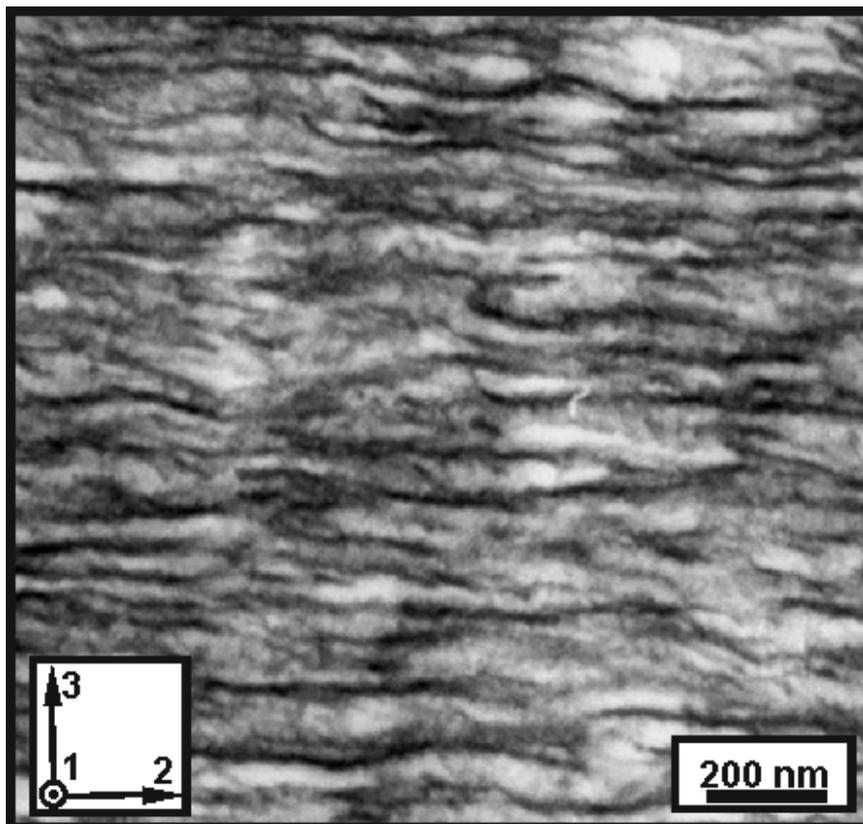


Abb. A-24: Morphologie des spritzgegossenen S1 / rPS₂₇₀ Blends mit 40 Masse-% rPS₂₇₀

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

HML	hexagonal modulated lamellae
HPL	hexagonal perforated lamellae
hPS	Homopolystyrol
ISR	intermediate segregation regime
LCST	lower critical solution temperature (untere Entmischungstemperatur)
OBDD	ordered bicontinuous double diamond structure
ODT	order-disorder transition
OOT	order-order transition
PB	Polybutadien
PMMA	Polymethylmethacrylat
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-sz	schlagzähes Polyvinylchlorid
SAN	Styrol-Acrylnitril
SSL	strong segregation limit
UCST	upper critical solution temperature (oberere Entmischungstemperatur)
WSL	weak segregation limit

Formelzeichen

a	[nm]	Statistische Kuhnlänge
d_{PS}	[nm]	Dicke der PS-Phase
\bar{d}_{PS}	[nm]	mittlere Dicke der PS-Phase
$d_{PS, max}$	[nm]	maximale Dicke der PS-Phase
$d_{PS, min}$	[nm]	minimale Dicke der PS-Phase
d_{el}	[nm]	Dicke der Elastphase

\bar{d}_{el}	[nm]	mittlere Dicke der Elastphase
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
G	[MPa]	Schermodul
ΔG_m	kJ	freie Gibb'sche Mischungsenthalpie
ΔH_m	kJ	Mischungsenthalpie
k	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmann-Konstante
l_p	[nm]	Langperiode
\bar{l}_p	[nm]	Mittlere Langperiode
M_e	$[kg \cdot mol^{-1}]$	Verschlaufungsmolekulargewicht
M_n	$[kg \cdot mol^{-1}]$	Zahlenmittel der mittleren Molmasse
$M_{n, lPS}$	$[kg \cdot mol^{-1}]$	Zahlenmittel der mittleren Molmasse des längeren PS-Blockes bei einem asymmetrischen Blockcopolymer
M_w	$[kg \cdot mol^{-1}]$	Gewichtsmittel der mittleren Molmasse
M_w / M_n	[-]	Molmassenverteilung
N_i	[-]	Polymerisationsgrad des Polymeres i
r	[nm]	Fadenendabstand
r	[-]	Molmassenverhältnis zwischen den Molmassen der selben Blöcken in einem $(AB)_\alpha / (AB)_\beta$ Blockcopolymerblend
r_A	[-]	Molmassenverhältnis zwischen den Molmassen eines Homopolymers und des korrespondierenden Blockes eines symmetrischen Blockcopolymers
$r_{A,k}$	[-]	Molmassenverhältnis zwischen der Molmasse eines Homopolymers und der Molmasse der kurzen Blöcke der korrespondierenden Segmente eines asymmetrischen Sternblockcopolymers
$r_{A,l}$	[-]	Molmassenverhältnis zwischen der Molmasse eines Homopolymers und der Molmasse des langen Blocks der korrespondierenden Blöcke eines asymmetrischen Sternblockcopolymers

r_{PS}	[-]	Molmassenverhältnis zwischen den Molmassen der langen und kurzen PS-Außenblöcke eines asymmetrischen PS-PB Sternblockcopolymers; entspricht r
R_g	[nm]	Gyrationsradius
ΔS_m		Mischungsentropie
T_{ODT}	[°C]	temperature of order-disorder transition
T_{OOT}	[°C]	temperature of order-order transition
T_g	[°C]	Glastemperatur
$T_{g,E}$	[°C]	Glastemperatur der Elastphase eines Blockcopolymers
$T_{g,E-th}$	[°C]	Theoretische Glastemperatur der nur aus dem statistischen PS-co-PB Segment gebildeten Elastphase
$T_{g,PS}$	[°C]	Glastemperatur der Polystyrolphase eines Blockcopolymers
$T_{g,H}$	[°C]	Glastemperatur der Hartphase eines Blockcopolymers
v_t	mm/min	Traversengeschwindigkeit
$(\chi N)_C$	[-]	Kritischer Wert von χN , der den Übergang von einer homogenen Schmelze zu einer heterogenen Schmelze mit mikrophasen-separierten Strukturen kennzeichnet

Griechische Buchstaben

χ_{pl}	[%]	Anteil der plastischen Dehnung an der Gesamtdehnung (ε)
δ	[°]	Phasenverschiebung
$\tan \delta$	[-]	Verlustwinkel
ε	[%]	Dehnung
ε_B	[%]	Dehnung bei Zugfestigkeit
ε_{ER}	[%]	Dehnung bei der im σ - ε -Diagramm eine „Minderung des Spannungsanstieges auftritt
$\varepsilon_{F,PS}$	[%]	Dehnung bei der im σ_W - ε -Diagramm die Fließspannung des Polystyrols erreicht wird
ε_R	[%]	Dehnung bei Reißfestigkeit (Bruchdehnung)
ε_S	[%]	Dehnung bei Streckgrenze

ϕ_E	[Masse-%]	Massenanteil der Elastphase im Blockcopolymer bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke
$\phi_{E,Blend}$	[Masse-%]	Massenanteil der Elastphase im Blockcopolymerblend bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke der Copolymere
$\phi_{E,DMTA}$	[Masse-%]	Realer Massenanteil der Elastphase im Blockcopolymer bestimmt mittels DMTA-Untersuchungen
ϕ_H	[Masse-%]	Massenanteil der Hartphase im Blockcopolymer (Hartphasenanteil) bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke
$\phi_{H,Blend}$	[Masse-%]	Massenanteil der Elastphase im Blockcopolymerblend bestimmt aus dem M_n der unterschiedlichen Blöcke der Copolymere
$\phi_{H,DMTA}$	[Masse-%]	Realer Massenanteil der Hartphase im Blockcopolymer bestimmt mittels DMTA-Untersuchungen
ϕ_i	[Vol.-%]	Volumenanteil einer Komponente einer Polymermischung
ϕ_K	[%]	Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in den Blockcopolymeren L1, L2 und deren Blends (bezogen auf alle PS-Außenblöcke)
ϕ_{kPS-E}	[%]	Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der Blockcopolymere L1, L2 und deren Blends (bezogen auf die Weichphase)
$\phi_{kPS-E,PS}$	[%]	Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der Blockcopolymere L1, L2 und deren Blends (bezogen auf alle PS-Außenblöcke)
$\phi_{kPS-E,kPS}$	[%]	Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Elastphase der Blockcopolymere L1, L2 und deren Blends (bezogen auf alle kurzen PS-Außenblöcke)
$\phi_{kPS-H,kPS}$	[%]	Prozentualer Anteil der kurzen PS-Außenblöcke in der Hartphase der Blockcopolymere L1, L2 und deren Blends (bezogen auf alle kurzen PS-Außenblöcke)
ϕ_{PS}	[Masse-%]	Massenanteil des Polystyrols im Blockcopolymer
$\phi_{PS,PS-co-PB}$	[Masse-%]	Massenanteil des Polystyrols im einem statistischen Blockcopolymersegment

$\phi_{PS-co-PB}$	[%]	Prozentualer Anteil des statistischen PS-co-PB Mittelblocks in der Elastphase der Blockcopolymeren L1, L2 und deren Blends (bezogen auf die Elastphase)
ϕ_{PS-H}	[%]	Prozentualer Anteil der PS Außenblöcke in der Hartphase der Blockcopolymeren L1, L2 und deren Blends (bezogen auf alle PS-Außenblöcke)
λ	[-]	Verlängerung eines Verschlaufungsnetzwerkes
λ_{max}	[-]	Maximale Verlängerung eines Verschlaufungsnetzwerkes
ϕ_X	[Masse-%]	Massenanteil der Komponente X im Blend
$\dot{\gamma}_{app}$	[s ⁻¹]	scheinbare Schergeschwindigkeit
ν	[-]	Querkontraktionszahl (Poisson-Verhältnis)
σ	[MPa]	Technologische Zugspannung
σ_C	[MPa]	Crazespannung
σ_B	[MPa]	Zugfestigkeit
σ_F	[MPa]	Fließspannung
$\sigma_{F, PS}$	[MPa]	Fließspannung des Polystyrols
σ_{rr}	[MPa]	Normalspannung
σ_R	[MPa]	Reißfestigkeit (Bruchspannung)
σ_S	[MPa]	Spannung an der Streckgrenze
σ_V	[MPa]	Vergleichsspannung (Mises Kriterium)
σ_W	[MPa]	Wahre Zugspannung
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	[MPa]	Hauptnormalspannungen
σ_0	[MPa]	Uniaxiale äußere Zugspannung
$\sigma_{\phi\phi}$	[MPa]	Normalspannung
$\sigma_{\theta\theta}$	[MPa]	Normalspannung
$\tau_{r\phi}$	[MPa]	Scherspannung

Publikationen und Tagungsbeiträge

Veröffentlichungen

Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Henning, S.; Goerlitz, S.; Huy, T. A.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Lach, R.; Geiger, K.; Knoll, K.; Double Yielding in a Styrene / Butadiene Star Block Copolymer; *Macromol. Rapid Commun.*; 2004; 25; 653 – 658

Adhikari, R.; Huy, T. A.; Buschnakowski, M.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Asymmetric PS-block-(PS-co-PB)-block-PS Block Copolymers: Morphology Formation and Deformation Behaviour; *New J. Phys.*; 6 (8); 2004; 28

Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Baltá Calleja, F.J.; Knoll, K.; Asymmetric PS-block-(PS-co-PB)-block-PS Block Copolymers: Morphology and Deformation Behaviour of Star Block Copolymers / PS Blends; *Polym. Adv. Technol.*; 16; 2005; 175 – 182

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Illisch, S.; Seydewitz, V.; Godehardt, R.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Schade, C.; Influence of Phase Separation Behaviour on Toughness of Compression Moulded SBS Star Block Copolymer / Polystyrene Blends; *Macromol. Symp.*; 233; 2006; 66 – 77

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Influence of Extrusion Process on Morphology and Micromechanical Behaviour of SBS Star Block Copolymer/Homopolystyrene Blends; *J. Appl. Polym. Sci.*; 106 (3); 2007; 1939 – 949

Handge, U. A.; Buschnakowski, M.; Michler, G. H.; Deformation and Alignment of Lamellae in Melt Extension of Blends of a Styrene-Butadiene Block Copolymer with Polystyrene; eingereicht bei *J. Appl. Polym. Sci.*; 2008

Vorträge

Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Godehardt, R.; Henning, S.; Huy, T. A.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Block Copolymers: Tailoring Mechanical Properties by Designing Molecules, 11. Problemseminar: Morphologie und Eigenschaften von Polymerblends; 26. – 27. März 2003; Merseburg; Deutschland

Huy, T. A.; Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Michler, G. H.; Correlation Between Molecular Architecture, Morphology and Mechanical Properties of SBS Block Copolymers Containing the Same Composition; 11. Problemseminar: Morphologie und Eigenschaften von Polymerblends; 26. – 27. März 2003; Merseburg; Deutschland

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Godehardt, G.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Nanostructures of Compression Moulded SB Star Block / Homopolystyrene Blends; 11. Internationale Konferenz “Polymerwerkstoffe” P’2004; 29. September – 01. Oktober 2004, Halle / S.; Deutschland

Poster

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; T.A. Huy, Knoll, K.; Deformation of Nanostructured SB Star Block Copolymer / Homopolystyrene – Blends; 9. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen; 25. – 27. Juni 2003; Merseburg, Deutschland

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Structure-Property Correlations in Styrene / Butadiene Star Block Copolymer / Polystyrene Blends; 7th Intern. Symposium on Polymers for Advanced Technologies; 21. – 24. September 2003; Florida; USA

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; T.A. Huy, Knoll, K.; Mechanical Behaviour of Styrene – Butadiene Star Block Copolymer / Homopolystyrene Blends; 11. Internationale Konferenz “Polymerwerkstoffe” P’2004; 29. September – 01. Oktober 2004, Halle / S.; Deutschland

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Godehardt, R.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Influence of Phase Separation Behaviour on Toughness of Compression Moulded SB Star Block Copolymer / Polystyrene Blends; 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers; 09. – 12. May 2005; Brügge; Belgien

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Ilisch, S.; Seydewitz, V.; Godehardt, R.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Influence of Phase Separation Behaviour on Toughness of SBS Block Copolymer - Polystyrene Blends; 10th Symposium Deformation Mechanisms in Micro- and Nanostructured Polymers; 19. – 20. May 2005; Halle / S.; Deutschland

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Godehardt, R.; Lebek, W.; Michler, G. H.; Knoll, K.; Nanostructure Evolution and Mechanical Behaviour of SBS Block Copolymer / Homopolystyrene Blends; 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society – PPS-21; 19. – 21. June 2005; Leipzig; Deutschland

Buschnakowski, M.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; Deformation Behaviour of SBS Block Copolymer / Polystyrene Blends with Hard Inclusions; 12. Internationale Tagung “Polymerwerkstoffe 2006”; 27. – 29. September 2006; Halle / S.; Deutschland

Seydewitz, V.; Buschnakowski, V.; Syrowatka, F.; Schmutzler, K.; Michler, G. H.; Special Electron Microscopical Investigations of Morphological Details of UHMW- PE Powder; 12. Internationale Tagung “Polymerwerkstoffe 2006”; 27. – 29. September 2006; Halle / S.; Deutschland

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Buschnakowski, Matthias
Kastanienweg 4
04668 Grimma
geb. 03.05.1975; in Leipzig
verheiratet

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung / Studium:

1981 – 1991: Egon-Schulz-Oberschule / Grimma
1991 – 1994: Berufliches Gymnasium (Technische Richtung) / Grimma
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

1994 - 1995

Hochschulstudium:

1995 – 2001: Studium der Werkstoffwissenschaft an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg

Studienschwerpunkt: Kunststofftechnik

Diplomarbeit: Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zu Morphologiebildung und Deformationsverhalten von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren unterschiedlicher Architektur (Prädikat: sehr gut)

Abschluss: Diplom – Ingenieur (Prädikat: gut)

Auszeichnung:

Förderung der Promotion durch ein Graduiertenstipendium des Landes Sachsen-Anhalt von April 2002 bis Dezember 2004

Beruflicher Werdegang:

11.2001 – 04.2007:

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Allgemeine Werkstoffwissenschaften des Institutes Werkstoffwissenschaft, Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, (seit September 2006 FB Physik)

seit 07.2007:

Dichtungstechnik G. Bruss GmbH & CO. KG, Hoisdorf

Danksagung

Die Anfertigung der vorliegenden Dissertation wäre ohne die Unterstützung von vielen Personen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken möchte.

Herrn Professor Michler danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung einer Dissertation mit einer sehr interessanten Thematik. Zudem danke ich ihm für seine stete Unterstützung. Ein besonderer Dank geht an Dr. Adhikari für die vielen Diskussionen, hilfreichen Hinweise und freundschaftlichen Ratschläge. Herrn Seydewitz danke ich für die sehr gute, kollegiale Zusammenarbeit bei der gemeinsamen wissenschaftlichen Arbeit sowie für die zahlreichen interessanten Stunden an den unterschiedlichsten Elektronenmikroskopen. Für die umfangreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen von zahlreichen Probensystemen möchte ich mich bei Frau Goerlitz und Frau Becker bedanken. An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Professor Gösele vom MPI für Mikrostrukturphysik (Halle) für die Nutzung des Transmissionselektronenmikroskops JEM 4010 für zahlreiche, elektronenmikroskopische Untersuchungen danken.

Den Herren Dr. Knoll und Dr. Steininger (beide BASF Aktiengesellschaft) danke ich für die zur Bereitstellung des überwiegenden Teils der verwendeten Polymermaterialien. Für die Extrusion ausgewählter Blendsysteme bedanke ich mich bei Herrn Dr. Geiger und Herrn Dannunigrad (beide damals Universität Stuttgart). Des Weiteren bedanke ich mich für die Ermöglichung der Herstellung von Polymerblends und der Charakterisierung des Phasenseparationsverhalten der Blockcopolymermaterialien sowie deren mechanischen Verhaltens bei Herrn Prof. Radusch und Herrn Prof. Grellmann. Dieser Dank ist ebenso an Herrn Dr. Fiedler, Frau Dr. Ilisch und Herrn Dr. Bierögel gerichtet. Weiterhin möchte ich Frau Kittel und Frau Schwarz für ihre Unterstützung bei den unzähligen Zugversuchen und den DMTA- Messungen danken. Für seine Diskussionsbereitschaft sowie für die Realisierung der Querkontraktionszahlbestimmung gilt ein besonderer Dank Herrn Dr. Lach.

Am Ende möchte ich meiner Familie für ihre Hilfe und umfangreiche Unterstützung in den vergangenen Jahren danken und dafür, dass sie mir stets in für mich persönlich schwierigen Zeiten nicht nur moralisch zur Seite standen. Dieser Dank gilt auch René Handke, Dr. Jens Stange und Dr. Peter Schmiech, welcher leider viel zu früh gestorben ist.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Matthias Buschnakowski, an Eides statt, dass ich für die vorliegende Dissertation nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in den Zitaten und der Danksagung genannt und gewürdigt habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation weder bei einer anderen Fakultät eingereicht, noch mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um die Promotion beworben habe.